

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE
Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
ECOLE DOCTORALE 352
UFR Sciences

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Physique et Sciences de la Matière
Spécialité : Matière condensée et Nanosciences

Alexandre DECRETON

Contribution expérimentale à l'étude thermodynamique des
systèmes Ag-Zr et Ag-Cd-In

Thèse déposée en vue de la soutenance le 17/03/2016 devant le jury composé de :

M. Olivier DEZELLUS	Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteur
M. Nicolas DAVID	Université de Lorraine	Rapporteur
M. Jean-Marc JOUBERT	Université Paris-Est Créteil	Examineur
M. Marc LOMELLO	Université Savoie Mont Blanc	Examineur
M. Marc BARRACHIN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire	Encadrant
M. Jacques ROGEZ	Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
Mme Evelyne FISCHER	Université Grenoble Alpes	Invitée
Mme Caroline ANTION	Université Savoie Mont Blanc	Invitée
M. Pierre BENIGNI	Aix-Marseille Université	Invité

Remerciements

Cette page qui figure en premier dans le manuscrit, mais que j'ai écrite en dernier, permet de se remémorer ces trois années passées avec celles et ceux qui m'ont soutenu, aidé et fait avancer.

Je remercie tout d'abord grandement mon directeur de thèse, **Jacques Rogez**, pour toute son aide. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il m'a toujours laissé une part d'autonomie sur les problèmes que je voulais traiter.

Merci également à **Marc Barrachin**, qui est le co-directeur de cette thèse, pour avoir porté ce projet en amont, pour sa gentillesse, sa présence et sa disponibilité au cours des trois ans, et pour m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences. Merci à lui de m'avoir poussé à travailler plus vite et plus efficacement !

Merci à l'**Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire** en général pour son soutien logistique et financier et au **Laboratoire d'Etude du corium et du Transfert des Radioéléments** en particulier (**Didier Vola** puis **Joëlle Fleurot**), à l'équipe **Matériaux pour l'Energie Nucléaire (Philippe Maugis)** de l'**Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence** et à l'équipe **Matériaux Fonctionnels (Marc Lomello-Tafin)** du laboratoire **SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique** où les recherches expérimentales ont été réalisées.

Merci à l'**Ecole Doctorale Physique et Sciences de la Matière**.

J'exprime aussi ma gratitude à **Pierre Benigni, Georges Mikaelian, Marc Lomello-Tafin, Caroline Antion, Amin Janghorban, Evelyne Fischer, Sylvie Chatain** pour leurs contributions variées qui ont permis l'aboutissement de cette thèse.

Merci pour tous les bons moments, certains inoubliables, aux doctorants, post-doc et permanents avec qui j'ai travaillé dans les différents laboratoires : **Laura, Faoulat, Julien, Loïc, François, Roland, Roland, Sara, Tam, Marion, Nikolas, Kasi, Dmytro, Myriam, Philippe, Marc, Jean-Marc et Amine**.

Je remercie pour avoir accepté d'examiner ce travail, les rapporteurs et membres du jury : **Olivier Dezellus, Nicolas David et Jean-Marc Joubert**.

Enfin, j'adresse mes derniers remerciements à mes parents et à mes amis : **Perrine, Jonathan, Mathieu, Ewa, Pafounet et Ophélie**. Je vous dois beaucoup.

Je tourne à présent une page et j'en ouvre une autre, vivement la suite !

Table des matières

Introduction	7
Chapitre 1 : Contexte de l'étude	11
1.1. Les crayons absorbants dans un réacteur à eau sous pression en conditions nominales	11
1.1.1. Description des éléments absorbants	11
1.1.2. Description des matériaux absorbants	12
1.2. Les crayons absorbants dans un réacteur à eau sous pression en conditions accidentelles	15
1.2.1. Phénoménologie d'un accident grave	15
1.2.2. Dégradation du crayon de contrôle en conditions accidentelles	17
1.2.3. Conséquences de la dégradation du crayon de contrôle	19
1.3. Choix et motivations de l'étude	20
Chapitre 2 : Analyse bibliographique	21
2.1. Système Ag-Zr	21
2.1.1. Phases solides	23
2.1.2. Transformations invariantes	26
2.1.3. Liquidus	33
2.1.4. Propriétés thermodynamiques	34
2.1.5. Conclusion	38
2.2. Système Ag-Cd-In	39
2.2.1. Solution solide riche en argent	41
2.2.2. Solution solide hexagonale compacte	42
2.2.3. Modélisations thermodynamiques	47
2.2.4. Conclusion	49
Chapitre 3. Description des méthodes mises en œuvre	51
3.1. Choix des matériaux de creusets	51
3.2. Préparation des alliages	54
3.2.1. Fusion à arc électrique	55
3.2.2. Traitements thermiques	56
3.3. Caractérisation des alliages	61
3.3.1. Microscopie électronique à balayage et EDS	61
3.3.2. Analyse chimique des échantillons Ag-Zr	62
3.4. Calorimétrie de dissolution	63
3.4.1. Principe	63
3.4.2. Choix du couple solvant-température	64
3.4.3. Description des calorimètres et modes opératoires	65
3.4.3.1. Calorimètre haute température	65
3.4.3.2. Calorimètre Calsol	67
3.5. Analyse thermique différentielle	69

3.5.1. Principe	69
3.5.2. Description du dispositif expérimental.....	69
3.5.3. Mesure des températures de transition et incertitudes	69
Chapitre 4 : Système Ag-Zr	73
4.1. Mesures calorimétriques	73
4.1.1. Calorimétrie de dissolution en bain d'aluminium	75
4.1.2. Discussion des résultats	81
4.1.3. Modèle de dissolution du zirconium dans l'aluminium liquide	91
4.1.4. Calorimétrie de dissolution en bain acide à 25°C	106
4.2. Données diagrammatiques	120
4.2.1. Choix du protocole expérimental en analyse thermique.....	121
4.2.2. Transformation eutectique $Ag + AgZr \leftrightarrow L$ et liquidus dans le domaine de composition $x_{Zr} < 50$ at. %.....	139
4.2.3. Transformation eutectique $AgZr + AgZr_2 \leftrightarrow L$ et liquidus dans le domaine de composition 50 at. % $< x_{Zr} < 67$ at. %	145
4.2.4. Lignes d'équilibre dans le domaine de composition 67 at. % $< x_{Zr}$	150
4.3. Conclusion.....	158
Chapitre 5. Système Ag-Cd-In	163
5.1. Enthalpie de mélange dans le liquide	163
5.2. Conodes dans le domaine de phases (ζ (hcp) + liquide).....	169
5.3. Equilibres ζ (hcp) + liquide / liquide en fonction de la température	177
5.4. Modélisation et discussion.....	181
5.5. Conclusions et perspectives.....	192
Conclusion.....	195
Références bibliographiques	199
Index des figures	209
Index des tableaux.....	215
Annexes.....	217
A.1. Liste des différents échantillons élaborés au cours de ce travail	217
A.2. Tableaux de résultats des expériences calorimétriques de chute d'argent et de cadmium à 450°C par (Benigni 2011).....	221
A.3. Mesures de températures de liquidus dans le système Ag-Cd-In par DSC aux différentes vitesses de chauffage et de refroidissement	235

Introduction

L'accident survenu à la centrale nucléaire de Fukushima Daiichi au Japon, il y a quatre ans, a attiré l'attention sur l'impact que le relâchement de produits de fission à partir de combustibles nucléaires peut avoir en situation de réacteur gravement endommagé. Trois accidents importants ont eu lieu dans l'histoire de l'industrie nucléaire civile. Le premier s'est produit à Three Mile Island aux Etats-Unis en 1979 dans un réacteur à eau sous pression. En l'espèce, la perte du refroidissement du cœur a conduit à une augmentation des températures dans le cœur, augmentation très importante puisqu'elle a initié une dégradation des crayons combustibles en dioxyde d'uranium (UO_2) gainés en zircaloy. Bien que l'on ait estimé qu'une partie significative du cœur fût dégradée, dégradation associée à un relâchement important de produits de fission dans l'enceinte du réacteur, cet accident ne conduisit qu'à des conséquences faibles sur l'environnement puisque l'intégrité de l'enceinte du réacteur fut finalement préservée. Il n'en fut pas de même pour l'accident de Tchernobyl en 1984. Le réacteur était ici d'un type différent puisque si l'eau était toujours le caloporteur, ce réacteur utilisait le graphite comme élément modérateur pour les neutrons à la place de l'eau à Three Mile Island. Au cours d'un exercice simulant un arrêt d'urgence, le contrôle de la puissance du réacteur a été perdu, provoquant une surchauffe du combustible puis une explosion de vapeur qui a gravement endommagé le bâtiment réacteur. En outre le graphite a pris feu, accélérant la dispersion de matières radioactives dans l'atmosphère, provoquant une très large contamination de l'environnement. Cet accident nucléaire est considéré comme le plus grave jamais répertorié. Dans l'accident le plus récent qui impliquait des réacteurs à eau bouillante de Fukushima Daiichi, le refroidissement des cœurs a été perdu suite à l'inondation de la centrale, inondation qui a conduit à l'arrêt de l'alimentation électrique des pompes permettant de faire circuler l'eau dans les cœurs. L'impossibilité à évacuer la puissance résiduelle générée par la décroissance radioactive des produits de fission a conduit à une dégradation importante des crayons combustibles et à un relâchement significatif de produits de fission dans l'environnement après la détérioration des enceintes.

Lors de tels accidents, les radioéléments issus de la fission du combustible peuvent être relâchés et atteindre l'environnement si la progression de la situation accidentelle conduit à mettre en défaut les barrières de confinement successives, ce qui a été le cas dans deux des situations précédemment évoquées (à Tchernobyl et à Fukushima). L'évaluation de la sûreté de l'installation et sa conduite pendant l'accident mais aussi la gestion de la situation de crise et post-accidentelle impliquent d'être capable de prévoir

l'évolution de la quantité, de la forme chimique et de l'inventaire isotopique de l'ensemble des radioéléments susceptibles d'être rejetés dans l'environnement. Cet ensemble d'informations sur les rejets depuis l'installation vers l'environnement caractérise ce que l'on désigne généralement comme le terme source à l'environnement. Les radioéléments subissent de nombreuses transformations physico-chimiques pendant l'évolution de la séquence accidentelle et pendant leur transport depuis leur lieu d'émission (le combustible) jusqu'à l'environnement. Ces transformations dépendent des conditions de température et d'atmosphère (vapeur, hydrogène) qui règnent dans le circuit primaire et dans l'enceinte mais également du relâchement des matériaux de structure du cœur (gainage, structures internes, crayons absorbants...) et donc de l'interaction des radioéléments avec ces matériaux.

De nombreux réacteurs à eau sous pression contiennent comme matériau absorbant un alliage d'argent, d'indium et de cadmium. Cet alliage gainé en acier inoxydable est appelé crayon absorbant. Durant une séquence accidentelle, la puissance résiduelle qui n'est plus évacuée par le fluide caloporteur (en l'occurrence l'eau) induit une augmentation de la température des matériaux absorbants jusqu'à leur température de fusion. La fusion complète de l'alliage Ag-In-Cd se produit à 820°C. Pour la rupture effective du crayon absorbant, différents essais ont montré qu'il était nécessaire d'atteindre des températures supérieures à 920°C.

Lorsque le crayon absorbant est rompu, les gaz issus de la dégradation de celui-ci sont alors transportés dans le circuit primaire du réacteur, où ils peuvent interagir avec les produits de fission vaporisés depuis le combustible. La connaissance de la nature de ces gaz et de leur quantité est importante pour les études qui sont actuellement conduites dans le domaine des accidents graves, et ce pour plusieurs raisons. En premier lieu, l'argent et l'indium sont parmi les plus importants en termes de masse pour ce qui concerne les aérosols dans le circuit primaire. En second lieu, ils sont très réactifs avec l'iode qui est un contributeur majeur au terme source à l'environnement, au moins à court terme (quelques jours). Enfin la cinétique de relâchement et la composition des gaz sont de la première importance pour évaluer la fraction d'iode gazeux dans l'enceinte.

Les matériaux absorbants lors de leur dégradation peuvent aussi avoir des conséquences sur celle des assemblages combustibles. Il a été observé lors d'expériences simulant la dégradation d'un cœur de réacteur nucléaire que les matériaux absorbants présents interagissaient avec le gainage en zircaloy des crayons combustibles, et ce, à des températures relativement basses par rapport à celle de la fusion du gainage. Ces interactions précoces en termes de température peuvent conduire à une perte partielle de

la géométrie cylindrique du cœur et des bouchages partiels voir complets de certains canaux thermo-hydrauliques, rendant le cœur plus difficile à refroidir.

Aujourd'hui il subsiste de nombreuses questions génériques pour ce qui concerne le comportement des crayons absorbants en conditions accidentelles, en particulier :

- ❖ quelle est la composition de la phase gazeuse quand le crayon absorbant commence à se dégrader ?
- ❖ quelle est la composition de la phase gazeuse quand les matériaux absorbants sont associés avec le zirconium dans les mélanges ?
- ❖ quelle est la fraction solide/liquide des mélanges matériaux absorbants-zirconium pour pouvoir estimer les vitesses de coulées des mélanges vers le bas du cœur ?

Ces questions doivent évidemment être appréhendées en considérant les intervalles de températures et de compositions pertinents pour la problématique de la dégradation du crayon absorbant. L'étude de la thermodynamique des systèmes Ag-In-Cd et Ag-In-Zr peut apporter une partie de réponses à ces questions. Il s'avère malheureusement que pour les intervalles de températures et de compositions d'intérêt, il n'existe soit que peu de données (c'est le cas des systèmes ternaires Ag-Cd-In et Ag-In-Zr et du système In-Zr) soit des données qui sont encore sujettes à débat comme pour le diagramme de phases Ag-Zr. L'objectif de cette thèse est d'apporter une contribution expérimentale à la thermodynamique des systèmes Ag-Zr et Ag-Cd-In en termes de détermination des équilibres impliquant la phase liquide et de propriétés thermodynamiques des composés stœchiométriques du système binaire.

Ce manuscrit débute par une présentation du contexte des travaux, comprenant la description des crayons absorbants dans un réacteur à eau sous pression en situation normale puis accidentelle ainsi que le choix et les motivations de l'étude. Ensuite, une analyse critique des données diagrammatiques et thermodynamiques de la bibliographie est proposée pour les systèmes Ag-Zr et Ag-Cd-In. Cette analyse met à jour les controverses et les lacunes parmi les données disponibles et nous permet de cibler le domaine d'étude. Dans une troisième partie, les différentes méthodes mises en oeuvre sont présentées d'abord dans leur principe général, puis dans leur application. Enfin, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés pour chaque système (Ag-Zr et Ag-Cd-In) et pour chaque technique expérimentale utilisée dans les chapitres 4 et 5. Ces résultats sont discutés en rapport avec l'état de l'art et de nouvelles perspectives sont proposées.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

1.1. Les crayons absorbants dans un réacteur à eau sous pression en conditions nominales

1.1.1. Description des éléments absorbants

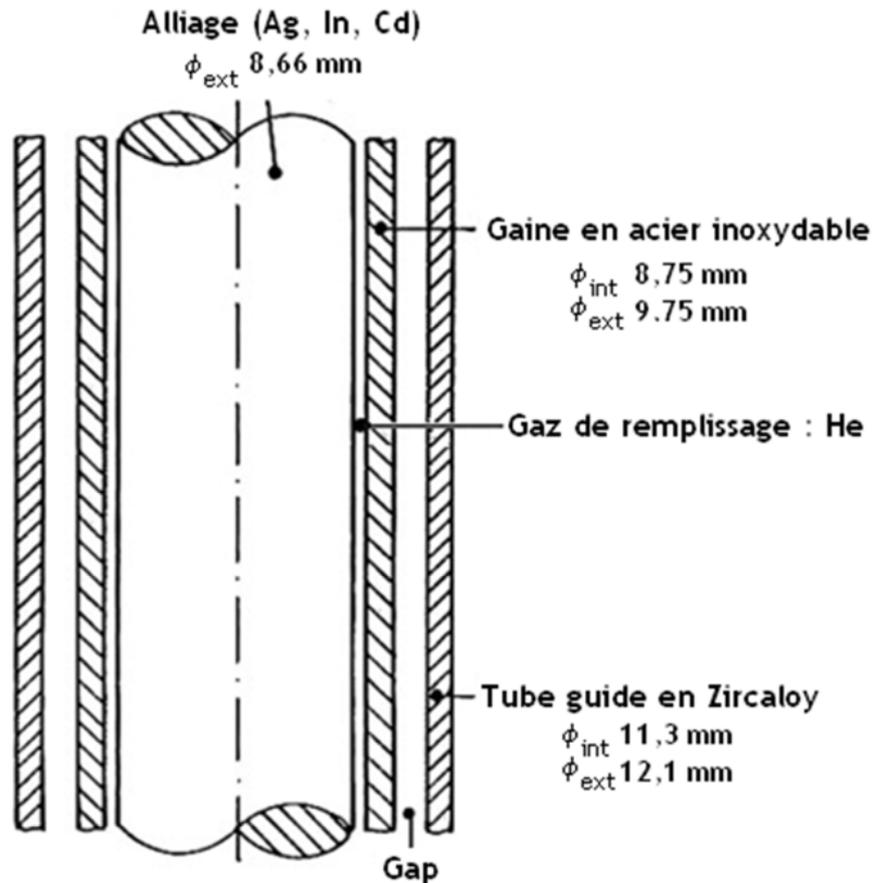


Figure 1 : Structure d'un crayon de contrôle en AIC pour un réacteur de 900 MWe

Dans un réacteur nucléaire à eau sous pression (REP), les crayons de contrôle (appelés également crayons absorbants) (Figure 1) sont constitués, en partie, de matériaux qui capturent les neutrons. Ils permettent en fonctionnement normal de contrôler la réactivité du cœur en modifiant le bilan neutronique par insertion plus ou moins profonde de ces crayons au sein du cœur fissile.

Les crayons de contrôle sont regroupés au sein de grappes dites « grappes de contrôle », formées de 24 crayons et réparties à l'intérieur du cœur du réacteur. La régulation de la puissance du réacteur s'effectue par l'intermédiaire de 48 de ces grappes

pour les cœurs des réacteurs français de 900 MWe et de 65 d'entre elles pour ceux des réacteurs de 1300 MWe. Le nombre de crayons absorbants est donc de 1152 pour un réacteur de 900 MWe et de 1560 pour un réacteur de 1300 MWe. Ces nombres sont à comparer à ceux des crayons combustibles, soit 41448 pour un réacteur de 900 MWe et 50952 pour un réacteur de 1300 MWe. Chaque crayon combustible contient 2,257 kg de combustible, initialement UO_2 ou un oxyde mixte UO_2 - PuO_2 . La masse totale de matériau absorbant représente ainsi environ 1,7% de la masse du combustible dans le cœur d'un réacteur de 900 MWe (Bailly 1996).

Les dimensions du crayon absorbant sont données ici à titre indicatif pour les réacteurs de 900 MWe : une hauteur de 4,3 m, un diamètre interne de 8,75 mm et un diamètre externe de 9,75 mm. Le crayon absorbant est inséré dans une gaine en acier inoxydable de type 316L. Il contient en son sein une colonne de matériaux absorbants de 4,0 m de haut et de 8,66 mm de diamètre maintenue en place par un ressort, situé dans sa partie supérieure. L'espace entre la colonne de matériau absorbant et la gaine en acier inoxydable est initialement rempli par de l'hélium pour un refroidissement efficace des matériaux absorbants (Bailly 1996).

Le crayon absorbant et sa gaine sont placés au centre d'un cylindre de Zircaloy-4 (alliage 98,23 wt.% Zr, 1,45 wt.% Sn, 0,21 wt.% Fe, 0,1 wt.% Cr) appelé tube guide servant à « guider » les mouvements du crayon lors de la conduite du réacteur. Les diamètres interne et externe du tube guide sont respectivement de 11,3 mm et 12,1 mm de sorte qu'en conditions nominales de fonctionnement, la gaine en acier inoxydable et le tube guide en Zircaloy-4 ne sont pas en contact. Il existe un espace (ou gap) inférieur au mm dans lequel le fluide caloporteur (l'eau en l'occurrence pour les REP) circule et extrait la chaleur produite par les réactions neutroniques et l'irradiation γ (Bailly 1996).

1.1.2. Description des matériaux absorbants

Les critères principaux qui ont présidé au choix des matériaux absorbants ont été les suivants (Lustman 1963) :

- ❖ la section efficace d'absorption des neutrons : elle doit être suffisante (au moins 100 barns pour les neutrons thermiques, quelques barns pour les neutrons rapides). Le Tableau 1 dresse une sélection des principaux matériaux absorbants neutroniques utilisés avec leur section efficace d'absorption associée.

Elément chimique	Numéro atomique	Masse atomique (isotopie naturelle) (u)	Section efficace à 20° C (neutrons thermiques) (barns)	Commentaire
B	5	10,811	766	Utilisé essentiellement sous forme de B ₄ C. D'autres composés comme HfB ₂ ont également été étudiés. L'eau borée est également utilisée.
Ag	47	107,87	68	Utilisation généralement combinée sous forme d'alliage appelé communément « AIC »
Cd	48	112,41	2349	
In	49	114,82	193	

Tableau 1: Eléments d'absorption neutronique utilisés dans les réacteurs 900 et 1300 MWe (Bailly 1996, Gosset 2013)

- ❖ la conception puis la simplicité de gestion en réacteur du dispositif absorbant. La façon dont la section efficace varie en fonction de l'énergie cinétique des neutrons joue un rôle important dans la conception du cœur du réacteur (nombre, disposition et géométrie des éléments absorbants) et également sur la régularité du pilotage.
- ❖ les ressources et la sécurité d'approvisionnement en matière première, le coût de celle-ci et de la fabrication des éléments absorbants, rapportés à la durée de vie en réacteur.
- ❖ la radiotoxicité des matériaux et de leurs descendants à la fois dans le cadre de l'exploitation du réacteur et de la gestion des déchets.

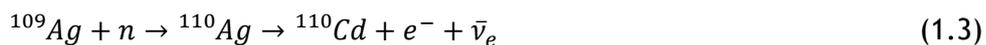
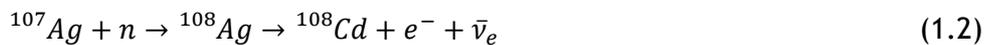
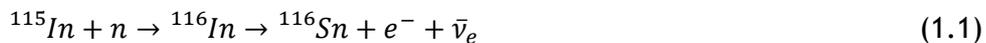
Viennent ensuite d'autres critères pour le choix des matériaux absorbants :

- ❖ les propriétés mécaniques et thermiques et leur évolution en fonction de l'irradiation neutronique, en particulier le gonflement du matériau.
- ❖ la nature des produits de transmutation : s'ils sont également absorbants, la durée de vie des crayons de contrôle est allongée (cas du Hf) ; si un gaz est créé (cas de l'hélium dans le bore), cette durée est diminuée à cause de la dégradation mécanique qui en résulte.

❖ la compatibilité chimique, généralement avec le matériau de gainage, mais aussi avec le milieu environnant (caloporteur, matériaux de structure), dans le cas d'un absorbant non gainé (premières utilisations du hafnium), ou en cas de gainage non étanche.

Pour les réacteurs à eau sous pression du parc électronucléaire français, deux types de matériau pour le crayon absorbant sont utilisés, d'une part l'AIC qui désigne un alliage ternaire à base d'argent, d'indium et de cadmium pour les réacteurs de 900 MWe et de 1300 MWe et d'autre part le carbure de bore (B₄C) uniquement pour les réacteurs de 1300 MWe.

Initialement (ou non irradié) l'AIC (Murgatroyd 1977) est un alliage de composition massique 80% Ag, 15% In et 5% Cd. Cette composition a été ajustée afin de concilier les nécessités d'un matériau à forte absorption sur un large domaine d'énergie des neutrons et de propriétés mécaniques acceptables. Le choix de l'argent comme élément principal s'est imposé pour obtenir un alliage solide dans les conditions nominales des réacteurs. Les qualités neutrophages de l'alliage proviennent des réactions de capture neutronique / désintégration β- suivantes (Bailly 1996, Gosset 2013) :



La composition initiale se situe dans un domaine monophasé, de structure cubique à faces centrées, du diagramme ternaire. En conditions nominales (ou conditions d'irradiation), la réaction de capture impliquant l'indium (réaction (1.1)) conduit à la formation d'étain stable. Par ailleurs, les captures neutroniques de l'argent (réactions (1.2) et (1.3)) créent de nouveaux noyaux de cadmium. Par conséquent, la composition chimique de l'alliage évolue sous irradiation avec un enrichissement en étain et en cadmium et un appauvrissement en argent et en indium par rapport à la composition nominale (Tableau 2). Au-delà d'une concentration moyenne de l'ordre de 2 % en masse d'étain, une seconde phase riche en indium et en étain, de structure hexagonale et moins dense que l'AIC initial, forme un précipité intergranulaire. Compte tenu du profil radial

des absorptions neutroniques, cette seconde phase, dont la fusion débute à une température inférieure à 350°C, est essentiellement localisée dans les zones situées en périphérie du crayon et dans sa partie basse plus fortement exposées aux neutrons que les parties centrales du crayon (Desgranges 1998).

La formation de cette phase secondaire et les défauts d'irradiation induits par les neutrons rapides contribuent au gonflement du matériau. Pour le gonflement par irradiation, il reste limité car la température de fonctionnement du réacteur est supérieure à la température de recristallisation de l'alliage, ce qui favorise la recombinaison des défauts créés.

Alliage	Ag	In	Cd	Sn
Composition nominale	80,8	14,3	4,9	–
Irradié (8 cycles REP soit environ 8 ans)	68,1	7,0	17,8	7,1

Tableau 2 : Composition chimique moyenne de l'alliage absorbant (at. %) (Gosset 2013)

1.2. Les crayons absorbants dans un réacteur à eau sous pression en conditions accidentelles

1.2.1. Phénoménologie d'un accident grave

La phénoménologie d'un accident grave de perte de réfrigérant primaire est décrite dans le livre de (Sehgal 2012). Lors d'un dénoyage prolongé du cœur du réacteur, la température du combustible augmente progressivement sous l'effet de la puissance résiduelle du réacteur à l'arrêt provenant essentiellement de la radioactivité du combustible nucléaire (qui est de l'ordre de 1% de la puissance nominale du réacteur en fonctionnement) et qui n'est plus évacuée. Les phénomènes susceptibles d'être occasionnés par une telle situation accidentelle sont représentés schématiquement sur la Figure 2, ainsi que les possibles modes de rupture des barrières de confinement du réacteur.

Pour des températures supérieures à 1025°C, en présence de vapeur d'eau, une réaction d'oxydation des gaines de combustible en Zircaloy se produit :



Cette réaction exothermique conduit à une production d'hydrogène et d'énergie de l'ordre de 585 kJ par mole de zirconium à 1225°C. Autour de 1225°C, la puissance thermique produite par cette réaction est comparable à la puissance résiduelle. Cette oxydation se traduit par la formation d'une couche de zircone (ZrO₂) sur la face externe des gaines et vraisemblablement à l'intérieur des gaines si celles-ci sont rompues. La réaction d'oxydation des gaines s'accélère nettement à partir de 1525°C. La puissance thermique peut alors atteindre près de dix fois la puissance résiduelle.

L'hydrogène produit lors de la réaction est susceptible de s'échapper du circuit primaire (par une brèche) et de se mélanger à l'air dans l'enceinte de confinement, ce qui peut induire un risque d'explosion et une menace pour la tenue de l'enceinte.

Dès que la température atteint la température de fusion des gaines (à partir de 1855°C pour le zirconium non oxydé), des réactions entre le combustible et la gaine concourent à la formation de mélanges en partie liquides et par voie de conséquence à une relocalisation de matériaux, notamment d'une partie du combustible vers le bas du cœur. Sous l'effet de l'échauffement, les produits de fission les plus volatils (les gaz rares, l'iode, le césium, le tellure...), puis les produits de fission semi-volatils (baryum, molybdène, palladium...) sont relâchés depuis le combustible.

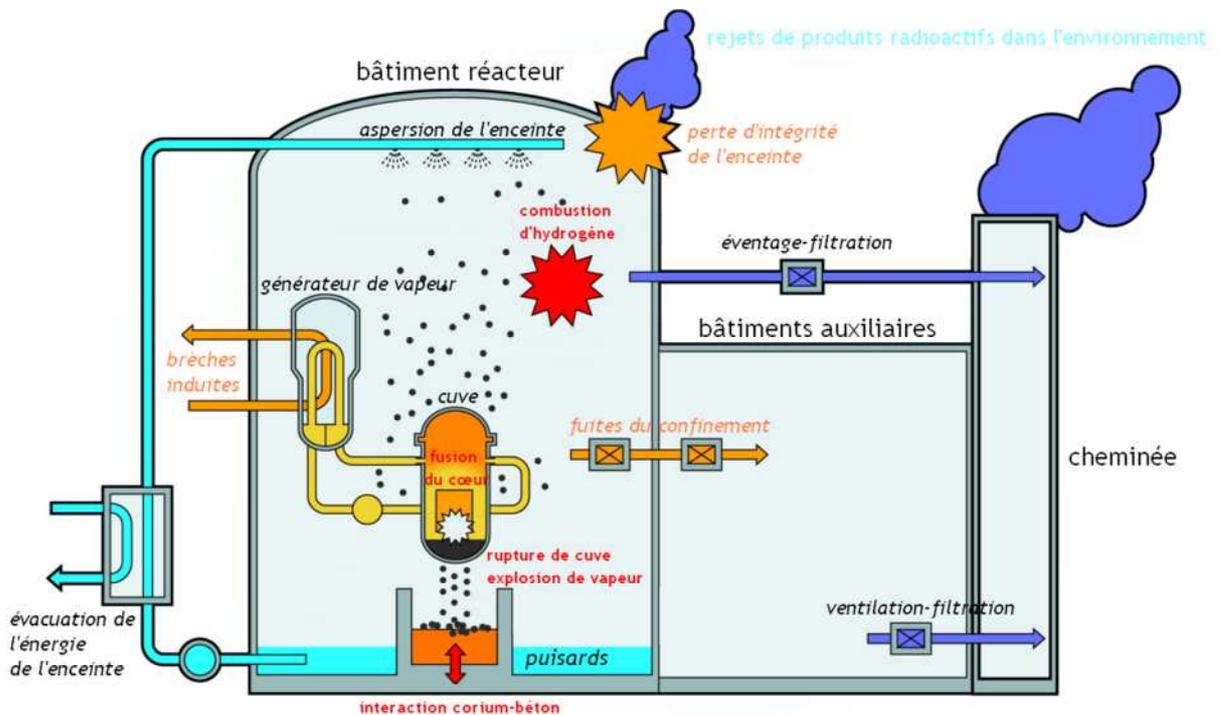


Figure 2 : Représentation schématique de la phénoménologie d'un accident grave dans un REP

Progressivement, il se forme, dans le cœur, un bain de matériaux fondus (contenant une partie des matériaux des éléments combustibles, absorbants et de structure ainsi que les produits de fission peu ou non volatils tels que le zirconium, le néodyme, les lanthanides...). Ce bain appelé corium va ensuite s'écouler au fond de la cuve. Au contact de l'eau restant au fond de la cuve, une interaction entre le corium et l'eau peut se produire, conduisant à une fragmentation du corium, pouvant être suivie d'un phénomène plus violent, appelé « explosion vapeur ». Sous l'effet de cette explosion, le fond de la cuve peut être rompu et un projectile formé d'une partie du cœur peut être généré et venir rompre le couvercle de la cuve. Cela peut également s'accompagner de la projection d'éléments de structure vers l'enceinte de confinement et de son éventuelle perte d'étanchéité.

Les coulées de corium s'accumulent dans le fond de la cuve et entraînent plus ou moins rapidement la rupture du fond de la cuve, soit par corrosion à haute température, soit par fluage, soit par rupture plastique, suivant le niveau de la pression dans le circuit primaire. Lors de la rupture de la cuve et notamment si elle intervient à pression élevée, une partie du corium est dispersée dans l'enceinte de confinement et peut provoquer un pic de pression dans l'enceinte, résultant des échanges thermiques importants entre le corium et l'air, de l'oxydation des matériaux encore à l'état métallique du corium et de l'éventuelle combustion simultanée de l'hydrogène présent dans l'enceinte.

Après la rupture de la cuve, le corium s'accumule dans le fond du puits de cuve et provoque une érosion thermique progressive du radier en béton pouvant aller jusqu'à le percer, causant ainsi la perte du confinement de l'enceinte.

1.2.2. Dégradation du crayon de contrôle en conditions accidentelles

En situation d'accident grave, la chaleur résiduelle dans le cœur n'est plus évacuée de façon suffisante pour éviter l'accroissement des températures en son sein. Cet accroissement provoque la « fusion » de l'alliage absorbant (80% Ag, 15% In, 5% Cd, solution solide) à une température de $800 \pm 10^\circ\text{C}$. Il est à noter qu'il s'agit du matériau présentant le plus bas point de fusion dans le cœur du réacteur. Cet alliage ne réagit pas avec la gaine en acier inoxydable de sorte que celle-ci garde son intégrité.

Parallèlement, la pression interne du crayon de contrôle augmente progressivement. En effet, la pression du gaz de remplissage augmente proportionnellement avec l'accroissement de la température. Dans une moindre mesure, la volatilité des éléments constitutifs de l'alliage absorbant, en particulier le cadmium, participe également à l'accroissement de la pression.

La nature du mode de dégradation du crayon de contrôle (Figure 3a) dépend de la pression du circuit primaire à l'instant de l'accident. Selon le scénario accidentel, le crayon de contrôle peut être soit en surpression soit en dépression par rapport au circuit primaire.

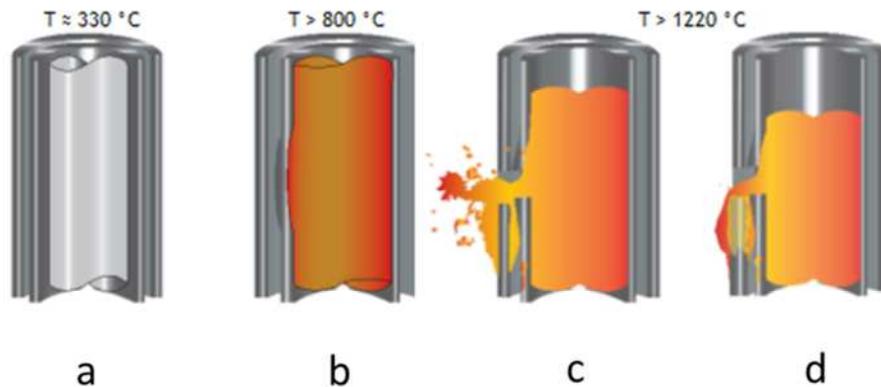


Figure 3 : Dégradation du crayon de contrôle dans un scénario d'accident grave à basse pression du circuit primaire.(a) crayon en conditions nominales (b) augmentation de la pression interne dans le crayon suite à la perte du refroidissement et gonflement progressif de la gaine en acier inoxydable (c) rupture du crayon (d) relocalisation des matériaux absorbants

Les deux cas de figure doivent alors être envisagés :

❖ Si la pression du circuit primaire est plus faible que celle dans le crayon absorbant, la gaine de celui-ci se déforme par fluage et vient en contact avec le tube guide en Zircaloy (Figure 3b). En pratique, ce phénomène se produit dans les régions les plus chaudes du cœur, c'est-à-dire en général dans le plan médian du cœur. Les interactions chimiques entre l'acier et le zircaloy conduisent à la formation de liquides résultant de réactions eutectiques entre le fer et le zirconium, ainsi qu'entre le nickel et le zirconium. La rupture du crayon de contrôle se produit à des températures de l'ordre de 1220 °C . Compte-tenu de la surpression régnant à l'intérieur du crayon de contrôle en regard de la pression du circuit primaire, l'alliage absorbant fondu est éjecté du crayon de contrôle de façon plus ou moins brutale (schématiquement représenté sur la Figure 3c). Ces éjections de matériaux absorbants peuvent se déposer sur les gaines en zircaloy des crayons de combustible voisins et peuvent en initier la dissolution, tandis que la majorité de l'alliage absorbant s'écoule le long du tube guide en le dissolvant et se relocalise progressivement en fond de cuve (Figure 3d) (Akers 1989, Steinbrück 2010, Hofmann 1994). L'ensemble du scénario de la dégradation du crayon de contrôle décrit précédemment est schématisé en Figure 3.

❖ Dans le cas où la pression du circuit primaire est plus élevée que celle régnant à l'intérieur du crayon absorbant, la géométrie de celui-ci n'évolue pas jusqu'à sa rupture à 1450°C induite par la « fusion » de la gaine en acier, suivie de la dissolution du tube guide par l'alliage absorbant et l'acier inoxydable fondu. L'ensemble des éléments sous forme (partiellement) liquide se relocalise alors par écoulement, le long du crayon de contrôle, vers le fond de cuve.

1.2.3. Conséquences de la dégradation du crayon de contrôle

Comme cela a été précisé précédemment, en cas d'accident grave dans un réacteur à eau sous pression, les produits de fission ayant des conséquences radiologiques importantes à court terme comme l'iode, le césium ou le tellure, peuvent être relâchés depuis le combustible et transportés dans le circuit primaire du réacteur.

Lors de ce transport, ces produits de fission peuvent interagir mais également réagir avec les matériaux de structure (barre de contrôle, structures internes de cœur ...) en partie vaporisés depuis l'intérieur de la cuve et ainsi se présenter sous différentes espèces chimiques lors de leur arrivée dans l'enceinte de confinement. Dans le programme expérimental dédié au relâchement et transport des produits de fission VERCORS (Pontillon 2010), la comparaison entre les essais HT1 et HT3, réalisés sous atmosphère gazeuse de même nature a mis par exemple en évidence l'influence des éléments absorbants Ag-In-Cd dans l'injection gazeuse pendant HT3 sur les dépôts en aval de la section d'essai témoignant d'une association possible entre les éléments constitutifs (Ag-In-Cd) et certains de ces produits de fission.

Nous avons indiqué que la rupture de la barre de contrôle dans un scénario accidentel à basse pression était provoquée par le fluage de sa gaine en acier puis par la réaction entre cette dernière et le tube guide en Zircaloy dans lequel elle est insérée. L'étude de l'interaction entre l'AIC et le Zircaloy du tube guide montre que l'alliage ternaire est susceptible de dissoudre le Zircaloy à l'état solide dès 1100°C et que cette réaction est très rapide à partir de 1200°C (Hofmann 1994). Le cadmium étant en grande partie vaporisé lors de la montée en température, les mélanges résultant de la dégradation de la barre de contrôle généralement ne contiennent pas cet élément. Les mélanges de composition Ag-In-Zr-(O-H) peuvent alors soit interagir avec les crayons combustibles environnants, soit progresser vers le bas du cœur pour éventuellement former des bouchages pour le passage de la vapeur d'eau, ou encore être partiellement vaporisés.

Compte-tenu de cette description, la vaporisation des différents éléments absorbants doit être estimée à partir des mélanges Ag-In-Cd à l'initiation de la rupture de

la barre de commande, et des mélanges Ag-In-Zr-(O-H) lors de leur progression. L'intensité de cette vaporisation dépend, entre autres paramètres, des activités thermodynamiques de chacun des éléments dans les mélanges. A l'heure actuelle, ces grandeurs sont inconnues et plus généralement les données sur les grandeurs thermodynamiques sur les diagrammes de phases ternaires d'intérêt sont insuffisantes.

1.3. Choix et motivations de l'étude

La dégradation du crayon de contrôle pendant un accident grave joue un rôle tout à fait particulier pour les différentes raisons que nous avons mentionnées ci-avant et qui sont résumées ici :

- ❖ La vaporisation des différents éléments des mélanges Ag-In-Cd à l'initiation de la rupture de la barre de commande, et des mélanges Ag-In-Zr-(O-H) influe sur la spéciation chimique des produits de fission et donc leur transport dans le circuit primaire.
- ❖ Le bas point de fusion de l'alliage AIC et la quantité significative de matériaux absorbants (1 % en masse de l'inventaire total du cœur) peuvent notamment contribuer à la formation de blocages à la base du cœur pour le passage de la vapeur d'eau et à l'échauffement accru des éléments combustibles ainsi qu'à l'initiation d'une dégradation précoce des crayons combustibles.

En conséquence, nous avons choisi d'étudier les deux systèmes thermodynamiques Ag-Zr et Ag-Cd-In de façon expérimentale pour en établir in fine une modélisation thermodynamique. Cette étude permettra non seulement de mieux estimer les phénomènes de vaporisation des matériaux de la barre de contrôle en conditions accidentelles mais également d'améliorer la description de la progression des mélanges formés vers le fond de cuve.

La base de données thermodynamique NUCLEA (Cheynet 2004) est développée actuellement à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) en support aux calculs de la dégradation du cœur combustible, du comportement du corium et d'évaluation des rejets des radioéléments. Ce travail de thèse de nature expérimentale s'inscrit dans une démarche continue d'amélioration de la base NUCLEA.

Chapitre 2 : Analyse bibliographique

2.1. Système Ag-Zr

L'ensemble des études bibliographiques réalisées sur le système Ag-Zr qui présentent un intérêt pour la modélisation du diagramme d'équilibre de phases sont présentées dans les Tableaux 3 à 5. Pour chaque auteur, et éventuellement pour chaque technique expérimentale utilisée par un même auteur, les domaines de composition et de température étudiés sont précisés.

Auteurs	Domaine de composition (at.% Zr)	Elaboration	Techniques expérimentales	Domaine de température (°C)
(Raub 1948)	0 – 47	FI / Porcelaine	AT ∇ / porcelaine MO post AT DRX post AT	25 – 1135
(Kemper 1952)	58 – 100	FA	AT \nearrow ∇	25 – 900
			OM bruts de fusion OM recuits + trempe	25 – 1250
(Betterton 1958)	64 – 100	FA	AT \nearrow ∇	25 – 900
	33 – 100		OM bruts de fusion OM recuits + trempe	25 – 1200
(Loboda 1978)	30 – 70	FA	AT \nearrow 50 / BeO	25 – 1220
(Zhang 1988)	20 – 80	FI / BN	ATD \nearrow 10 / BN OM post ATD	25 – 1250
	50 ; 67		DRX	600 ; 900

Tableau 3 : Etudes diagrammatiques clés sur le système Ag-Zr

FA : fusion à arc ; FI / X : fusion par chauffage à induction en creuset X

AT \nearrow r / X : analyse thermique au chauffage à r °C/min en creuset X ; ATD : analyse thermique différentielle ; OM : métallographie optique ; DRX : diffraction de rayons X

Auteurs	Domaine de composition (at.% Zr)	Elaboration	Techniques expérimentales	Domaine de température (°C)
(Sykes 1929)	0 – 30	FI	Mesure de dureté OM bruts de fusion	25
			OM recuits + trempe	800
(Karlsson 1952)	0 – 100	FI / ZrO ₂ Recuit + trempe	DRX	800 – 1100
(Nevitt 1963)	67	FA Recuit + trempe	DRX	900
(Pravoverov 1969)	0 – 1	FI Recuit + trempe	Mesure de dureté Mesure de résistivité Essais de traction	600 – 900
(Zhou 1988)	50 ; 67	FI / BN Refroidissement lent	DRX	25
(Taguchi 1994)	0 – 100	Couple de diffusion	ME	700 – 920

Tableau 4 : Etudes diagrammatiques complémentaires sur le système Ag-Zr

FA : fusion à arc ; FI / X : fusion par chauffage à induction en creuset X

AT↘ : analyse thermique au chauffage et au refroidissement ; OM : métallographie optique ; DRX : diffraction de rayons X ; ME : microsonde électronique

Auteurs	Domaine de composition (at.% Zr)	Elaboration	Techniques	Domaine de température (°C)
(Scott 1957)	95 – 100	FA	DSC	25 – 960
(Kneip 1963)	94 – 100	FA Recuit entre 1000 et 1100°C + trempe	CA	-272 – -268
(Fitzner 1992)	50 ; 67 10 – 67	In situ / FA	CRD	1200
(Curtarolo 2005)	0 – 100		DFT	-273

Tableau 5 : Etudes thermodynamiques sur le système Ag-Zr

FA : fusion à arc ; DSC : calorimétrie différentielle à balayage ; CRD : Calorimétrie de réaction directe ; CA : Calorimétrie adiabatique ; DFT : Calculs de structure électronique par la théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1.1. Phases solides

Les phases solides présentes dans le diagramme d'équilibre de phases Ag-Zr figurent dans le Tableau 6 avec leur domaine d'homogénéité et leurs données cristallographiques.

Cinq phases sont répertoriées : une solution solide riche en argent notée (Ag), deux solutions solides riches en zirconium notées (α Zr) et (β Zr), et deux phases intermétalliques correspondant aux composés définis $AgZr$ et $AgZr_2$ (Figure 4). L'existence d'un composé défini « $AgZr_3$ » a également été mentionnée par (Karlsson 1952) mais les études ultérieures, notamment celle de (Betterton 1958), considèrent qu'il s'agissait d'une identification erronée de la phase $AgZr_2$.

La solution solide riche en argent est basée sur l'argent pur dont la température de fusion est de 962°C. (Raub 1948) et (Pravoverov 1969) ont montré que la solubilité du zirconium dans cette phase était très faible. A 900°C selon (Raub 1948), la solubilité est inférieure à 0,16 at.%. (Pravoverov 1969) indiquent plus précisément que la solubilité du zirconium dans l'argent est de 0,03 at.% à 600°C et augmente avec la température jusqu'à 0,1 at.% à 900°C.

Phase	Domaine d'homogénéité (at.% Zr)	Groupe d'espace	Prototype	Paramètres de maille (nm)	
				a	c
(Ag)	0 – 0,1 (Pravoverov 1969)	$Fm\bar{3}m$	Cu	0,40861	
AgZr	49 – 53,3 (Zhang 1988) 49,8 – 50,2 (Taguchi 1994)	$P4/nmm$	γ CuTi	0,3471	0,6603
AgZr ₂	66 – 69,2 (Zhang 1988) 66,2 – 67,2 (Taguchi 1994)	$I4/mmm$	MoSi ₂	0,32464	1,20037
(α Zr)	98,4 – 100 (Betterton 1958)	$P6_3/mmc$	Mg	0,32317	0,51476
(β Zr)	80 – 100 (Betterton 1958)	$Im\bar{3}m$	W	0,3609	

Tableau 6 : Données cristallographiques des phases solides du système Ag-Zr

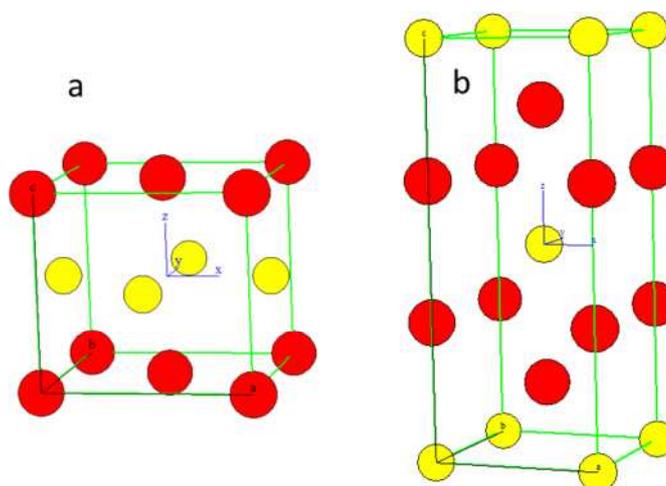


Figure 4 : Maille élémentaire de a) AgZr b) AgZr₂. Les atomes d'argent sont représentés en jaune et les atomes de zirconium en rouge

La solution solide (α Zr) est basée sur le zirconium α (hcp) stable jusqu'à 866°C. Cette phase admet une faible solubilité en argent. Les données expérimentales de (Betterton 1958) indiquent une solubilité maximale de Ag de 1,1 at.% à la température eutectoïde (821°C). Cependant, d'après les auteurs, cette valeur expérimentale est affectée d'un biais dû à la présence d'impuretés (en particulier Fe et C) dans le zirconium utilisé. D'après les auteurs, la solubilité réelle de Ag dans la solution solide hcp serait plus proche de 1,6 at.% à 821°C.

La solution solide (βZr) est basée sur le zirconium B (cfc) stable entre 866°C et 1854°C. La solubilité de l'argent dans cette phase est considérable en comparaison avec celle dans la phase (αZr). La valeur maximale de solubilité déterminée par (Betterton 1958) est de 20 at.% à 1191°C.

Les règles empiriques de Hume-Rothery donnent les conditions de base favorisant l'obtention d'une solution solide de substitution. Outre les valences respectives des éléments,

- ❖ les rayons atomiques ne doivent pas différer de plus de 15 %. Dans le cas contraire, la solubilité sera très limitée. Ce critère est respecté : le rayon atomique de l'argent est de 160 ppm, celui du zirconium de 155 ppm.
- ❖ les éléments constituant l'alliage doivent avoir la même structure cristallographique. Ce critère explique la solubilité accrue de l'argent (cfc) dans (βZr) (également cc) par rapport à (αZr), de structure notablement différente hcp.
- ❖ le soluté et le solvant doivent posséder une électronégativité similaire. Celle-ci est de 1,33 pour l'argent et de 1,93 pour le zirconium. Plus la différence est élevée, plus les métaux tendent à former des composés intermétalliques plutôt qu'une solution solide. Deux phases intermétalliques sont présentes dans ce système.

(Sykes 1929) mentionne le premier l'existence d'une phase intermétallique au sein d'échantillons riches en argent. Cette phase formellement caractérisée par diffraction de rayons X (Raub 1948, Karlsson 1952, Betterton 1958, Zhang 1988, Zhou 1988), métallographies optiques (Raub 1948, Kemper 1952, Betterton 1958) et par microsonde électronique (Taguchi 1994) correspond à un composé défini de formule $AgZr$.

Une seconde phase intermétallique a été d'abord identifiée par diffraction de rayons X par (Karlsson 1952) comme étant $AgZr_3$ sur la base d'intensités de pics maximales entre 70 et 80 at.% Zr. Cependant, il est possible que cette identification initiale ait été erronée. En effet, (Kemper 1952) a par la suite caractérisé cette seconde phase intermétallique comme étant $AgZr_2$ sur la base d'observations métallographiques sur des échantillons contenant 58 à 69 at.% Zr. D'autres caractérisations ultérieures par diffraction de rayons X (Betterton 1958, Nevitt 1963, Zhang 1988, Zhou 1988) et par microsonde électronique (Taguchi 1994) concluent à l'existence d'un composé défini de formule $AgZr_2$.

Les domaines d'homogénéité des composés définis ont été estimés par DRX sur des échantillons recuits à 600 et 900°C puis trempés à l'eau (Zhang 1988). D'après cette étude :

- ❖ l'étendue en composition de la phase $AgZr$ se situe entre 49 et 53,3 at.% Zr à 600°C et entre 49 et 52,5 at.% Zr à 900°C,
- ❖ la phase $AgZr_2$ a un domaine d'homogénéité entre 66 et 69,2 at.% Zr à 600°C et entre 66 et 68,7 at.% Zr à 900°C.

L'analyse de couples de diffusion entre 700 et 920°C par microsonde électronique (Taguchi 1994) aboutit à des domaines d'homogénéité plus réduits, entre 49,8 et 50,2 at.% pour $AgZr$ et entre 66,2 et 67,2 at.% pour $AgZr_2$.

2.1.2. Transformations invariantes

Les transformations invariantes du diagramme Ag-Zr ont été établies par (Raub 1948, Kemper 1952, Betterton 1958, Loboda 1978, Zhang 1988) sur la base d'analyses thermiques et de métallographies optiques.

La liste des transformations invariantes reportées par les auteurs est indiquée dans le Tableau 7. Parmi ces transformations, la nature de la fusion des composés définis est controversée, ainsi que les températures des transformations correspondantes.

Un des objectifs de ce travail est d'élucider ces controverses.

Dans ce sens, un diagramme de phases préliminaire est présenté sur la Figure 5. Ce diagramme a pour objet de rassembler sur une même figure l'ensemble des points expérimentaux issus de la littérature. Afin de guider le regard, des lignes d'équilibre indicatives, correspondant aux paliers invariants, au solidus, au liquidus et aux domaines d'homogénéité, sont représentées. Le choix retenu ici de manière arbitraire pour la fusion des composés $AgZr$ et $AgZr_2$ est celui issu de l'étude la plus documentée, à savoir (Betterton 1958).

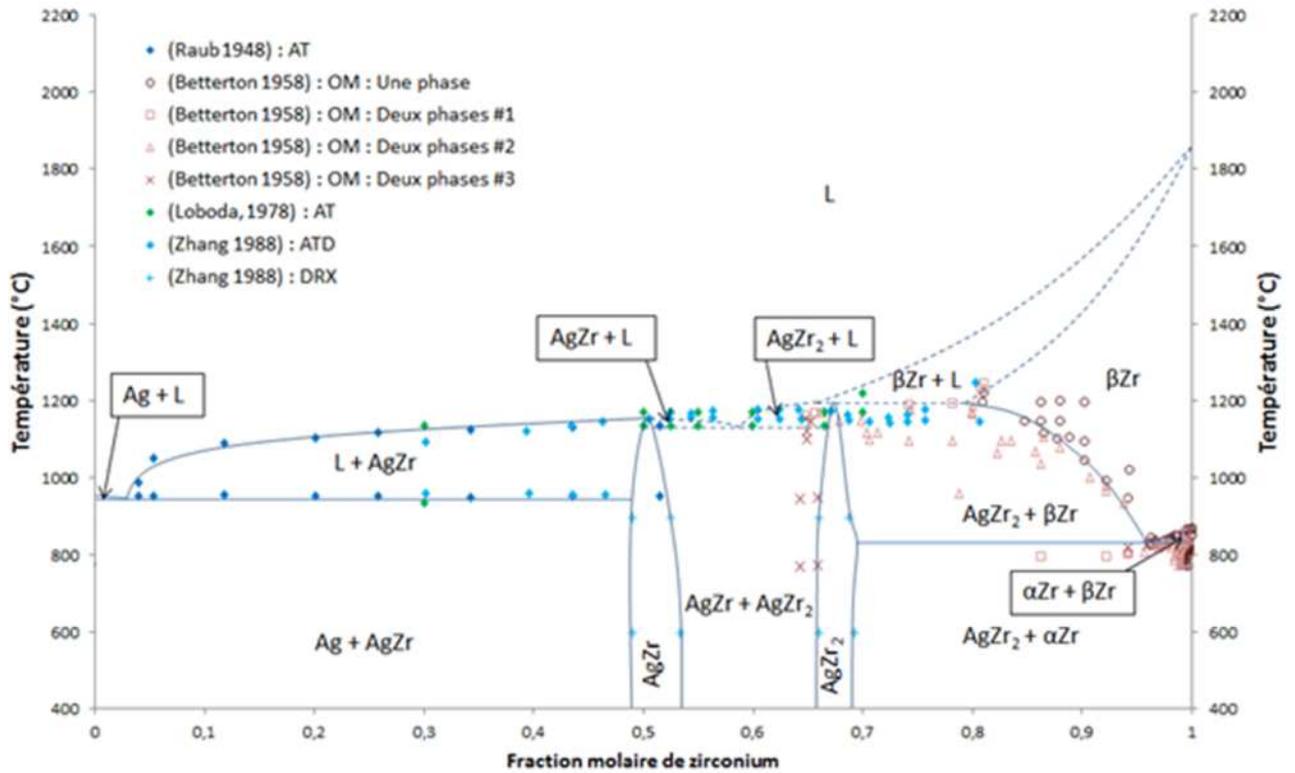


Figure 5 : Diagramme Ag-Zr faisant apparaître les points expérimentaux de (Raub 1948, Betterton 1958, Loboda 1978, Zhang 1988). Les lignes d'équilibre sont données à titre indicatif.

Réaction	Température (°C)	Type de transformation	Références
$L \leftrightarrow Ag$	961,93	Fusion	(Dinsdale 1991)
$L \leftrightarrow (Ag) + AgZr$	955	Eutectique	(Raub 1948)
	935		(Loboda 1978)
	953		(Zhang 1988)
$L \leftrightarrow AgZr_2 + AgZr$	1164	Eutectique	(Betterton 1958)
$L + AgZr_2 \leftrightarrow AgZr$	1135	Péritectique	(Loboda 1978)
$L + AgZr \leftrightarrow AgZr_2$	1153	Péritectique	(Zhang 1988)
$L \leftrightarrow AgZr_2 + (\beta Zr)$	1250	Eutectique	(Kemper 1952)
	1149		(Zhang 1988)
$L + (\beta Zr) \leftrightarrow AgZr_2$	≤ 1191	Péritectique	(Betterton 1958)
	1170		(Loboda 1978)
$(\beta Zr) \leftrightarrow \alpha Zr + AgZr_2$	810	Eutectoïde	(Kemper 1952)
	820		(Scott 1957)
	821		(Betterton 1958)
$L \leftrightarrow (\beta Zr)$	1855	Fusion	(Dinsdale 1991)
$(\beta Zr) \leftrightarrow \alpha Zr$	863	Allotropique	(Dinsdale 1991)

Tableau 7 : Transformations invariantes identifiées dans le système Ag-Zr par les différents auteurs

Transformation eutectoïde (βZr) \leftrightarrow αZr + $AgZr_2$

Une transformation eutectoïde (βZr) \leftrightarrow αZr + $AgZr_2$ se produit autour de 810°C d'après (Kemper 1952). La composition eutectoïde est de 96,2 at.% Zr. La nature de cette transformation a été confirmée par (Scott 1957) et (Betterton 1958), qui indiquent une température de transition respectivement à 820 et 821°C.

Nature de la fusion du composé $AgZr_2$

La nature de la transformation mettant en jeu $AgZr_2$, (βZr) et le liquide est controversée. Il pourrait s'agir d'une transformation eutectique : $L \leftrightarrow AgZr_2 + (\beta Zr)$ comme décrite par (Zhang 1988) et (Kemper 1952) (Figure 6a), ou au contraire d'une transformation péritectique : $L + (\beta Zr) \leftrightarrow AgZr_2$, telle que reportée par (Betterton 1958) et (Loboda 1978) (Figure 6b).

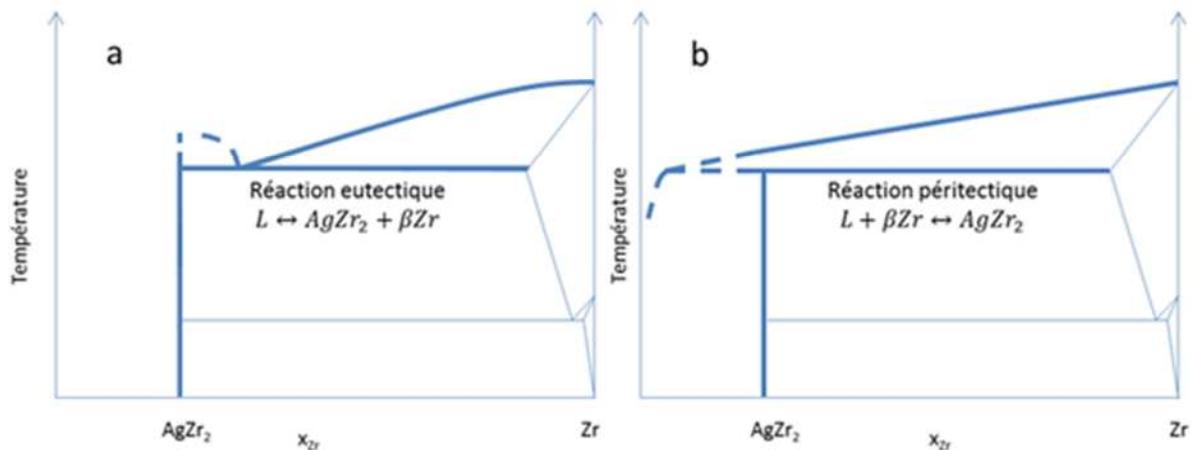


Figure 6 : Représentations schématiques des transformations proposées a) par (Zhang 1988) et (Kemper 1952) b) par (Betterton 1958) et (Loboda 1978) pour la réaction entre $AgZr_2$, (βZr) et le liquide.

Dans l'étude par ATD de (Zhang 1988), une transformation invariante est détectée à 1149°C pour $x_{Zr} > 66,7$ at. %. A la composition 70,5 at.% Zr, un seul effet thermique est relevé. Le palier invariant est interprété comme eutectique, avec une composition eutectique fixée à 70,5 at.% Zr.

D'après (Kemper 1952), l'observation métallographique d'un échantillon brut de fusion contenant 86,1 at.% Zr (Figure 7) révèle une microstructure eutectique $AgZr_2 + (\beta Zr)$, avec la présence d'une phase $AgZr_2$ en excès.



Figure 7 : Métallographie optique x750 réalisée par (Kemper 1952) après attaque chimique : échantillon Ag-Zr contenant 86,1 at.% Zr.

(Loboda 1978) ont observé dans un alliage de composition nominale 70 at.% Zr une transformation invariante à 1170°C ainsi qu'un liquidus situé à 1220°C. Cette mesure est en contradiction avec celle de (Zhang 1988).

(Betterton 1958) ont élaboré des alliages bruts de fusion contenant 65 à 75 at.% Zr. Ces alliages étaient constitués de trois phases : $AgZr + AgZr_2 + (\beta Zr)$. Un tel assemblage de phases :

- ❖ manifeste un état hors équilibre de l'échantillon,
- ❖ est compatible avec l'hypothèse d'une solidification péritectique $L + (\beta Zr) \leftrightarrow AgZr_2$.

Lors du refroidissement, la diffusion de l'argent dans la phase primaire de solidification (βZr) est limitée. Le liquide de fin de solidification est enrichi en argent, ce qui favorise la formation de la phase $AgZr$ en proportions significatives.

De plus, des échantillons initialement $AgZr_2 + (\beta Zr)$ ont été recuits au-delà de 1191°C puis trempés. Une microstructure eutectique $AgZr + AgZr_2$ a alors été observée.

D'après (Betterton 1958), la transformation de nature péritectique $L + (\beta Zr) \leftrightarrow AgZr_2$ se produit donc à $T < 1191^\circ C$.

A la lumière des conclusions de (Betterton 1958), l'interprétation microstructurale de (Kemper 1952) peut être remise en question. La phase (βZr) n'est pas stable à basse température et se décompose comme indiqué précédemment par la transformation eutectoïde $(\beta Zr) \leftrightarrow \alpha Zr + AgZr_2$. La microstructure observée sur la Figure 7 pourrait en réalité être composée de l'eutectoïde $\alpha Zr + AgZr_2$ issu de la solidification primaire de (βZr) , entouré d'une phase $AgZr_2$ résultant d'une solidification péritectique.

Fusion du composé AgZr

La transformation mettant en jeu $AgZr$, $AgZr_2$ et le liquide est également controversée. Elle a été décrite par (Betterton 1958) (Figure 8a) comme eutectique et par (Loboda 1978) (Figure 8b) et (Zhang 1988) (Figure 8c) comme péritectique.

(Betterton 1958) ont observé une microstructure eutectique $AgZr + AgZr_2$ dans des échantillons recuits au-delà de $1164^\circ C$ puis trempés, et ont tiré la conclusion qu'une transformation eutectique $L \leftrightarrow AgZr_2 + AgZr$ se produisait à $1164^\circ C$.

Les analyses thermiques de (Loboda 1978) ont notamment révélé l'existence de deux effets thermiques pour la composition stœchiométrique $AgZr$: une transformation invariante à $1135^\circ C$ et un liquidus à $1170^\circ C$. D'après (Loboda 1978), la décomposition de $AgZr$ s'effectue à une température inférieure à celle de $AgZr_2$. De ce fait, la transformation invariante associée à la décomposition de $AgZr$ serait de nature péritectique : $L + AgZr_2 \leftrightarrow AgZr$.

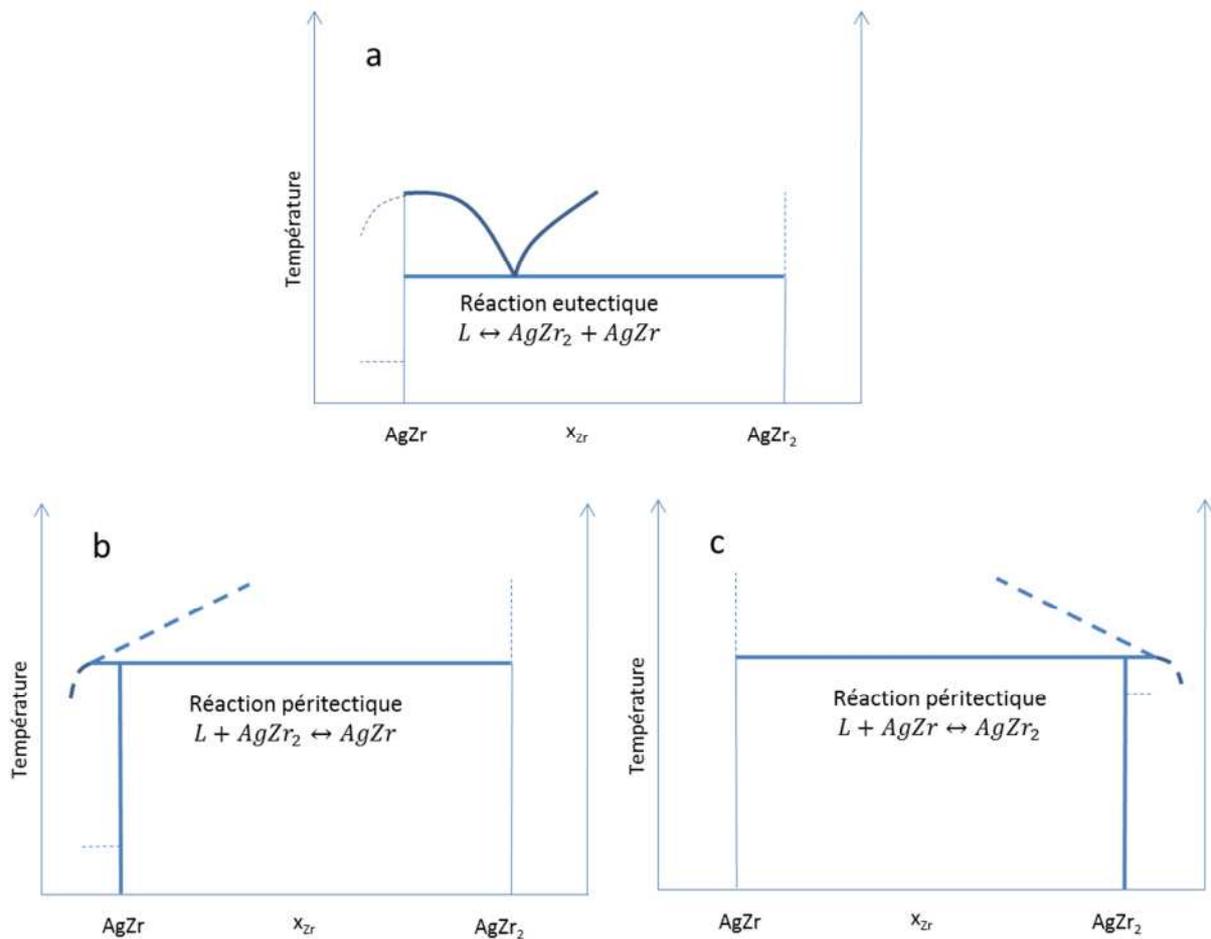


Figure 8 : Représentations schématiques des transformations proposées a) par (Betterton 1958) b) par (Loboda 1978) c) par (Zhang 1988) pour la fusion du composé AgZr.

Toujours pour la composition de stœchiométrie AgZr, (Zhang 1988) observent un seul effet thermique, situé à 1153°C, mais supposent tout de même que la fusion de *AgZr* est incongruente, avec une température de liquidus très voisine de celle de l'invariant. D'après (Zhang 1988), la décomposition de *AgZr* se produit donc à une température légèrement supérieure à celle de *AgZr*₂, selon une transformation péritectique $L + AgZr \leftrightarrow AgZr_2$.

$x_{Zr} < 50 \%$

Une transformation eutectique $L \leftrightarrow (Ag) + AgZr$ a été mise en évidence par (Raub 1948) et confirmée par (Loboda 1978) et (Zhang 1988). La température de cet invariant a été déterminée par plusieurs auteurs et est de 955°C d'après (Raub 1948), 935°C selon (Loboda 1978) et 953°C pour (Zhang 1988). L'écart atteignant jusqu'à 20°C entre les mesures de cette température de transition pourrait être attribué à des différences de protocoles expérimentaux, en particulier la vitesse de chauffage.

La composition eutectique a été estimée voisine de 2,5 at.% Zr par (Raub 1948) à partir de l'extrapolation du liquidus mesuré entre 4,0 et 51,5 at.% Zr.

2.1.3. Liquidus

Les températures de liquidus ont été établies par (Raub 1948, Loboda 1978, Zhang 1988) à l'aide d'analyses thermiques. Les auteurs ont rencontré des difficultés expérimentales dues aux interactions observées entre les divers creusets et les échantillons. Les points expérimentaux sont indiqués sur la Figure 5.

$x_{Zr} < 50 \%$

Les mesures les plus complètes dans ce domaine de composition ont été réalisées par (Raub 1948). Les mesures de (Loboda 1978) et (Zhang 1988) sont en très bon accord.

$x_{Zr} \geq 70 \%$

Aucune mesure n'a été réalisée à des températures supérieures à 1250°C. Dans ce domaine de composition, le liquidus reste mal connu et est généralement représenté dans les diagrammes de phases issus de la littérature sous la forme d'une droite reliant le point de fusion du zirconium : 1855°C à un point expérimental obtenu soit par (Zhang 1988) : 80 at.% Zr, 1245°C ou par (Loboda 1978) : 70 at.% Zr, 1220°C.

$50\% < x_{Zr} < 70\%$

D'après les analyses thermiques différentielles de (Loboda 1978) et (Zhang 1988), dans ce domaine de composition la température du liquidus est proche de 1175°C, avec de très faibles variations inférieures à 1°C/at. %. Un tel comportement laisse supposer une tendance à la démixtion.

Une observation de (Betterton 1958) conforte cette hypothèse. Des échantillons contenant 65 à 67 at.% Zr ont été recuits au-delà de 1160°C puis trempés. Leur

microstructure présentait une coexistence d'un mélange eutectique $AgZr + AgZr_2$ et d'un second mélange eutectique $Ag + AgZr$, ce qui est en faveur de l'existence possible d'un mélange stable ou métastable de deux liquides au-dessus de la composition $AgZr$ au-delà de 1160°C .

2.1.4. Propriétés thermodynamiques

Peu d'études thermodynamiques ont été recensées sur le système Ag-Zr. Les travaux de (Kneip 1963) portent sur les propriétés des alliages solides riches en zirconium. (Fitzner 1992) ont étudié les composés intermétalliques et la phase liquide. Enfin, (Curtarolo 2005) ont réalisé des calculs de structure électronique sur les composés intermétalliques à 0 K.

Capacité calorifique de la phase αZr

La capacité calorifique des métaux à très basse température, en fonction de la température s'exprime par la relation suivante : $C = \gamma T + \beta \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$ où le premier terme est la contribution électronique et le second terme la contribution liée aux phonons (vibrations du réseau cristallin) qui s'exprime en fonction de la température de Debye, T_D . Aux températures usuelles, le second terme est le terme prépondérant. En revanche à très basse température, le terme de nature électronique ne peut plus être négligé.

(Kneip 1963) ont mesuré la capacité calorifique de six alliages comportant entre 94,34 et 99,62 at.% Zr par calorimétrie adiabatique entre -272 et -268°C . Pour chaque alliage, trente mesures ont été effectuées.

Le terme électronique γ et la température de Debye T_D ont ainsi été déterminés pour chaque échantillon et ces paramètres évoluent de manière linéaire en fonction de la concentration en argent.

$$\text{Ainsi } d\gamma/dx_{Ag} = 0,01303 \text{ mJ}/(\text{mol}^\circ\text{C})^2 \text{ at.\% Zr et } dT_D/dx_{Ag} = -2,492^\circ\text{C at.\% Zr.}$$

Ces variations sont à comparer à la valeur de γ pour le zirconium pur, $2,808 \text{ mJ}/(\text{mol}^\circ\text{C})^2$, et à celle de la température de Debye T_D , $18,0^\circ\text{C}$, déterminées également par (Kneip 1963). Ces différentes valeurs ne sont généralement pas utilisées dans les modélisations thermodynamiques mais peuvent servir de support de validation aux calculs de structure électronique, notamment à une estimation du caractère dit de

corrélation des électrons dans le métal. Ils sont mentionnés ici par souci d'exhaustivité pour l'analyse bibliographique.

Enthalpie de mélange d'alliages liquides

(Fitzner 1992) ont mesuré par calorimétrie de réaction directe l'enthalpie de mélange d'alliages liquides à 1200°C ainsi que les enthalpies de formation de AgZr et AgZr₂ à 25°C.

Pour les mesures d'enthalpie de mélange, des pastilles sont préparées en compactant des poudres métalliques constituées d'un mélange des éléments purs. Le mode opératoire consiste à faire chuter une première pastille depuis la température ambiante dans le calorimètre maintenu à 1200°C de manière à réaliser la réaction chimique de mélange in situ, réaction facilitée par le fait que l'argent est liquide à cette température. Des additions successives permettent ensuite de faire varier la composition du mélange.

L'enthalpie de mélange ΔH_{l-l} (Figure 9) correspond à la réaction $(X)_{1200^{\circ}C} \rightarrow (X)_{sol,1200^{\circ}C}$. Elle est calculée à partir de l'effet mesuré ΔH de la réaction $\langle X \rangle_{25^{\circ}C} \rightarrow ((X))_{1200^{\circ}C}$, de l'enthalpie d'échauffement de l'échantillon $\Delta H_{éch}$ correspondant à la transformation $\langle X \rangle_{25^{\circ}C} \rightarrow \langle X \rangle_{1200^{\circ}C}$ (Hultgren 1973) et de son enthalpie de fusion à 1200°C $\Delta_{fus}H_{1200^{\circ}C}$ correspondant à $\langle X \rangle_{1200^{\circ}C} \rightarrow (X)_{1200^{\circ}C}$ (Barin 1989) par la relation suivante :

$$\Delta H_{l-l} = \Delta H - \Delta H_{éch} - \Delta_{fus}H_{1200^{\circ}C}$$

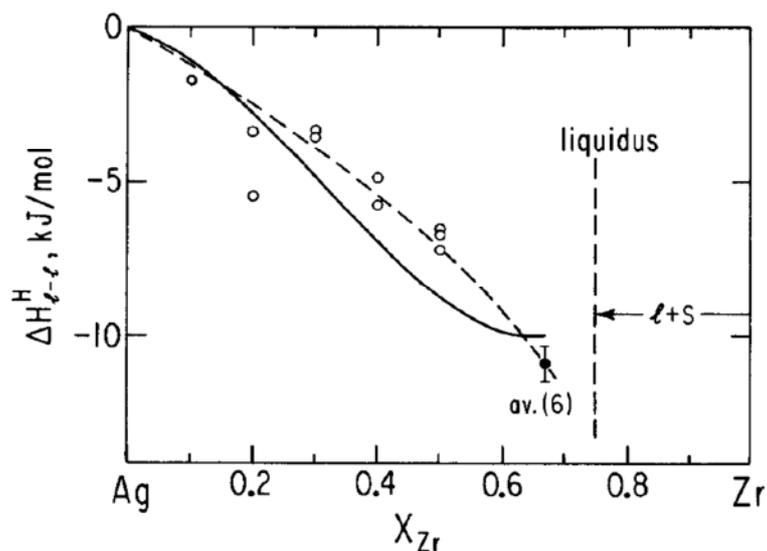


Figure 9 : Enthalpies intégrales de mélange Ag(l) + Zr(l) mesurées à 1200°C (Fitzner 1992)

Enthalpie de formation des composés définis AgZr et AgZr₂

Pour les mesures des enthalpies de formation des composés par calorimétrie de réaction directe, une pastille est élaborée à la composition du composé à partir de poudres des éléments purs et introduite dans le calorimètre à 1200°C pour former un alliage liquide. (Fitzner 1992) précisent que l'alliage solidifié après refroidissement adhère aux parois du creuset en BeO et ne peut être réutilisé pour mesurer son enthalpie d'échauffement. Pour cette raison, les composés sont aussi élaborés indépendamment par fusion à arc. Les échantillons ainsi obtenus sont utilisés pour réaliser une deuxième chute depuis 25°C jusqu'à 1200°C, afin de mesurer l'effet thermique d'échauffement.

La différence des deux effets donne l'enthalpie de formation à 25°C, par exemple pour AgZr :



Les incertitudes sur les enthalpies de formation de AgZr et AgZr₂ sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées et ne permettent pas de déterminer le caractère exothermique ou faiblement endothermique de la réaction de formation des composés définis :

$$\Delta_f H_{25^\circ C}(AgZr) = -3,12 \pm 3,13 \text{ kJ. mol}^{-1} \text{ d'atomes}$$

$$\Delta_f H_{25^\circ C}(AgZr_2) = -1,47 \pm 2,89 \text{ kJ. mol}^{-1} \text{ d'atomes}$$

Les observations métallographiques et les analyses par diffraction de rayons X réalisées à l'issue des manipulations ont révélé que les échantillons étaient biphasés : l'échantillon AgZr contenait une petite proportion de Ag pur et l'échantillon AgZr₂ contenait une proportion significative de AgZr. Il semble qu'une partie du zirconium aurait réagi avec le creuset, auquel cas les alliages formés seraient plus riches en argent que la composition visée. L'enthalpie mesurée correspond donc à une réaction de formation des composés incomplète et contient une part de l'enthalpie de réduction de BeO par le zirconium.

Approche par la chimie théorique

(Curtarolo 2005) ont déterminé par calcul de structure électronique les énergies à 0 K de l'ensemble des structures cristallographiques qui pourraient être potentiellement stables aux stœchiométries A_5B , A_4B , A_3B , A_2B , A_5B_3 , A_3B_2 , A_4B_3 , AB , A_2B_3 , A_3B_5 , AB_2 , AB_3 , AB_4 , AB_5 dans le système Ag-Zr avec $A=Ag$ et $B=Zr$. Ces calculs ont été conduits avec le code VASP dans le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) avec la fonctionnelle dite Approximation Locale de la Densité (LDA). L'ensemble des énergies calculées est reportée sur la Figure 10.

Sur la base de ces calculs, les composés stables à 0 K dans le système Ag-Zr sont le zirconium de structure hcp, une phase de type cubique à face centrées de stœchiométrie $AgZr_3$, la structure C11b (de type $MoSi_2$) de stœchiométrie $AgZr_2$, la structure B11 (type γ -CuTi) de stœchiométrie $AgZr$, les structures C6 et C32 (dégénérées, c'est-à-dire de même énergie) de stœchiométrie Ag_2Zr et l'argent de structure fcc. L'utilisation d'une fonctionnelle de type Approximation du Gradient Généralisé (GGA) pour la partie échange et corrélation permet de lever la dégénérescence, à la stœchiométrie Ag_2Zr , en faveur de la structure C32, cette dernière ayant une énergie 2 meV moins élevée. Ces calculs sont qualitativement en accord avec l'observation des structures stables à température ambiante telles que reportées dans le diagramme de phases (Figure 5) pour le composé équimolaire et le composé $AgZr_2$. En revanche, ils prédisent la présence du composé Ag_2Zr qui n'a jamais été mentionnée dans les différentes études expérimentales sur le système Ag-Zr. Enfin, ces calculs à 0 K montrent que le composé $AgZr_3$, comme mentionné par (Karlsson 1952), serait plus stable de 1,3 meV que le biphasage entre le composé $AgZr_2$ et le zirconium pur. Compte tenu de cette très faible différence, la présence de $AgZr_2$ ou $AgZr_3$, comme identifié par (Karlsson 1952), pourrait être sensible à la pollution de l'échantillon par l'oxygène, par exemple, qui est mentionné dans l'étude de (Karlsson 1952). Cependant il convient d'être prudent sur la fiabilité de ces prédictions, compte-tenu notamment du fait que le composé Ag_2Zr est identifié comme stable, ce qui est contraire à l'ensemble des observations expérimentales.

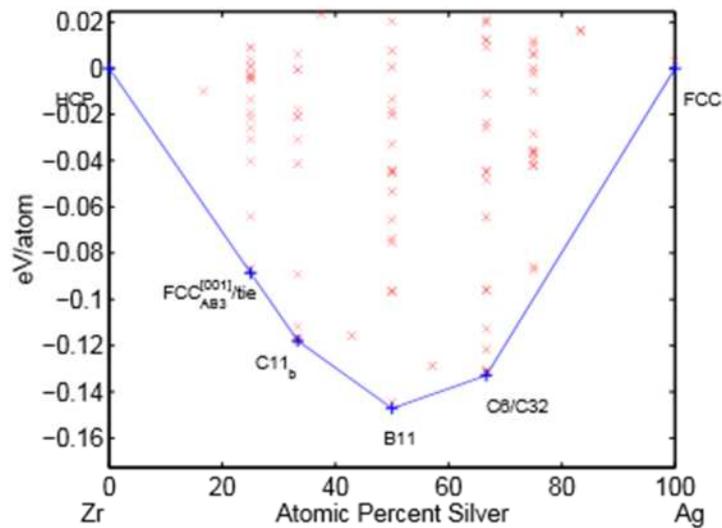


Figure 10 : Enveloppe convexe reliant les structures stables du système Ag-Zr à 0 K d'après (Curtarolo 2005)

2.1.5. Conclusion

Les travaux expérimentaux sur le système Ag-Zr permettent d'identifier et de caractériser sûrement deux composés intermétalliques $AgZr$ et $AgZr_2$.

Les données diagrammatiques connues sont la solubilité de l'argent dans le zirconium α et β , la transformation eutectoïde $\beta Zr \leftrightarrow \alpha Zr + AgZr_2$ se produisant vers $820^\circ C$, la transformation eutectique $L \leftrightarrow Ag + AgZr$ survenant vers $955^\circ C$ et le liquidus dans la partie riche en argent. En revanche, la nature de la décomposition des composés définis reste controversée, de même que le liquidus pour $x_{Zr} > 50$ at.% et les domaines d'existence des composés.

Peu de mesures thermodynamiques ont été effectuées. La capacité calorifique d'alliages riches en zirconium a été mesurée à très basse température. Les enthalpies de formation des composés définis, ainsi que des enthalpies de mélange dans le liquide, ont également été déterminées mais la technique de mesure retenue qui est la calorimétrie de réaction directe semble peu adaptée pour ce système.

2.2. Système Ag-Cd-In

Les diagrammes de phases et propriétés thermodynamiques des sous-systèmes binaires Ag-Cd (Hultgren 1973) (Figure 12), Ag-In (Figure 17) (Moser 2001) et Cd-In (Figure 15) (Dutkiewicz 1992) ont été largement étudiés dans la littérature et sont compilés dans la base de données SGSOL (SGTE 2004).

En comparaison, beaucoup moins d'études ont été menées sur le système ternaire Ag-Cd-In. Il s'agit d'études diagrammatiques et de modélisations Calphad. Les travaux issus de la littérature sur Ag-Cd-In sont présentés dans le Tableau 8 et les points expérimentaux provenant de ces études sont indiqués sur la Figure 11.

Auteurs	Composition	Phases étudiées	Elaboration	Techniques expérimentales	Température
(Snyder 1967)	$x_{Ag} > 70\%$	α / ζ	FI, recuit 24h à 560°C	MO ; DRX	Ambiante ; 315°C
(Krishnan 1971)	$30\% > x_{Cd} > 5\%$ $15\% > x_{In} > 5\%$	α	FI, recuit 10j à 600°C	DRX	Ambiante
(Venkat Reddy 1983)	$x_{Ag} > 70\%$	α	FI, recuit 7j à 600°C	DRX	Ambiante
(Venkat Reddy 1984)	$x_{Ag} > 70\%$	α	FI, recuit 7j à 600°C	DRX	Ambiante
(Venkat Reddy 1986)	$x_{Ag} > 70\%$	α	FI, recuit 7j à 600°C	DRX	Ambiante
(Shujuan 2004) ¹	AIC	α	?	?	?
(Horrocks 1991) : Jones + Robinson	AIC $x_{Cd}/x_{In} = 1/3$ $x_{In} = 60\%$	α ζ, L	FI	AT	25-900°C
(Bowsher 1986)	AIC	α	?	non précisé	non précisé
(Steinbrück 2010)	AIC	α	?	DSC	25-900°C
(Desgranges 1998)	Optimisation CALPHAD				
(Chevalier 1996)	Optimisation CALPHAD				

Tableau 8 : Travaux menés sur le système Ag-Cd-In

AIC : composition du crayon de contrôle : 80,9 at.% Ag, 14,2 at.% In, 4,9 at.% Cd

α : solution solide cfc basée sur l'argent ; ζ : solution solide hcp

FI : fusion par chauffage à induction

MO : métallographie optique, DRX : diffraction de rayons X, AT : analyse thermique, DSC : calorimétrie différentielle à balayage

¹ Article écrit en chinois, pas de traduction disponible à notre connaissance

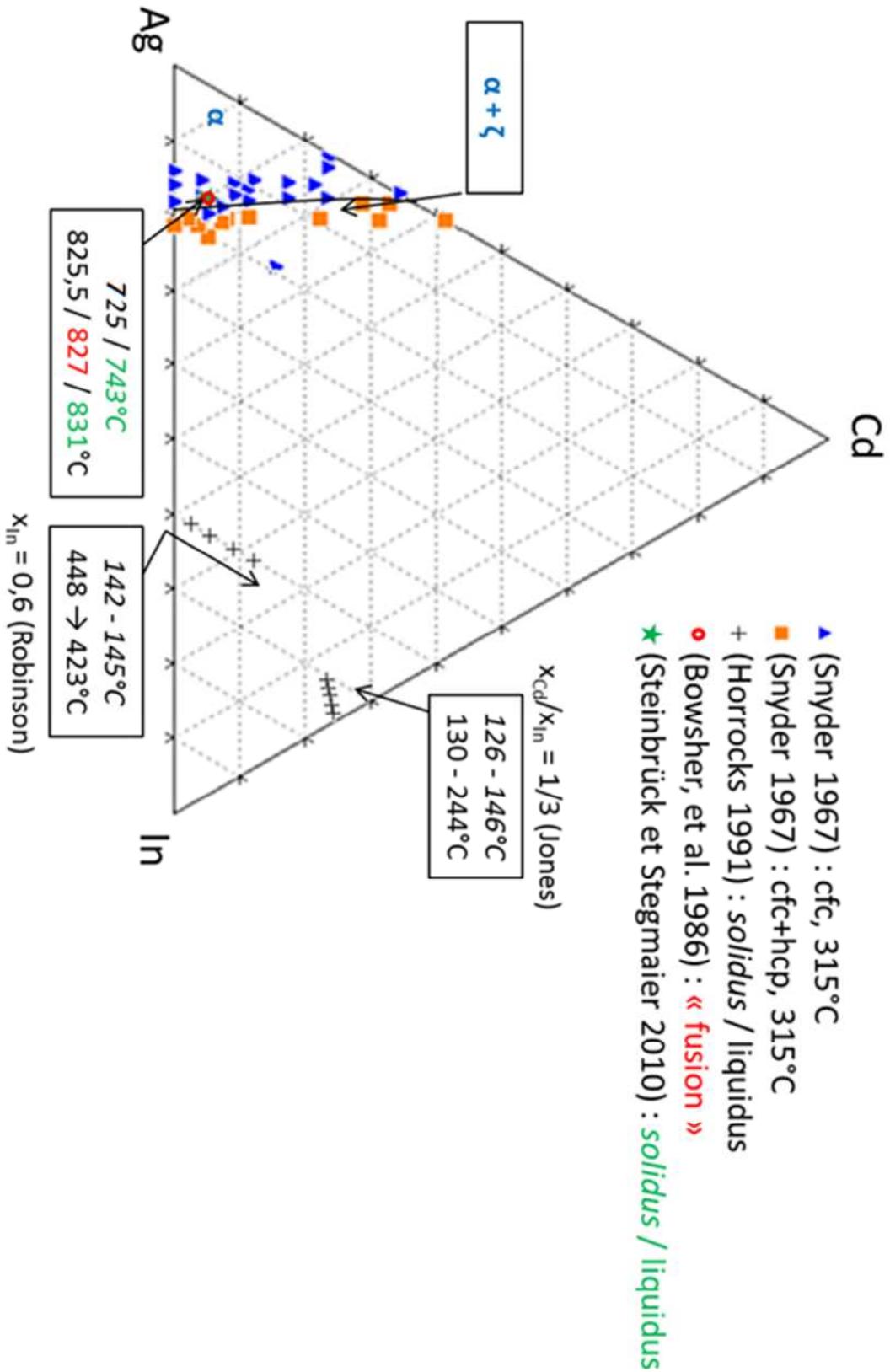


Figure 11 : Superposition des données expérimentales issues de la littérature sur le système Ag-Cd-In obtenues à différentes températures

2.2.1. Solution solide riche en argent

L'alliage absorbant des crayons de contrôle se présente sous la forme d'une solution solide de structure cubique à faces centrées riche en argent notée α . La plupart des études disponibles se sont focalisées sur cette phase.

En particulier, plusieurs auteurs ont mesuré la température de liquidus de la solution solide 80,9 at.% Ag, 14,2 at.% In, 4,9 at.% Cd. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 9. La mesure de (Bowsher 1986) est une température dite de « fusion » dont la méthode de détermination n'est pas précisée. Nous ferons l'hypothèse, par comparaison avec (Steinbrück 2010) qui précisent également le solidus, d'assimiler la mesure de (Bowsher 1986) à un liquidus. (Horrocks 1991) a déterminé les températures de solidus et de liquidus par calorimétrie différentielle à balayage.

(Ball 1991) ont réalisé des mesures d'analyse thermogravimétrique sur un crayon de contrôle. Au chauffage, une perte de masse de 5% correspondant à l'évaporation complète du cadmium a été constatée entre 550 et 820°C. Au refroidissement, le liquidus a été mesuré à 855°C, ce qui est en accord avec le diagramme Ag-In proposé par (Moser 2001). Ce résultat souligne l'importance de sceller l'échantillon dans un volume restreint afin de réduire la perte de masse de cadmium lors de l'analyse.

Auteur	Température de solidus (°C)	Température de liquidus (°C)
(Bowsher 1986)	/	827±10
(Horrocks 1991)	725	825,5
(Steinbrück 2010)	743	831

Tableau 9 : Températures mesurées de solidus et liquidus de l'alliage absorbant des crayons de contrôle

L'étendue en composition de la solution solide α a été déterminée par (Snyder 1967) à température ambiante, puis à nouveau après un recuit de 2 heures à 315°C. Des observations métallographiques et analyses par diffraction de rayons X ont permis de déterminer si les échantillons étaient monophasés (α) ou biphasés (α + une phase hcp). La limite de phase est très similaire aux deux températures.

D'autres travaux ont été menés par diffraction de rayons X sur la solution solide α . (Krishnan 1971) ont étudié la variation du paramètre de maille et la probabilité de défaut d'empilement en fonction de la composition. (Venkat Reddy 1983, Venkat Reddy 1984,

Venkat Reddy 1986) ont étudié les défauts à température ambiante et après recuit et déterminé la température de Debye pour plusieurs compositions. Enfin, des mesures de l'expansion thermique, de la chaleur latente, du module de Young, de la diffusivité thermique et de la conductivité ont été réalisées par (Shujuan 2004) sur l'alliage absorbant d'un crayon de contrôle.

2.2.2. Solution solide hexagonale compacte

Les composés binaires AgCd (Figure 12) et Ag₃In présentent la même structure cristallographique hcp (symbole de Pearson hP2, prototype Mg). (Snyder 1967) a établi l'existence d'une solution solide ternaire continue entre ces deux composés notée ζ.

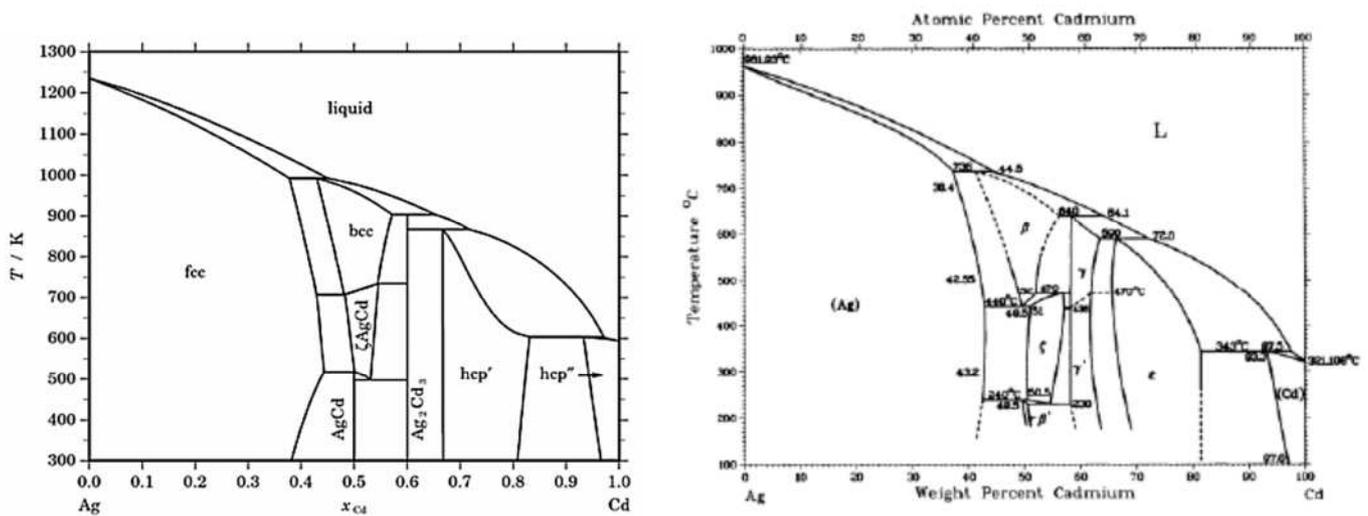


Figure 12 : Diagramme Ag-Cd calculé (SGTE 2005) (à gauche) et d'après l'ASM (à droite)

Une section isotherme partielle du diagramme Ag-Cd-In est tracée à 450 °C sur la Figure 13. Les contours des domaines monophasés sont indicatifs.

La limite entre les domaines α et α+ζ est reprise des travaux de (Snyder 1967) en supposant que celle-ci varie peu entre la température ambiante et 450 °C.

La limite entre les domaines α+ζ et ζ est tracée sous la forme d'un segment en pointillés car (i) cette limite de phases n'a pas été déterminée expérimentalement (ii) la phase AgCd stable à haute température (symbole de Pearson cI2, prototype W) est stable dans un domaine de composition étroit à 450 °C et modifie les équilibres de phases.

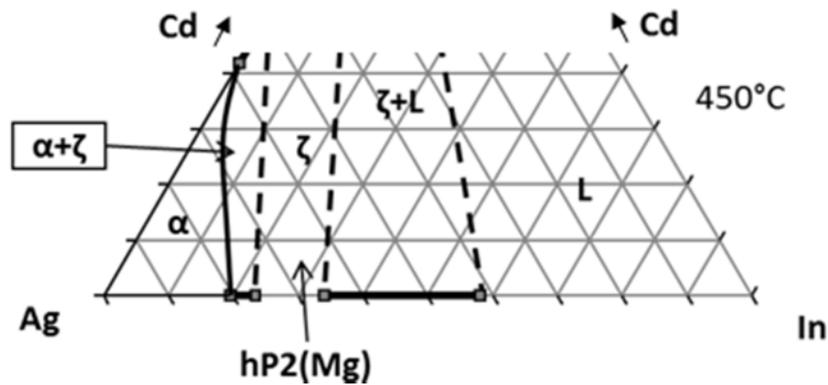


Figure 13 : Section isotherme partielle du diagramme Ag-Cd-In à 450°C. Les contours des domaines monophasés sont indicatifs

La solution solide binaire centrée autour de AgCd_3 présente la même structure et le même prototype que AgCd et Ag_3In . Nous supposons que la solution solide ternaire ζ (hcp) s'étend vers le côté Cd-In du triangle et constitue la seule phase en équilibre avec le liquide à 450°C. Les solidus et liquidus sont hypothétiques et représentés par des segments en pointillés.

Domaine de stabilité de la phase ζ (hcp)

Les travaux de (Horrocks 1991) incluent des données d'analyse thermique sur deux sections isoplèthes du diagramme en Figure 11 qui permettent d'obtenir des informations sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase hexagonale compacte. Les mesures peu documentées présentées par (Horrocks 1991) proviennent de deux rapports, respectivement de Jones et de Robinson.

(Horrocks 1991) a employé la méthode d'analyse thermique de Smith dont le principe est détaillé dans son manuscrit. Dans cette méthode non conventionnelle, une différence de température constante d'environ 25°C est imposée lors de l'analyse entre la température de l'échantillon et celle du four. L'échantillon est ainsi chauffé ou refroidi à puissance constante dans l'hypothèse où les constantes de transfert thermiques ne varient pas dans l'intervalle de température exploré. Cette méthode nécessite d'avoir une idée de l'intervalle de température dans laquelle une transition va se produire. L'échantillon est tout d'abord chauffé jusqu'à une température inférieure d'environ 20°C à la température supposée de la transition, puis stabilisé en température. Ensuite, l'échantillon est chauffé plus lentement à puissance constante de manière à obtenir une vitesse de chauffage de l'ordre de 1°C/min en l'absence de transition.

Auteur	Composition de l'alliage			Température des effets thermiques relevés (°C)
	X _{Ag}	X _{Cd}	X _{In}	
Jones	1,5%	24,6%	73,9%	125,7 ; 126,9 ; 128,0 ; 128,2 ; 130,4
	3,0%	24,3%	72,7%	127,3 ; 128,0 ; 129,7 ; 132,4 ; 134,9 ; 139,1
	4,5%	23,9%	71,6%	145,6 ; 145,7 ; 145,9 ; 239,9 ; 244,0
	6,0%	23,5%	70,5%	130,9 ; 133,7 ; 136,9 ; 139,4
	7,5%	23,1%	69,4%	141,7 ; 244,3
Robinson	37%	3%	60%	144,8 ; 448,3
	34%	6%	60%	144,4 ; 435,8
	31%	9%	60%	430,4
	28%	12%	60%	145,5 ; 423,1

Tableau 10 : Mesures d'analyse thermique de Robinson et de Jones reportées dans (Horrocks 1991)

En analyse thermique conventionnelle, pour s'affranchir des retards cinétiques susceptibles d'engendrer une incertitude sur la détermination du liquidus, en particulier au refroidissement, on détermine les températures de transition à plusieurs vitesses de chauffage et de refroidissement puis les températures d'équilibre sont obtenues par extrapolation à vitesse nulle. Ici une telle procédure n'a pas été suivie, ce qui rend la validité des résultats difficile à juger. De plus, la température maximale atteinte lors des analyses n'est pas précisée.

Mesures dans la section $x_{Cd}/x_{In} = 1/3$ par Jones

Les mesures dans la section $x_{Cd}/x_{In} = 1/3$ sont représentées sur la Figure 14.

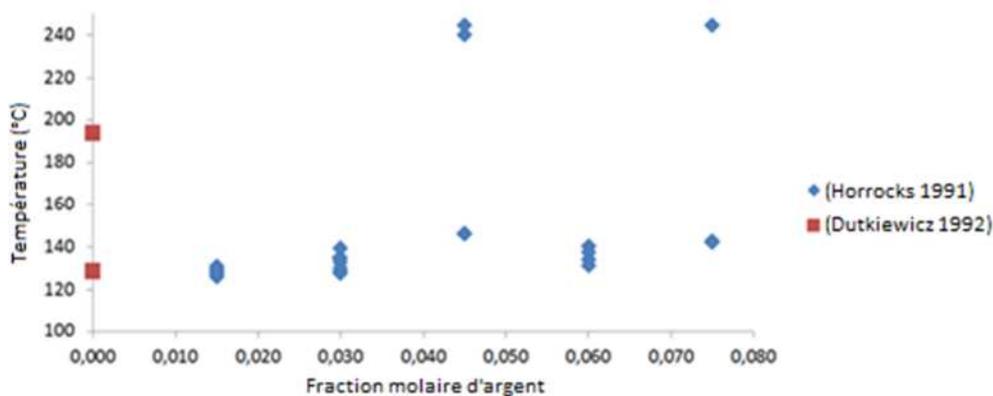


Figure 14 : Mesures d'analyse thermique par Jones dans la section isoplèthe $x_{Cd}/x_{In} = 1/3$

Un premier effet thermique est systématiquement détecté dans un intervalle de température restreint entre 125 et 140°C. Une autre transformation est repérée à 240°C pour deux des cinq échantillons. La composition binaire 25 at.% Cd, 75 at.% In étudiée par (Horrocks 1991) peut être comparée au diagramme binaire Cd-In (Dutkiewicz 1992).

Ce diagramme reproduit sur la Figure 15 met en évidence :

- ❖ la décomposition eutectoïde de Cd_3In à 127,9°C,
- ❖ un point eutectique de composition 74,9 at.% In à une température de 128,8°C,

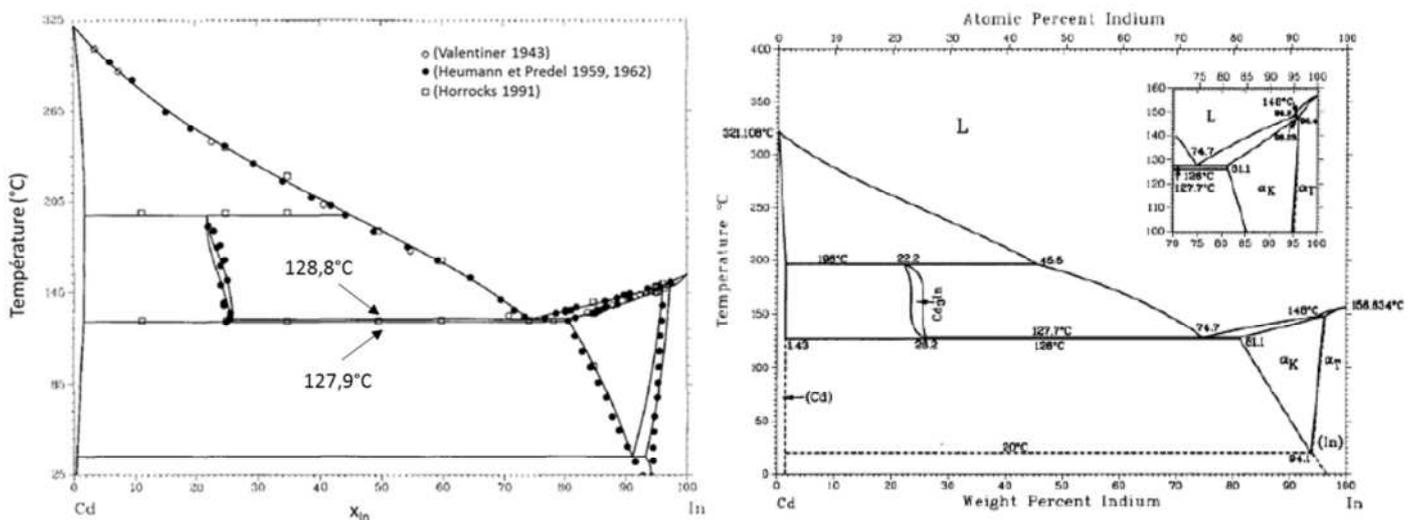


Figure 15 : Diagramme de phases Cd-In d'après (Dutkiewicz 1992) (à gauche) et d'après l'ASM (à droite)

Les températures des deux transformations invariantes binaires sont très proches et cohérentes avec les effets thermiques détectés par Jones aux températures les plus faibles pour les échantillons les plus pauvres en argent.

Le deuxième événement thermique n'est pas détecté de manière systématique. Il est possible de supposer que la technique utilisée et/ou la température maximale atteinte lors des analyses ne permet pas de repérer de manière fiable le franchissement du liquidus.

Mesures dans la section $x_{In} = 60\%$ par Robinson

Les données d'analyse thermique obtenues par Robinson sur la section $x_{In} = 60$ at.% sont reportées sur la Figure 16. Dans le domaine de composition exploré, deux effets thermiques sont relevés pour chaque échantillon : un effet à la température constante autour de 144-145°C et le second au-delà de 420°C qui décroît avec l'ajout de cadmium.

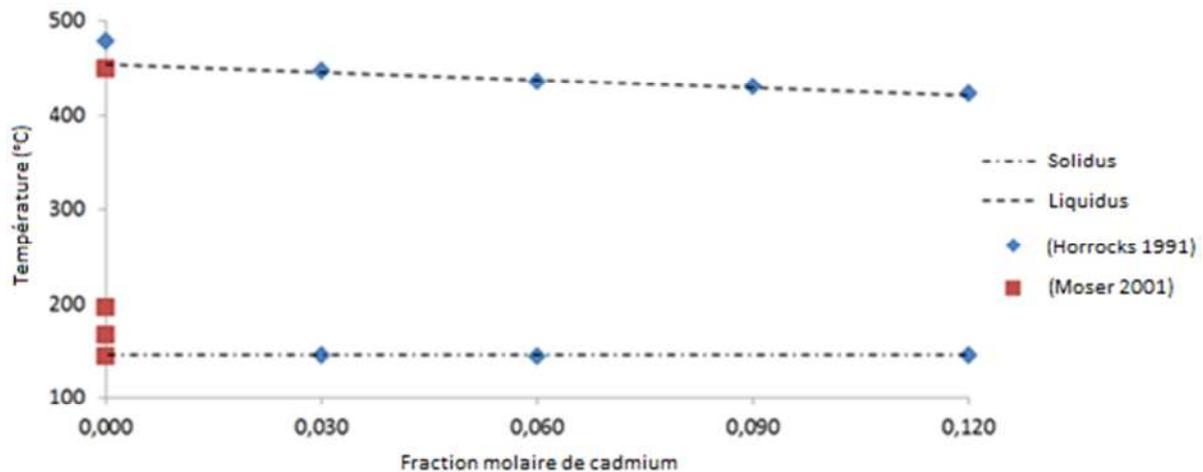


Figure 16 : Mesures d'analyse thermique par Robinson dans la section isoplèthe $x_{In} = 60\%$

La comparaison avec le binaire Ag-In représenté sur la Figure 17 montre que la transformation identifiée par Robinson à 144-145°C pourrait correspondre à la transformation eutectique binaire $AgIn_2 + In \rightarrow L$ à 144,8°C d'après (Moser 2001).

(Horrocks 1991) émet également des réserves sur la manière dont Robinson a repéré le liquidus sur les thermogrammes à la fois dans le système binaire Ag-In et dans le système ternaire Ag-Cd-In. En effet, le liquidus mesuré par Horrocks sur un échantillon binaire à 60 at.% In est égal à 450°C en bon accord avec (Moser 2001) mais inférieur de 29°C à la valeur mesurée par Robinson (479°C) sur un échantillon de même composition.

En résumé, pour la section isoplèthe $x_{In} = 60$ at.%, les mesures ternaires de Robinson montrent un accord relatif avec les données du système binaire Ag-In. Ainsi, comme pour les résultats de Jones, les températures de liquidus mesurées par ces auteurs devront être vérifiées.

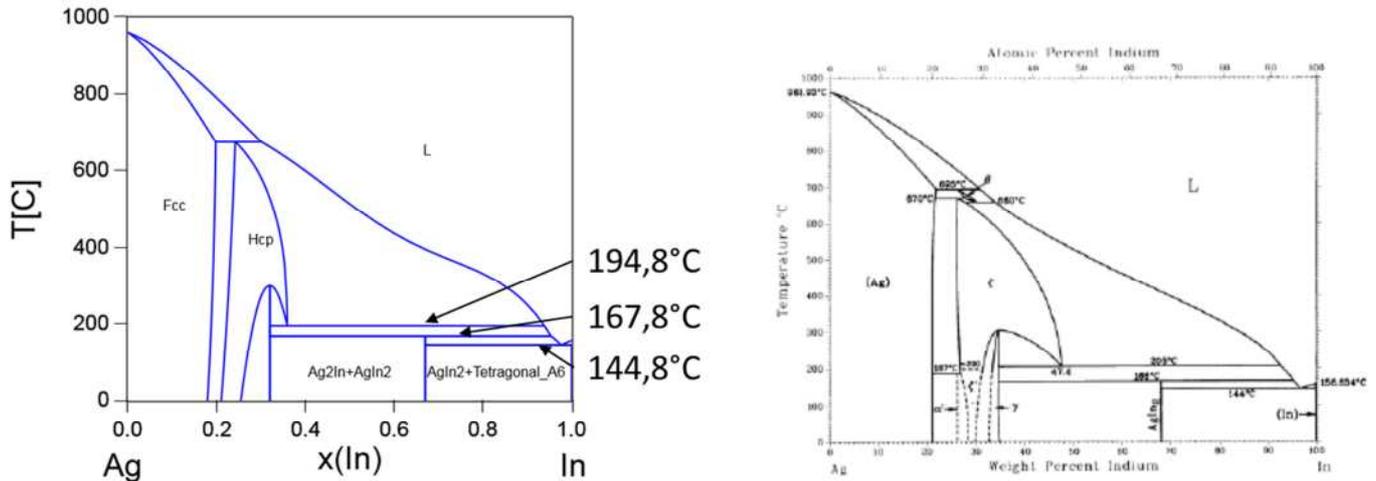


Figure 17 : Diagramme de phases Ag-In d’après (Moser 2001) (à droite) et d’après l’ASM (à gauche)

2.2.3. Modélisations thermodynamiques

Une modélisation thermodynamique selon la méthode CALPHAD permet d’obtenir un ensemble cohérent de données thermodynamiques, pour un système chimique donné, par une procédure d’optimisation en utilisant toutes les informations issues de calculs et expérimentales disponibles. Le principe réside en la description des enthalpies libres des différentes phases par ajustement de paramètres permettant de décrire toutes les données. La base de données ainsi constituée est utilisée pour calculer les équilibres de phases.

Plusieurs modélisations par la méthode CALPHAD du système ternaire Ag-Cd-In ont été proposées. Dans la mesure où les données expérimentales sont peu nombreuses, ces modélisations sont nécessairement imparfaites.

(Horrocks 1991) a proposé une première modélisation CALPHAD en s’appuyant exclusivement sur la description thermodynamique des systèmes binaires Ag-Cd, Cd-In et Ag-In. Aucun terme d’interaction ternaire n’a été ajouté. Ses propres données expérimentales dans le système ternaire ne sont pas reproduites correctement. La modélisation de (Horrocks 1991) ne rend pas non plus compte de la limite de la solution solide riche en argent établie par (Snyder 1967).

Une modélisation du diagramme quaternaire Ag-Cd-In-Sn réalisée par Ansara est présentée dans la thèse de (Desgranges 1998). La section isotherme à 350°C du diagramme Ag-Cd-In est représentée sur la Figure 18.

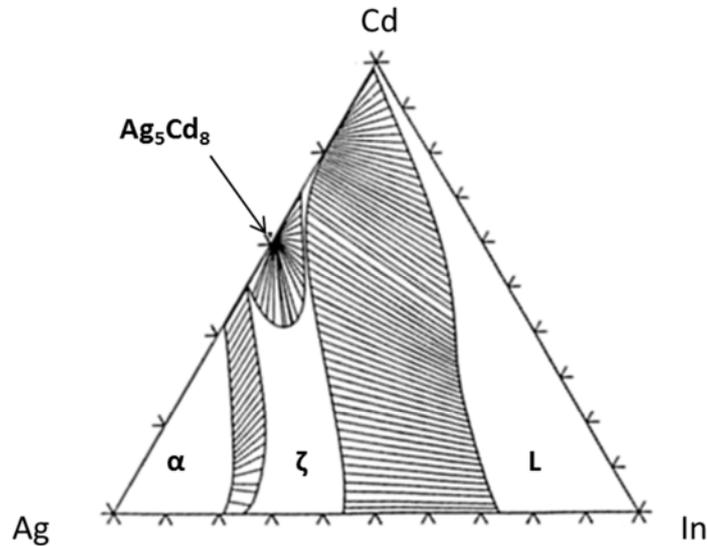


Figure 18 : Section isotherme à 350°C du diagramme Ag-Cd-In calculée par Ansara (Desgranges 1998)

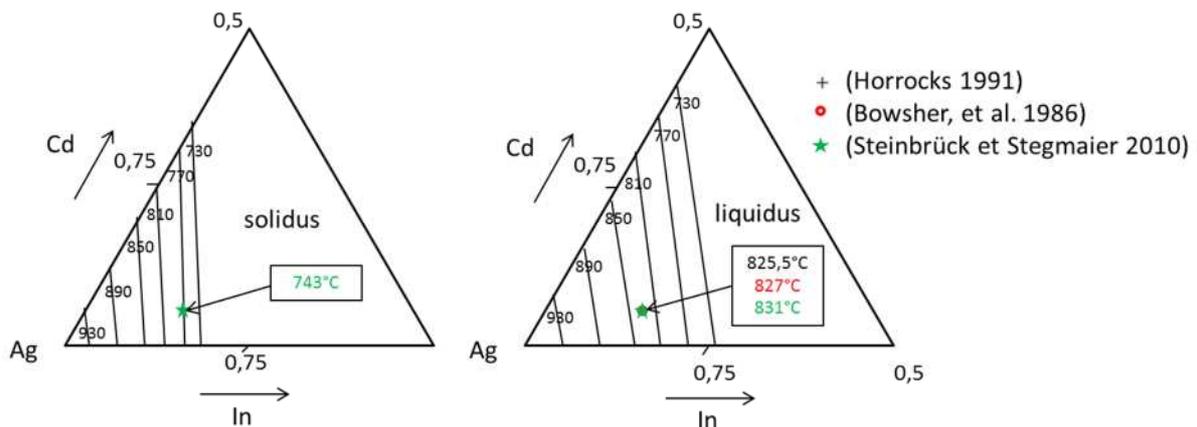


Figure 19 : Projections polythermes du solidus et du liquidus dans le coin riche en argent d'après (Chevalier 1996)

(Chevalier 1996) ont calculé le diagramme de phases Ag-Cd-In à partir des binaires optimisés et en introduisant des solutions solides ternaires. Aucune information expérimentale ternaire n'a été prise en compte. Les projections polythermes du solidus et du liquidus obtenues d'après cette modélisation sont reproduites sur la Figure 19. Ces projections sont en bon accord avec les mesures expérimentales du liquidus pour le crayon de contrôle et présentent un écart de 30°C avec la mesure du solidus par (Steinbrück 2010).

2.2.4. Conclusion

L'étude bibliographique a montré que le ternaire Ag-Cd-In est très peu connu, hormis dans la région riche en argent du diagramme ternaire où la limite de la solution solide α a été établie, ainsi que les températures de changements de phases pour la composition du crayon de contrôle. Des données expérimentales supplémentaires sont nécessaires afin de parvenir à une meilleure description du système.

En particulier, aucune grandeur thermodynamique ternaire n'est connue, en particulier pour la phase liquide qui est la phase du diagramme la plus importante pour la problématique des accidents graves. Nous avons donc procédé à des mesures d'enthalpies de mélange dans la phase liquide à 450°C.

Pour pouvoir exploiter pleinement ces mesures, il faut aussi déterminer l'extension en composition du domaine liquide à la température des mesures, ainsi que celle du biphasé adjacent. Nous avons donc choisi de réaliser des observations métallographiques d'échantillons recuits à 450°C.

En l'absence de données thermodynamiques des phases solides, il est nécessaire de préciser les lignes d'équilibre entre phases solide et liquide, d'où notre choix de réaliser des analyses thermiques par DSC, qui permettront également de confirmer ou d'infirmer les résultats de (Horrocks 1991).

Chapitre 3. Description des méthodes mises en œuvre

3.1. Choix des matériaux de creusets

L'étude de la thermodynamique des matériaux métalliques liquides à haute température est menée dans des creusets réfractaires. Le choix du matériau constituant le creuset est crucial. En effet, pour pouvoir étudier les transformations de phases dans la gamme de température concernée, les creusets doivent rester inertes vis-à-vis des échantillons et ne pas subir de transformations.

Tous les éléments étudiés dans le cadre de ce travail à l'exception du zirconium peuvent être fondus sans réactivité avec les matériaux classiquement utilisés tels que l'alumine ou le graphite.

Le zirconium en revanche possède une affinité importante avec l'oxygène, le carbone ou l'azote, ce qui le rend réactif avec de nombreux matériaux classiquement utilisés comme creusets.

Données bibliographiques sur le choix des creusets

Les travaux précédents sur le système argent-zirconium ont fait apparaître que tous les creusets utilisés interagissaient avec le zirconium.

❖ L'alumine présente une réactivité importante au-delà de 50 at.% Zr d'après (Raub 1948, Loehman 2003, Loehman 2005). Cependant, des creusets en alumine ont été utilisés par (Arpshofen 1991) pour des mesures de calorimétrie de dissolution dans le système Ni-Zr. Aucune réactivité n'a été observée à 1470°C et jusqu'à une teneur de 36,3 at.% Zr.

❖ Après fusion et refroidissement, les échantillons Ag-Zr restent solidaires des creusets en oxyde de béryllium (Loboda 1978, Fitzner 1992), ce qui suppose une réaction chimique. D'après (McDeavitt 2002b), il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction $Zr_{(s)} + BeO_{(s)} \rightarrow Zr(O) + Be$, qui se produit à l'interface échantillon-creuset entre 1500 et 1600°C.

❖ L'interaction avec le nitrure de bore (Zhou 1988, Zhang 1988) se traduit par une perte en Zr par rapport à la composition visée de l'alliage. D'après les diagrammes Zr-B et Zr-N (SGTE 2005), cette interaction peut être expliquée par la formation de composés définis Zr-B ou Zr-N à l'interface.

Ces trois matériaux peuvent être de bons candidats pour l'étude du domaine riche en argent du diagramme Ag-Zr. Cependant dans les domaines d'intérêt principal de cette

étude, à savoir la nature de la fusion des composés définis $AgZr$ et $AgZr_2$ et le liquidus dans la partie riche en zirconium du diagramme, il est nécessaire de se tourner vers des matériaux présentant la plus faible réactivité possible avec le zirconium. En ce sens, il est intéressant de s'appuyer sur la manière dont d'autres systèmes à base zirconium ont été étudiés expérimentalement.

❖ (Lomello-Tafin 1997) ont utilisé avec succès des creusets de tungstène pour l'étude par analyse thermique différentielle du système Au-Zr. Aucune réactivité n'a été observée à 1750°C pour des teneurs en zirconium atteignant jusqu'à 40 at.% Zr. Le tungstène pourrait s'avérer un bon candidat pour le matériau du creuset. En effet, il ne forme pas d'eutectique à bas point de fusion ni avec le zirconium ni avec l'argent (Hansen 1958), de plus d'après (Domagala 1952) la solubilité du tungstène dans le zirconium est inférieure à 0,5 at.% à 860°C.

❖ Plus généralement, (McDeavitt 2002a) indiquent que la plupart des matériaux oxydes sont susceptibles de réagir avec le zirconium lorsque celui-ci est à l'état liquide, suivant la réaction $Me_xO_y + \frac{y}{2}Zr \rightarrow x Me + \frac{y}{2}ZrO_2$. Parmi les exceptions figurent les oxydes de béryllium, de thorium, de calcium et d'yttrium. Comme indiqué en Figure 20, il s'agit des oxydes ayant l'enthalpie libre de formation par atome d'oxygène la plus faible, donc les plus stables thermodynamiquement.

❖ ThO_2 est à éviter en raison de sa toxicité chimique et de sa radiotoxicité.

❖ BeO est également toxique.

❖ Enfin CaO réagit violemment avec l'eau. Le creuset doit être introduit dans notre dispositif expérimental sous air. La mise sous argon ne s'effectue que dans un second temps. La chaux vive est donc trop délicate à utiliser dans ce cas de figure.

De manière générale, (McDeavitt 2002a) recommandent pour l'étude à haute température d'alliages à base zirconium l'utilisation de deux matériaux :

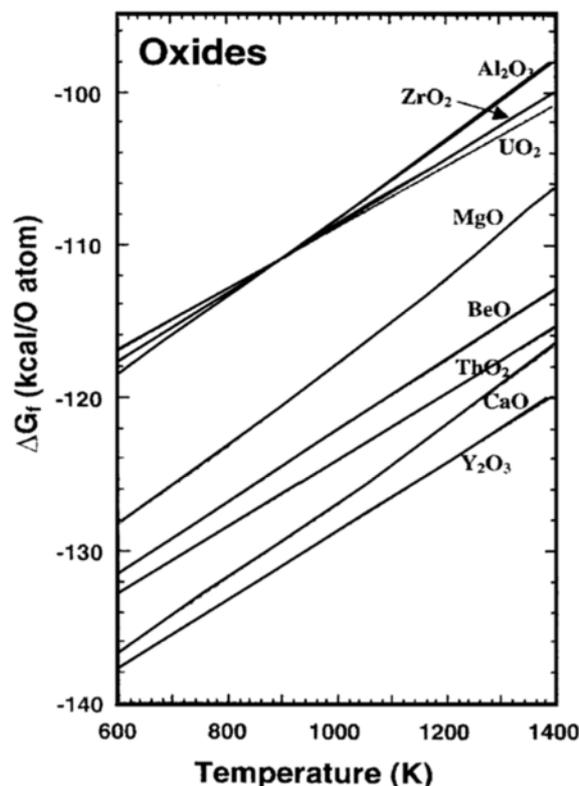


Figure 20 : Enthalpies libres de formation de divers oxydes en fonction de la température calculées par (McDeavitt 2002a)

- ❖ le carbure de zirconium ZrC , qui est inerte vis à vis du zirconium y compris au delà de la température de fusion, mais n'est pas disponible dans le commerce. Une méthode de fabrication, reportée par (Plevacova 2011), consisterait à fondre un anneau de zirconium positionné à l'intérieur d'un creuset en graphite pour former un liner de ZrC .
- ❖ l'yttrine Y_2O_3 , qui est le matériau oxyde le plus stable (Figure 20), donc le moins réactif vis à vis du zirconium. (Sudavtsova 2009) l'ont utilisé en tant que creuset en calorimétrie de dissolution dans le système Al-Zr. Y_2O_3 est inerte vis à vis du zirconium jusqu'à la température de fusion. Au-delà de cette température, aucune réaction d'oxydo-réduction n'a lieu, elle serait thermodynamiquement impossible, en revanche une interaction yttrium-zirconium se produit de façon limitée en surface. Y_2O_3 présente un second avantage, celui d'être un piège à oxygène. Sa réactivité vis à vis de l'oxygène peut être accrue par un traitement thermique sous atmosphère réductrice qui permet d'obtenir une composition sous-stœchiométrique Y_2O_{3-x} . L'atmosphère de travail est alors purifiée et les possibles interactions entre l'oxygène et le zirconium réduites. L'yttrine sous-stœchiométrique Y_2O_{3-x} a été utilisée en tant que matériau de cellule d'effusion de Knudsen dans le système Fe-Zr par (Chatain 2008) qui mentionnent à cet effet l'existence

d'une faible réactivité dans les conditions expérimentales suivantes : température comprise entre 1230 et 1580°C, composition entre 50 at.% et 95 at.% Zr.

Creusets retenus

Pour l'élaboration des échantillons argent-zirconium, il est possible de s'affranchir des difficultés liées au choix du creuset en utilisant la fusion à arc en creuset froid.

Pour la calorimétrie de dissolution de l'argent, du zirconium et des composés intermétalliques en bain aluminium, nous avons retenu des creusets en graphite. En effet :

- ❖ il a été montré que le graphite et l'aluminium n'interagissaient pas pour des températures de l'ordre de 720°C (Simensen 1991),
- ❖ l'argent et le zirconium sont introduits en concentrations respectivement inférieures à 1 et 0,2 at.%. Une interaction entre les bains et le creuset n'est que peu probable. A l'issue des manipulations, le démoulage des bains s'est effectué facilement et aucune variation de masse n'a été mesurée pour les bains et pour le creuset.

Concernant les traitements thermiques d'homogénéisation ou les analyses thermiques à haute température des alliages liquides contenant du zirconium en forte proportion, il est nécessaire de choisir un matériau adapté, et autant que possible de limiter la durée des excursions dans les domaines où le liquide est présent. Nous avons donc réalisé une étude comparative des creusets en alumine, en tungstène, en yttrine sous-stœchiométrique et en nitrure de bore. Les résultats de cette étude sont exposés dans la sous-partie 4.2.1.

Les échantillons argent-cadmium-indium ont tous été élaborés et étudiés en ampoule de silice scellée sous argon.

3.2. Préparation des alliages

Expérimentalement, la première étape est la préparation des alliages binaires ou ternaires. Celle-ci a été réalisée par fusion et mélange à l'état liquide des éléments simples. L'origine de ces éléments et leur pureté sont indiquées dans le Tableau 11.

En fonction du système étudié, le protocole d'élaboration est adapté aux contraintes liées à la chimie des éléments. Afin de s'affranchir de la réactivité du zirconium avec le creuset, les alliages binaires argent-zirconium ont été élaborés par fusion à arc électrique sous atmosphère d'argon purifiée. Les alliages ternaires argent-

indium-cadmium ont été préparés par fusion sous atmosphère d'argon en ampoule de silice scellée pour éviter la perte de cadmium par évaporation.

Élément	Fournisseur	Pureté minimale en wt. %
Argent	Engelhard CLAL	99,99%
Indium	Alfa Aesar	99,9999%
Cadmium	Alfa Aesar	99,95%
Zirconium	Alfa Aesar	99,95%

Tableau 11 : Matériaux utilisés pour préparer les échantillons

3.2.1. Fusion à arc électrique

Les échantillons binaires argent-zirconium ont été élaborés par fusion à l'aide d'un four à arc MAM-1 (Bühler).

A haute température et à l'état liquide, les échantillons sont particulièrement sensibles à l'oxydation, il est donc important de travailler sous une atmosphère exempte d'oxygène. Avant chaque fusion, le four, initialement sous air, a fait l'objet de trois purges successives : pour chaque purge, après atteinte d'un vide primaire de 5.10^{-3} mbar, le four est rempli d'argon Alphagaz Ar ① fourni par Air Liquide (spécifications : $H_2O < 3$ ppm, $O_2 < 2$ ppm, $C_nH_m < 0,5$ ppm). Ensuite, une bille de zirconium jouant le rôle de getter est fondue afin de piéger l'oxygène résiduel avant la fusion de la charge elle-même.

(Fitzner 1992) ont observé des phases secondaires riches en argent dans des alliages Ag-Zr formés par calorimétrie directe à $1200^\circ C$. Lors d'essais préalables, nous avons constaté un mélange difficile entre les deux éléments, avec au sein des échantillons la présence de nodules de zirconium, de dimensions millimétriques, n'ayant pas réagi. Afin de favoriser le mélange du zirconium et de l'argent liquide, le zirconium a été préalablement laminé à froid sous forme d'une feuille de $100\mu m$ d'épaisseur placée au sommet de la charge. Nous avons choisi de fondre les échantillons à douze reprises au minimum, en les retournant toutes les trois fusions. La durée d'une fusion est d'environ cinq secondes.

Au fil des fusions, nous avons observé une évaporation et une perte de masse associée, qui peut être attribuée exclusivement à l'évaporation de l'argent. En effet, l'argent est beaucoup plus volatil que le zirconium. La température maximale atteinte lors

de l'élaboration est nécessairement supérieure à 1855°C, température de fusion du zirconium. A cette température, la pression partielle de l'argent est de 0,14 atm, celle du zirconium est de $1,6 \cdot 10^{-8}$ atm (Hultgren 1973).

Une surcharge initiale d'argent a été ajoutée pour compenser cette évaporation. Les pesées régulières entre les fusions successives à l'aide d'une balance de précision 10^{-5} g ont permis de suivre l'évolution de la composition des échantillons au fil des fusions. La perte de masse étant régulière et de l'ordre de 0,2 mg par fusion pour un échantillon de masse totale 200 mg, le nombre de fusions effectuées est ajusté au cas par cas pour parvenir à la composition nominale souhaitée.

3.2.2. Traitements thermiques

Certains alliages argent-zirconium ou argent-indium-cadmium ont été soumis à des traitements thermiques d'homogénéisation. Celle-ci est pilotée par la diffusion des éléments. L'échantillon est alors chauffé lentement jusqu'à atteindre la température la plus élevée possible compatible avec l'objectif visé, maintenu à cette température constante, puis refroidi lentement. Le succès de cette démarche dépend alors de la taille de la microstructure avant traitement, des coefficients de diffusion, de la température et de la durée du traitement thermique.

Le scellement est effectué en ampoules de silice amorphe à l'aide du chalumeau oxyacétylénique. Les éléments d'alliage sont introduits dans les proportions souhaitées dans le tube. Les échantillons argent-indium-cadmium ne réagissent pas avec la silice et aucune précaution particulière n'a été prise. En revanche les alliages argent-zirconium sont isolés de la paroi de silice par une feuille de tantale. Il en est de même du zirconium pur introduit qui fait office de getter d'oxygène.

Le tube est placé sous atmosphère d'argon au moyen de dix cycles de purges à un vide primaire et de remplissages à pression atmosphérique d'argon puis scellé. La pression interne finale à température ambiante est choisie entre 0,5 et 1 bar d'argon, dans le but de limiter la pression interne pendant le recuit.

A la fin du traitement thermique, l'échantillon est soit refroidi lentement soit trempé par bris de l'ampoule dans l'eau selon l'objectif visé.

Echantillons argent-zirconium

Pour homogénéiser les échantillons, (Betterton 1958) ont effectué des recuits variant selon la composition entre 1 jour à 1300°C et 60 jours à 700°C. Dans le cadre de ce travail, les mêmes paramètres ont été suivis. Deux échantillons de compositions nominales respectives 50 at.% et 66,7 at.% Zr ont été recuits pendant 42 jours à 900°C afin d'obtenir les composés AgZr et $AgZr_2$ monophasés.

❖ L'échantillon $x_{Zr} = 50$ at.% brut de fusion est constitué majoritairement du composé défini AgZr. Une phase secondaire qui est une solution solide d'argent est présente aux joints de grains (Figure 21). Cette phase secondaire a totalement disparu à l'issue du recuit (Figure 22) : l'alliage AgZr est monophasé.

❖ Dans l'échantillon $x_{Zr} = 66,7$ at.% brut de fusion, trois phases AgZr, $AgZr_2$ et αZr sont présentes (Figure 23). A l'issue du recuit (Figure 24), trois phases AgZr, $AgZr_2$ et βZr restent présentes et l'échantillon reste hors équilibre. L'absence de la phase αZr est expliquée d'après l'analyse bibliographique (sous-partie 2.1) par la transformation eutectoïde $\alpha Zr + AgZr_2 \leftrightarrow \beta Zr$ à 820°C. (Taguchi 1994) ont établi les coefficients d'interdiffusion de l'argent et du zirconium, notés \tilde{D} , dans les phases AgZr, $AgZr_2$ et (βZr) en fonction de la température entre 700 et 920°C :

❖ dans la phase AgZr : $\tilde{D} = 1,5 \times 10^{-5} \exp(-167 \text{ kJ.mol}^{-1} / R T) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, soit à 900°C $5,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$;

❖ dans la phase $AgZr_2$: $\tilde{D} = 1,5 \times 10^{-6} \exp(-177 \text{ kJ.mol}^{-1} / R T) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, soit à 900°C $2,0 \times 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$;

❖ dans la phase (βZr) : $\tilde{D} = 6,0 \times 10^{-7} \exp(-159 \text{ kJ.mol}^{-1} / R T) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, soit à 900°C $5,0 \times 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$;

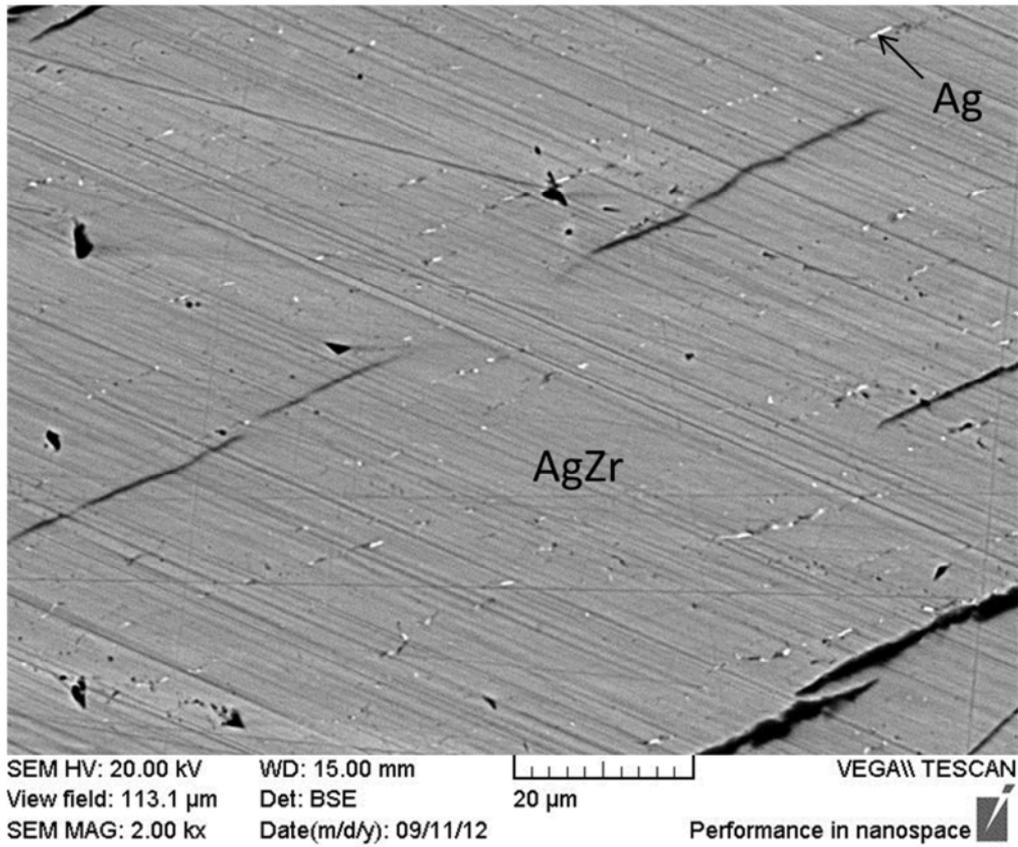


Figure 21 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion $x_{Zr} = 50$ at. %

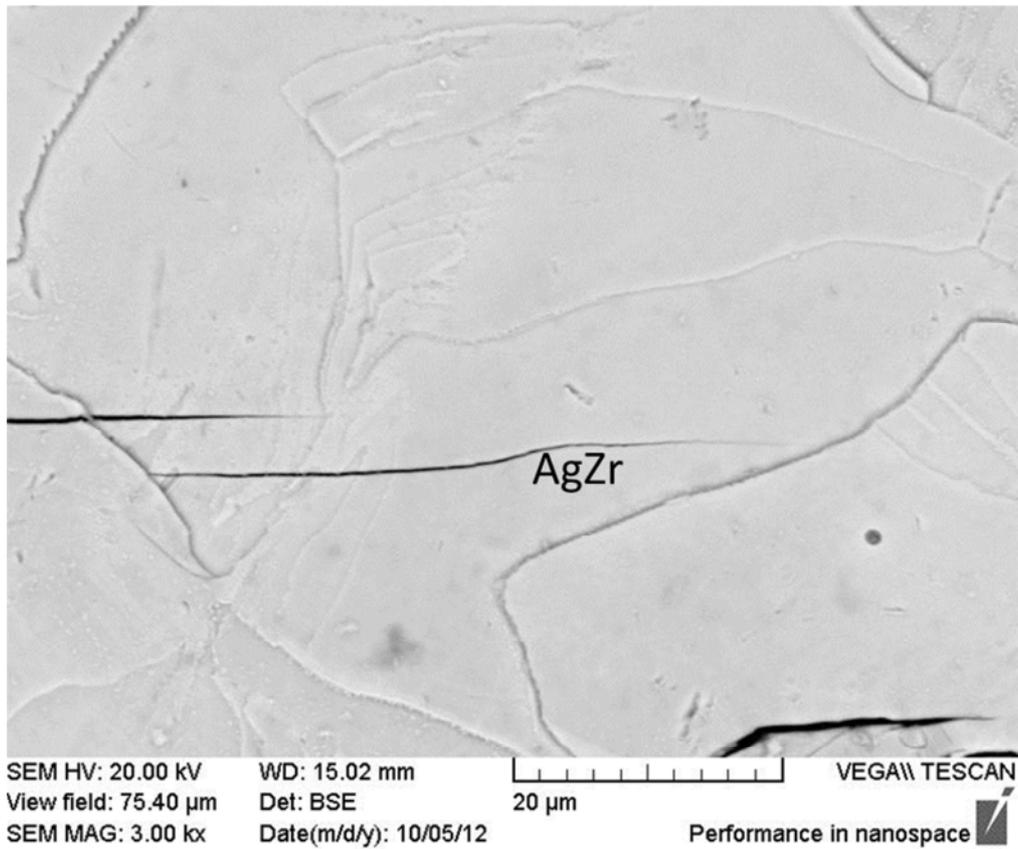


Figure 22 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $x_{Zr} = 50$ at. % recuit 42 jours à 900°C

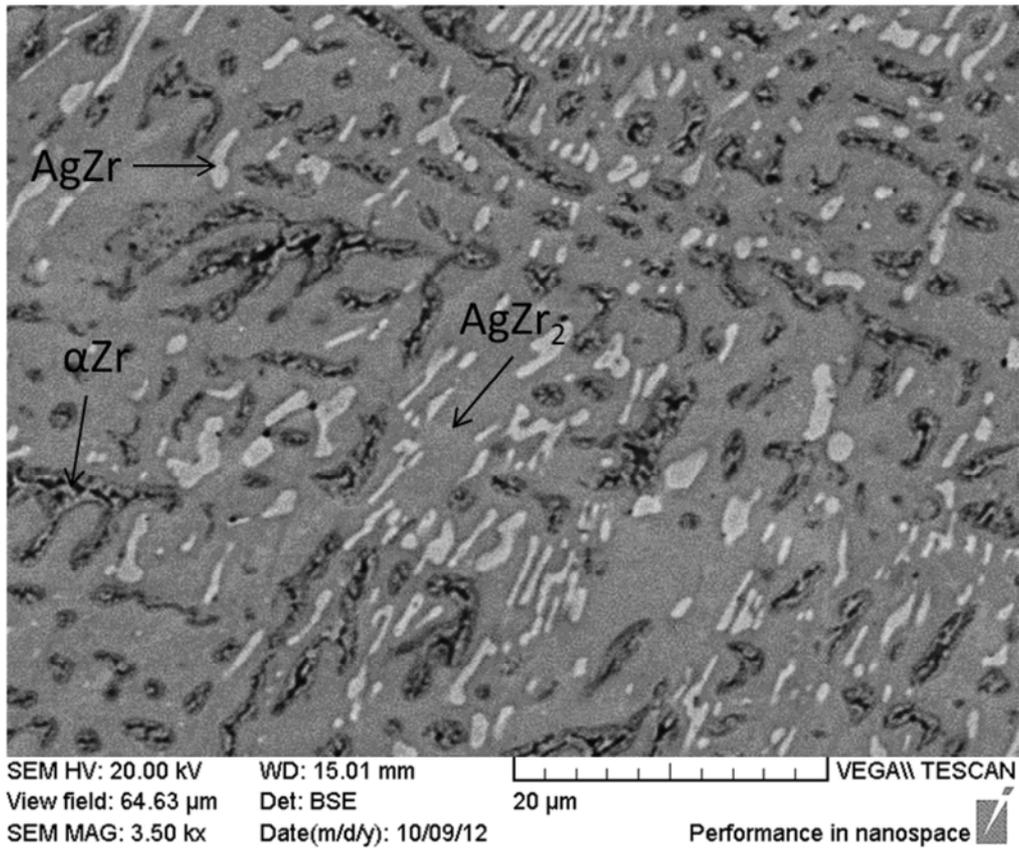


Figure 23 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion $x_{\text{Zr}} = 66,7$ at.%

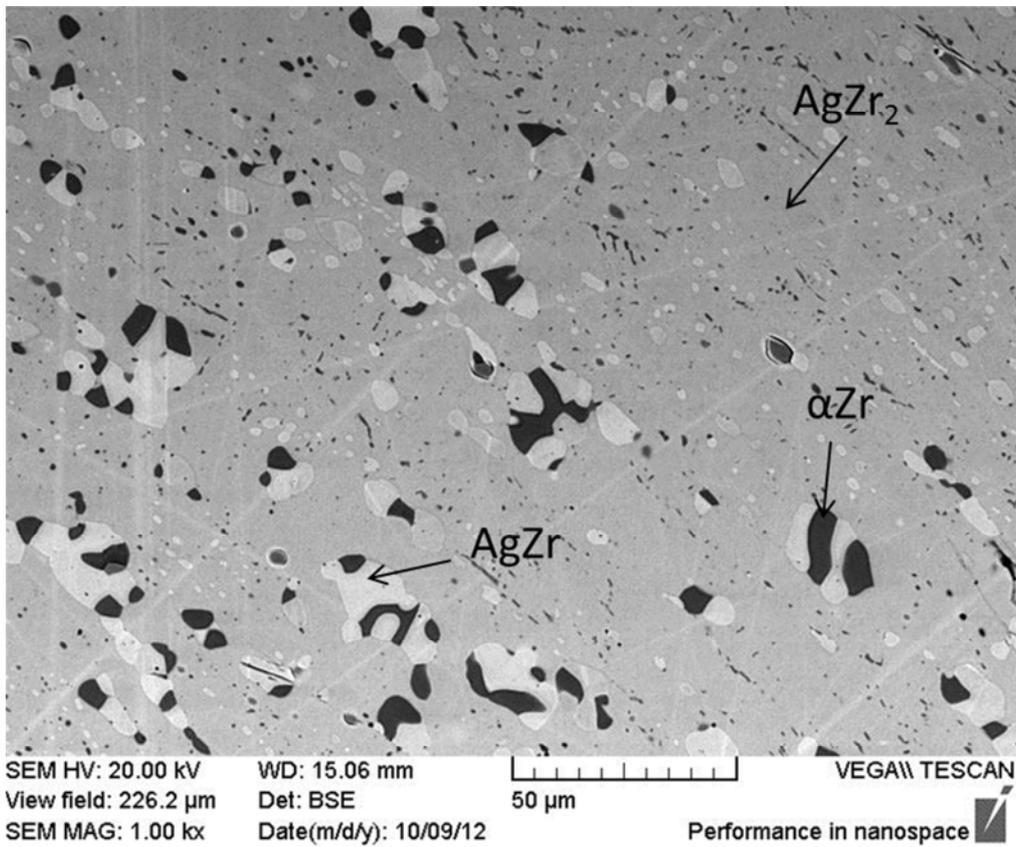


Figure 24 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $x_{\text{Zr}} = 66,7$ at.% recuit 42 jours à 900°C

D'après (Kurz 1998), le temps t nécessaire pour réduire un gradient de composition peut être calculé par la formule :

$$t = 0,3 \frac{\lambda^2}{\bar{D}}$$

où λ est la longueur nécessaire caractéristique de diffusion, en rapport avec la taille de la microstructure. Avec :

- ❖ $\lambda = 100 \mu\text{m}$, ce qui est largement supérieur aux dimensions caractéristiques des phases sur la Figure 23,
- ❖ $\bar{D} = 2,0 \times 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, soit la valeur du coefficient d'interdiffusion la plus faible parmi les trois phases en présence,

la valeur calculée du temps nécessaire pour homogénéiser l'alliage serait de $1,5 \times 10^5 \text{ s}$, soit 41h. La durée du traitement thermique réalisé est très largement supérieure à cette estimation. Cependant, le traitement thermique a été inefficace. Les phases secondaires se sont déplacées au sein de l'alliage en formant des amas globulaires biphasés (AgZr + BZr). La phase $AgZr_2$, pourtant plus stable que l'assemblage biphasé (AgZr + BZr), semble difficile à former.

L'augmentation des durées et des températures de recuit, qui pourrait favoriser la formation de la phase $AgZr_2$, est difficile à réaliser expérimentalement. En effet, les ampoules de silice utilisées sont susceptibles de se rompre en raison de la recristallisation de la silice amorphe. Pour cette raison, il nous a été impossible de synthétiser un alliage $AgZr_2$ monophasé.

Echantillons argent-cadmium-indium

Une série d'échantillons biphasés (ζ (hcp) + L) de même composition moyenne a été soumise à des recuits à 450°C pendant des durées variant entre 15 et 42 jours avant d'être trempés à l'eau. A l'issue du traitement thermique, ces alliages présentaient tous la même microstructure constitués de grains globulaires de phase solide ζ (hcp) et d'un mélange multiphasé issu du liquide trempé, sans gradient de composition au sein de la phase ζ (hcp). Nous en concluons qu'un traitement thermique de 15 jours à 450°C est supposé suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique pour ces échantillons, et par extension, pour l'ensemble des échantillons biphasés (ζ (hcp) + L) élaborés au cours de l'étude.

3.3. Caractérisation des alliages

3.3.1. Microscopie électronique à balayage et EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie (EDS) permet d'allier l'observation microscopique à l'analyse chimique quantitative.

Les images en électrons rétrodiffusés permettent d'observer un contraste chimique. Les éléments présentant les numéros atomiques plus faibles rétrodiffusent moins les électrons et apparaissent plus sombres.

La microanalyse électronique permet de déterminer la liste des éléments présents dans l'échantillon et leur proportion relative. Pour cela l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons. L'impact provoque l'émission de photons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon.

Dans ce travail, la mesure des compositions chimiques est semi-quantitative. L'intensité mesurée des pics est comparée à une librairie d'intensités standards, incluse dans le logiciel commercial. L'identification des éléments est réalisée de manière automatique. D'après (Newbury 1995), 95% des mesures de composition effectuées sont incluses dans un intervalle relatif de 25% autour de la valeur réelle, comme indiqué sur la Figure 25. La durée de comptage retenue pour l'acquisition d'un spectre est de 120s. Cette répétition de mesures est susceptible de réduire l'erreur relative et permet l'identification des phases en présence dans les échantillons étudiés.

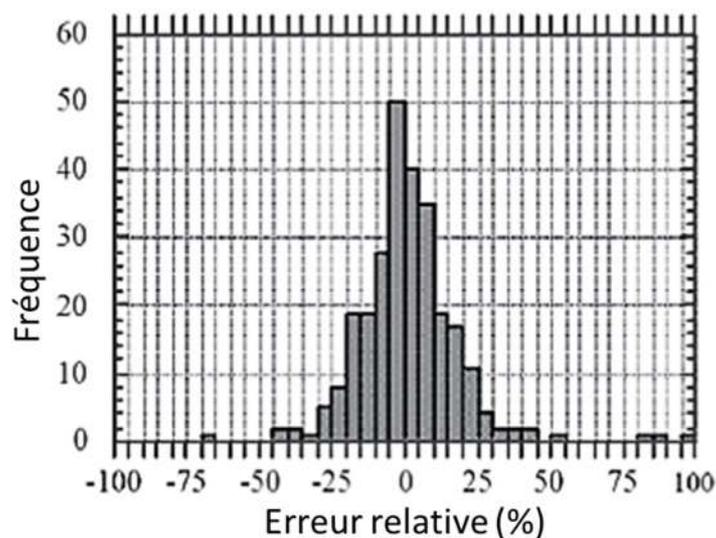


Figure 25 : Dispersion des mesures issues d'analyses EDS semi-quantitatives commerciales, d'après (Newbury 1995)

Deux microscopes à balayage ont été utilisés :

- ❖ un Philips XL30 muni d'un système d'analyse EDS (energy dispersive X-ray spectrometry) Oxford,
- ❖ un JEOL 6400 équipé d'un dispositif EDS Bruker Quantax.

Les échantillons ont été observés sous un faisceau d'électrons accélérés à 15 ou 20 keV pour l'observation MEB et à 20 keV pour l'analyse EDS.

Préparation des échantillons pour l'observation MEB/EDS

Les échantillons sont dans un premier temps tronçonnés à l'aide d'une scie diamantée, puis enrobés dans une résine époxy. La surface à observer est polie, d'abord à l'aide de papiers abrasifs SiC P180 jusqu'à P2400 (nomenclature ISO/FEPA correspondant à des tailles de grains allant de 82 à 8,4 μm), puis à l'aide de poudre d'alumine dont les tailles maximales de grains sont successivement de 6, 3 et 1 μm . L'alumine a été choisie plutôt que le diamant en raison de la faible dureté des échantillons. Les échantillons sont enfin rincés à l'éthanol et séchés sous un flux d'air chaud.

3.3.2. Analyse chimique des échantillons Ag-Zr

Une recherche des impuretés C et O a été réalisée par combustion et détection infrarouge au service central d'analyses du CNRS sur les éléments utilisés et sur un échantillon de stœchiométrie AgZr.

Échantillon	Taux d'oxygène	Taux de carbone
Ag	180 ppm	< 10 ppm
Zr	60 ppm	< 10 ppm
AgZr	80 ppm	< 10 ppm

Tableau 12 : Taux d'impuretés C et O mesurés par Combustion et Détection Infrarouge pour trois échantillons Ag, Zr et AgZr

Les résultats sont présentés dans le Tableau 12 et montrent que notre technique d'élaboration n'induit pas de pollution détectable en oxygène ou en carbone. Les

impuretés dosées dans notre échantillon AgZr étaient présentes dans les éléments utilisés pour l'élaboration.

A titre de comparaison, (Betterton 1958) ont également réalisé des analyses chimiques sur le zirconium utilisé dans leur étude. La teneur en carbone était comprise entre 79 et 204 ppm, la teneur en oxygène entre 21 et 150 ppm. Ces faibles niveaux d'impuretés avaient néanmoins un effet sur les propriétés thermodynamiques des échantillons les plus riches en zirconium. (Betterton 1958) ont constaté que la transformation normalement invariante $\alpha Zr + AgZr_2 \rightarrow \beta Zr$ se produisait sur un intervalle de température de quelques degrés.

Dans ce travail, les échantillons les plus riches en zirconium contiennent 88 at.% Zr, et nous supposons que la faible pollution en oxygène, qui est constitutive du matériau, n'est pas susceptible d'altérer de manière significative les données diagrammatiques ou les mesures thermodynamiques.

Les analyses EDS des échantillons Ag-Zr ont cependant mis en évidence une pollution surfacique en oxygène qui peut être issue du polissage, l'eau ayant été utilisée comme solvant.

3.4. Calorimétrie de dissolution

3.4.1. Principe

L'enthalpie standard de formation d'un composé défini peut être mesurée de plusieurs manières.

La calorimétrie de réaction directe consiste à réaliser la réaction de formation $aA + bB \rightarrow A_aB_b$ du composé défini A_aB_b dans le calorimètre et à mesurer directement l'effet thermique mis en jeu lors de cette réaction. Pour le système Ag-Zr, d'après (Fitzner 1992), cette technique n'est pas applicable. Les échantillons sont inhomogènes en raison de la faible interdiffusion des éléments.

L'enthalpie de formation peut être déterminée indirectement par calorimétrie de dissolution. Elle est calculée à l'aide d'un cycle de Hess à partir des enthalpies de dissolution à dilution infinie $\Delta_{sol}H^\infty$ du composé défini étudié et des éléments ou composés choisis comme référence qui le constituent, dans un même solvant à une même température, selon l'équation suivante écrite par exemple pour les composés Ag_xZr_y :

$$\Delta_f H^{25^\circ C}(Ag_xZr_y) = x\Delta_{sol}H^\infty(Ag) + y\Delta_{sol}H^\infty(Zr) - \Delta_{sol}H^\infty(Ag_xZr_y) \quad (3.1)$$

Dans le cas d'un solvant métallique, pour s'affranchir des effets de dilution et de l'interaction éventuelle soluté-soluté, il est nécessaire de déterminer l'enthalpie partielle de mélange du composé dans le solvant, extrapolée à dilution infinie $\Delta_{sol}H^\infty$. Il est donc nécessaire d'étudier un grand nombre de compositions pour que cette valeur soit déterminée avec précision. La solubilité de l'élément dans le solvant devra donc être aussi suffisamment étendue.

Dans le cas d'une solution aqueuse, l'extrapolation des enthalpies de dissolution à dilution infinie est généralement difficile car la nature des espèces présentes en solution diffèrent fortement en fonction de la concentration du soluté, à faible dilution. Pour que le calcul de l'enthalpie de formation d'un composé reste possible, il est nécessaire de mesurer des enthalpies de dissolution correspondant toujours à une même concentration finale en soluté et la plus faible possible. Une analyse calorimétrique consiste donc ici à réaliser deux dissolutions dans un même solvant : celle de l'alliage Ag_xZr_y considéré et celle du mélange mécanique $xAg+yZr$ de même stœchiométrie.

3.4.2. Choix du couple solvant-température

Le choix du couple solvant - température est une étape majeure en calorimétrie de dissolution. De ces choix dépendent la faisabilité de la mesure et l'incertitude obtenue sur la valeur de l'enthalpie de formation.

Pour que les enthalpies de dissolution mesurées soient du même ordre de grandeur que les enthalpies de formation mises en jeu et ainsi limiter l'incertitude de mesure sur l'enthalpie de formation, les liaisons chimiques du solvant choisi doivent être du même type que celles des éléments chimiques à dissoudre. Dans ce travail, les solvants répondant le mieux à ce critère sont a priori les solvants métalliques.

En ce qui concerne le choix de la température, il est nécessaire que :

- ❖ les éléments purs et les composés définis se dissolvent tous dans le solvant à la température de travail,
- ❖ les dissolutions soient suffisamment rapides en regard de la stabilité thermique du calorimètre.

A cette température, le solvant doit être à l'état liquide, et sa tension de vapeur doit être suffisamment faible. En effet, une analyse calorimétrique dure entre 15 et 24h, et des pertes significatives de solvant pourrait fausser le calcul de la concentration en soluté et donc l'extrapolation de l'enthalpie de dissolution à dilution infinie. Par ailleurs, l'enthalpie de vaporisation du solvant affecterait la mesure de l'enthalpie de dissolution.

De la même manière, à la température de travail, les échantillons doivent être sous forme solide ou liquide et avoir une pression de vapeur suffisamment faible pour qu'aucune perte de masse significative n'apparaisse pendant leur dissolution. On essaiera généralement de travailler à la température la plus faible possible compte tenu de ces contraintes.

Deux couples solvant-température ont été choisis pour la détermination des enthalpies de formation des composés dans le système Ag-Zr : l'aluminium liquide à 723°C et une solution aqueuse d'acide nitrique 10M et d'acide fluorhydrique en concentration très faible ε à 25°C.

3.4.3. Description des calorimètres et modes opératoires

3.4.3.1. Calorimètre haute température

Description du calorimètre

Le calorimètre isotherme de type Tian Calvet haute température (Figure 26) est constitué d'un four entouré d'une série d'isolants permettant d'obtenir une forte inertie thermique. A l'intérieur du four se situent deux thermopiles constituées de plusieurs centaines de thermocouples Pt / Pt-Rh 13%. Ces deux piles sont montées en opposition afin de s'affranchir des perturbations thermiques extérieures sur la mesure.

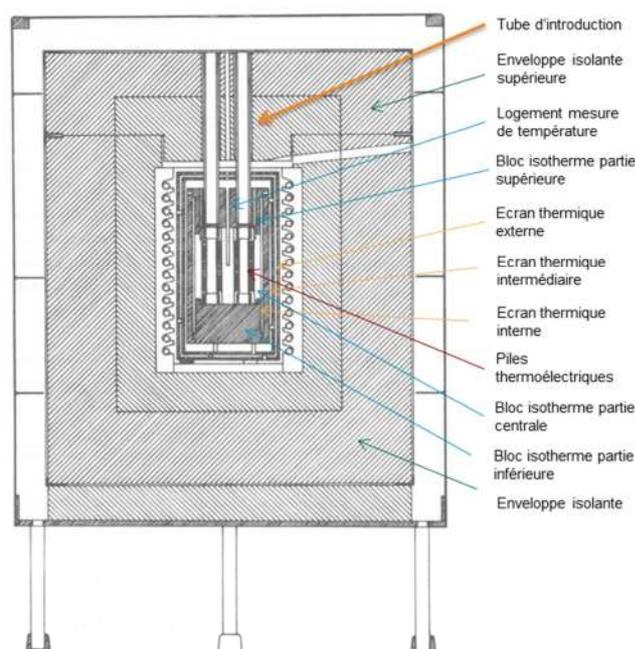


Figure 26 : Schéma du calorimètre Tian-Calvet haute température utilisé

Ce calorimètre mesure par effet Seebeck le flux de chaleur différentiel échangé entre chaque thermopile et l'enceinte thermostatée. La quantité de chaleur est alors obtenue en intégrant le flux différentiel mesuré sur la durée du phénomène.

Le creuset contenant le solvant est placé dans une canne en silice située au centre de la pile laboratoire où se déroule le phénomène. A l'extérieur du calorimètre, les échantillons sont contenus avant la chute dans un barillet mis en rotation par un moteur à courant alternatif 1t/24h, le canal de chute se situe à la verticale du creuset.

Protocole expérimental

Afin de prévenir l'oxydation du solvant métallique ainsi que celle des échantillons, l'ensemble du dispositif expérimental est dans un premier temps placé sous atmosphère d'argon (Alphagaz ①) à température ambiante avant dissolution, au moyen de dix cycles de purges à un vide primaire et de remplissages à pression atmosphérique. Pour minimiser le risque d'oxydation dû aux impuretés présentes dans le gaz (teneur initiale de l'argon en O₂ spécifiée < 2 ppm), il est purifié par effet getter par un tube de zirconium pur positionné dans une zone chaude la plus proche possible du creuset.

L'introduction de la canne dans le calorimètre induit une forte perturbation thermique dans la zone de mesure. Un temps de stabilisation, de l'ordre de deux à trois heures, est alors nécessaire avant de rétablir l'équilibre thermique matérialisé par une ligne de base stable sur le signal calorimétrique. Les échantillons sont alors introduits dans le bain. Entre chaque chute, un délai de stabilisation suffisant est maintenu afin que la dissolution se termine et que le signal calorimétrique revienne au niveau de la ligne de base initiale.

On suppose que lors de la chute, instantanée, l'échauffement de l'échantillon est nul (hypothèse adiabatique). Ainsi, l'intégralité de l'échauffement s'effectue dans la zone de la thermopile. L'énergie mesurée tient donc compte à la fois de l'énergie de dissolution et de l'énergie d'échauffement entre la température ambiante et la température de travail.

Une analyse calorimétrique consiste à faire chuter successivement entre 5 et 8 échantillons de quelques mg à quelques dizaines de mg d'un même composé X dans le solvant. En début d'analyse, le solvant est "pur", c'est à dire que la concentration en soluté X est nulle.

Lors de l'analyse, le flux thermique différentiel est enregistré en continu en fonction du temps.

Dépouillement des thermogrammes

Le thermogramme ainsi enregistré est constitué d'une série de pics, dont la forme varie en fonction de la cinétique de dissolution. Les effets d'échauffement purs sont homothétiques.

L'intégration des pics est effectuée numériquement par la méthode des trapèzes. L'élément le plus sensible dans l'intégration du pic est le choix de la ligne de base avant et après l'événement thermique. Celle-ci est déterminée afin de tenir compte de son évolution sur deux heures d'enregistrement ou plus.

Certains paramètres, tels que la position de la canne de silice dans le calorimètre et donc du creuset dans la pile thermoélectrique, ou la valeur mesurée de la température ambiante, ne sont pas rigoureusement reproductibles d'une manipulation à l'autre. Pour s'affranchir de ces variations, chaque analyse calorimétrique est répétée à plusieurs reprises, et la chaîne de mesures fait l'objet d'un étalonnage lors de chaque manipulation.

L'étalonnage est basé sur la mesure des effets thermiques d'échauffement d'un matériaux de référence (série de 4 à 8 chutes). Les matériaux de référence sont l'alumine α monocristalline, dont la valeur de l'enthalpie massique d'échauffement est certifiée (Archer 1993), ou l'aluminium de pureté supérieure à 99,95%, dont les valeurs d'enthalpies molaires d'échauffement et de fusion sont également bien connues (Dinsdale 1991).

3.4.3.2. Calorimètre Calsol

Description du calorimètre

Le Calsol (Figure 27) est un calorimètre basculant isotherme, de type Tian-Calvet régulé à 25°C avec des variations maximales de température de l'ordre de 10^{-4} °C, situé dans une salle thermo-régulée à $(22,0 \pm 0,1)$ °C.

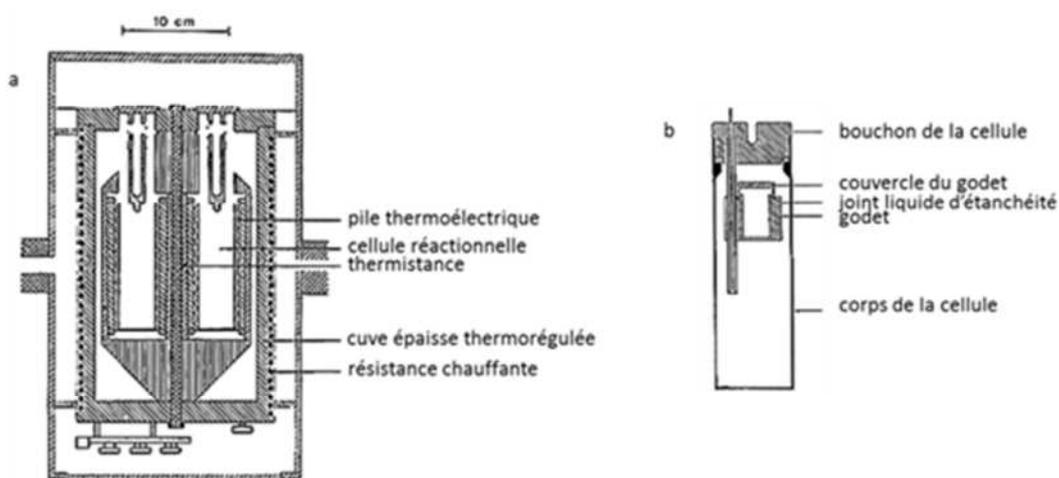


Figure 27 : a) Coupe du calorimètre Calsol b) Coupe d'une cellule réactionnelle

Deux cellules réactionnelles sont placées dans deux piles thermoélectriques montées en opposition. Le corps de la cellule réactionnelle « de référence » contient 50 mL d'eau. La cellule réactionnelle « échantillon » en KEL-F, une résine fluorée résistante aux acides, en particulier HF, contient 50 mL de solvant et l'échantillon à dissoudre. Ce dernier, d'une masse proche de 0,9 mg, est placé initialement dans un godet en KEL-F fermé par un couvercle de platine reposant dans une gorge circulaire remplie de n-décane assurant la fonction de joint liquide d'étanchéité. Aussi bien le platine que le n-décane sont inertes vis à vis du solvant et n'altèrent pas la mesure.

Après un délai de dix heures nécessaire pour la stabilisation du signal calorimétrique, la rotation régulière du calorimètre est activée. Cette agitation est maintenue pendant un nombre prédéfini de basculements de manière à favoriser la dissolution complète de l'échantillon (jusqu'à 3700 basculements en 24h dans notre étude). Les masses dissoutes sont mesurées à l'aide d'une balance de précision 10^{-6} g.

Lors de l'analyse, le flux thermique différentiel est acquis en continu en fonction du temps. Le thermogramme ainsi enregistré est donc constitué d'un pic dont la forme varie en fonction de la cinétique de la dissolution.

Dépouillement des thermogrammes

L'intégration du pic est effectuée de la même manière que pour les thermogrammes issus du calorimètre haute température. L'élément clé pour cette intégration est le choix de la ligne de base. Avant la dissolution de l'échantillon, le signal calorimétrique est acquis en continu pendant deux heures, établissant une ligne de base initiale stable. Lorsque l'échantillon est totalement dissous, le signal rejoint la valeur initiale de la ligne de base avec une reproductibilité de 0,3 μ V.

Chaque analyse calorimétrique est répétée dans les mêmes conditions.

L'étalonnage de la chaîne de mesure est effectué périodiquement, par mesure de l'enthalpie de dissolution du composé étalon tri-hydroxyméthyl-amino-méthane dans HCl 0,12 M, dont la valeur est extraite de (Prosen 1973).

3.5. Analyse thermique différentielle

3.5.1. Principe

Le principe de l'analyse thermique différentielle repose sur la mesure d'une différence de température entre l'échantillon à analyser et un corps inerte de référence ne présentant pas de transformation dans la zone de température explorée, disposés dans deux enceintes identiques régulées en température et soumises à des cycles thermiques identiques. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont constantes.

Le signal différentiel ou thermogramme est représenté en fonction du temps ou de la température. Sur ce thermogramme, les transitions de phases endothermiques ou exothermiques au sein de l'échantillon sont détectées par des déviations par rapport à la ligne de base. Les températures de transitions sont ainsi mesurées.

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique différentielle dans laquelle le signal est quantifié en énergie. Par rapport à l'ATD, elle permet la détermination des températures de transition, des capacités thermiques et des enthalpies de transitions de phases.

3.5.2. Description du dispositif expérimental

Les échantillons ternaires argent-cadmium-indium, d'une masse de 200 à 500 mg, ont été étudiés dans un appareil Setaram/DSC 111 utilisable jusqu'à 900°C.

Les échantillons binaires argent-zirconium, d'une masse voisine de 100 mg, ont été étudiés dans une ATD couplée à un analyseur thermogravimétrique Setaram/ATD-TG 92 qui peut atteindre 1600°C. La balance a une portée maximale de 20 g et sa limite de détection est de 1 µg.

3.5.3. Mesure des températures de transition et incertitudes

Lorsqu'aucune transformation de phase ne se produit dans l'échantillon, la différence de température entre l'échantillon et la référence est constante. Le signal différentiel est donc constant, voisin de 0 mW, et constitue la ligne de base.

Lors d'une transition de phase, une différence de température apparaît entre l'échantillon et la référence. Le sens de cette différence de température dépend de la nature endothermique ou exothermique de la transition. Une variation du signal différentiel est détectée.

Transformation invariante

A pression constante, dans le cas particulier d'une transformation invariante (Figure 28), la température de l'échantillon, initialement égale à la température de la référence, reste constante tandis que celle de la référence suit la température programmée linéairement. Le signal différentiel décroît donc de façon linéaire tout au long de la fusion de l'échantillon.

Pour identifier la température de la transition de phase à une vitesse de chauffage donnée, deux choix sont possibles :

- ❖ le repérage de la température T_1 à laquelle le signal se différencie de la ligne de base. Cette méthode est la plus juste d'après (Boettinger 2006) et a été privilégiée.
- ❖ La température T_2 correspondant à l'intersection entre l'extrapolation de la ligne de base et celle du régime linéaire correspondant à la transformation de phase (température onset). Cette méthode est applicable lorsque la ligne de base est bruitée et qu'il est impossible de visualiser correctement le décrochement de la ligne de base. Cette méthode a donc ponctuellement été utilisée à défaut.

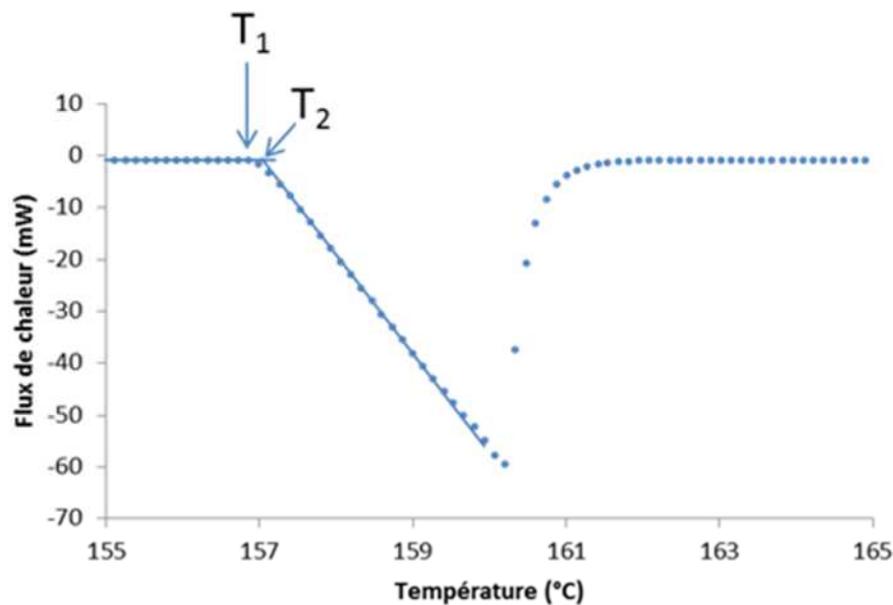


Figure 28 : Signal différentiel au chauffage à une vitesse de 0,5 °C/min pour un échantillon d'indium pur. La température est corrigée après étalonnage de l'appareil.

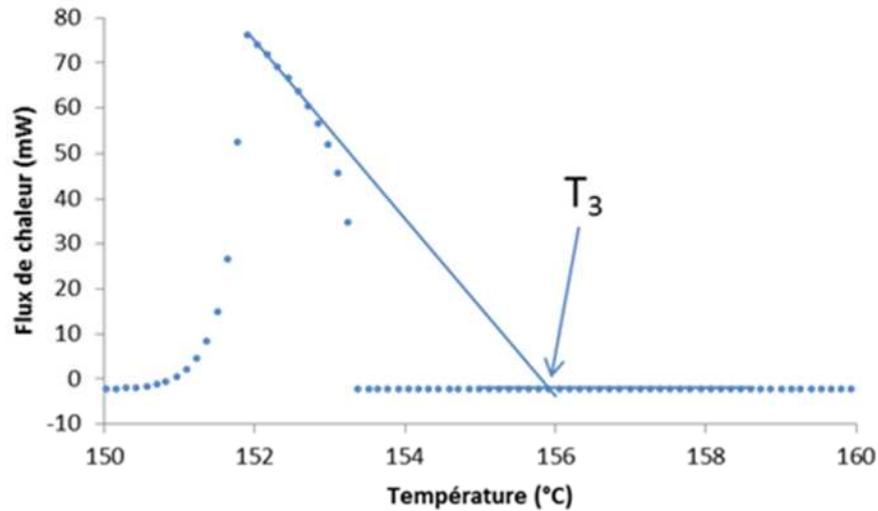


Figure 29 : Signal différentiel au refroidissement à une vitesse de 0,5 °C/min pour un échantillon d'indium pur. La température est corrigée après l'étalonnage de l'appareil.

Au refroidissement, lorsque la germination est instantanée, le signal différentiel évolue de façon linéaire comme au chauffage. Dans le cas contraire qui est couramment observé, un phénomène de surfusion entrave la cristallisation. La Figure 29 illustre ce phénomène. La température de transition vraie correspond à l'intersection entre la ligne de base et l'extrapolation du domaine de variation linéaire du signal différentiel.

Liquidus

Au chauffage, pour un alliage dont la fusion s'effectue au travers d'un domaine multiphasé, la fin du processus de fusion se traduit par un changement brutal de régime thermique donc une rupture de pente plus ou moins nette du signal différentiel qui correspond à la température de liquidus à la vitesse de chauffage considérée. Le retour à la ligne de base s'effectue en suivant une décroissance exponentielle d'après la loi de Newton.

Etalonnage des appareils DSC et ATD-TG

L'échelle internationale de température ITS-90 est définie par rapport aux points de fusion de plusieurs corps purs. Afin d'étalonner les appareils en température, ces mesures sont effectuées pour une série de corps purs dont les points de fusion couvrent au mieux la gamme de températures auxquelles les expériences sont menées.

L'étalonnage de l'appareil DSC a été réalisé à partir d'indium ($T_{\text{fus}} = 156,5985^{\circ}\text{C}$), de zinc ($T_{\text{fus}} = 419,527^{\circ}\text{C}$), d'antimoine ($T_{\text{fus}} = 630,6^{\circ}\text{C}$) et d'aluminium ($T_{\text{fus}} = 660,323^{\circ}\text{C}$) (Figure 30).

La température de fusion n'est définie qu'à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, pour réaliser l'étalonnage du DSC, les températures de fusion des corps purs ont été mesurées à différentes vitesses de chauffage et de refroidissement et les températures des transitions relevées (Figure 30) ont été extrapolées à une vitesse nulle. In fine, La correction appliquée aux températures mesurées est une fonction affine de la température : $T_{\text{réelle}} = 1,00327 T_{\text{mesurée}} + 4,68435$.

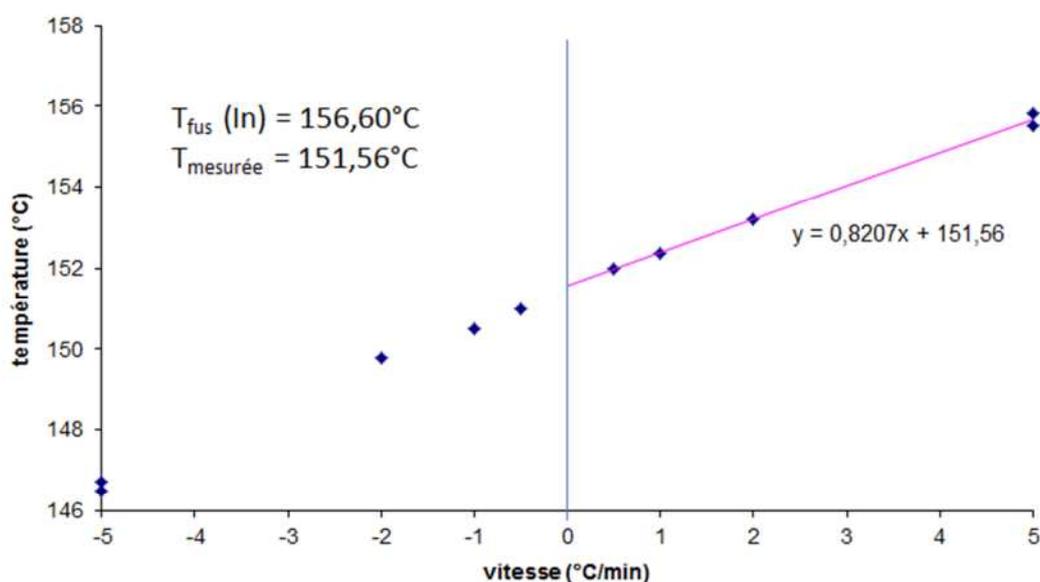


Figure 30 : Température de fusion de l'indium pur mesurée par DSC en fonction de la vitesse de chauffage.

Dans le cas du système ATD-TG, le protocole expérimental spécifique à l'étude, détaillé ultérieurement au § 4.2.1, impose de ne réaliser qu'une seule analyse thermique par échantillon. Dans ces conditions, l'extrapolation des températures de transition à vitesse nulle n'est pas praticable.

L'étalonnage de l'appareil ATD-TG a été réalisé à partir d'étain ($T_{\text{fus}} = 231,928^{\circ}\text{C}$), de zinc ($T_{\text{fus}} = 419,527^{\circ}\text{C}$), d'aluminium ($T_{\text{fus}} = 660,323^{\circ}\text{C}$), d'argent ($T_{\text{fus}} = 961,78^{\circ}\text{C}$), d'or ($T_{\text{fus}} = 1064,18^{\circ}\text{C}$) et de nickel ($T_{\text{fus}} = 1455^{\circ}\text{C}$) à différentes vitesses de chauffage et de refroidissement. La correction appliquée à la température mesurée est fonction non seulement de la température mais également de la vitesse de chauffage. A la vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ qui a été choisie pour la plupart des analyses ATD-TG, la correction appliquée à la température est $T_{\text{réelle}} = 0,9988 T_{\text{mesurée}} + 1,948$.

Chapitre 4 : Système Ag-Zr

4.1. Mesures calorimétriques

La calorimétrie de réaction directe est une méthode permettant de mesurer l'enthalpie de formation de composés définis. Pour le système Ag-Zr, les travaux de (Fitzner 1992) ont montré que la réaction entre Ag et Zr à 1200°C n'était pas totale, probablement en raison de la faible diffusion du zirconium dans le mélange. Une augmentation de la température de réaction améliorerait la diffusion mais offrirait plus de possibilités de réactions secondaires entre l'échantillon et le creuset ou l'atmosphère.

Nous avons donc choisi de réaliser de nouvelles mesures thermodynamiques en déterminant l'enthalpie de formation des composés définis AgZr et AgZr₂ par calorimétrie de dissolution isotherme.

Les enthalpies de formation $\Delta_f H^{25^\circ\text{C}}$ des composés Ag-Zr sont calculées à partir de la différence des enthalpies de dissolution à dilution infinie $\Delta_{\text{sol}} H^\infty$ des éléments purs, ici Ag et Zr, dans le même solvant à la même température, d'après l'équation (4.1) :

$$\Delta_f H^{25^\circ\text{C}}(\text{Ag}_x\text{Zr}_y) = x\Delta_{\text{sol}} H^\infty(\text{Ag}) + y\Delta_{\text{sol}} H^\infty(\text{Zr}) - \Delta_{\text{sol}} H^\infty(\text{Ag}_x\text{Zr}_y) \quad (4.1)$$

Il est important de souligner que quelle que soit la précision de ces mesures, il est possible de montrer que si les propriétés thermodynamiques de toutes les phases sont fixées, une variation de 1 kJ.mol⁻¹ de l'enthalpie de formation de AgZr ou de AgZr₂ modifie considérablement les équilibres entre phases dans le domaine $x_{\text{Zr}} > 50\%$.

La Figure 31 présente quatre diagrammes de phases Ag-Zr calculés à partir des valeurs de la base NUCLEA (Cheynet 2004). Les seules données thermodynamiques qui diffèrent suivant les diagrammes sont les enthalpies de formation des deux composés. Celles-ci sont comprises dans le domaine d'incertitude des résultats expérimentaux issues de l'étude de (Fitzner 1992).

$$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}(\text{AgZr}) = -3,12 \pm 3,13 \text{ kJ. mol}^{-1} \text{ d'atomes}$$

$$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}(\text{AgZr}_2) = -1,47 \pm 2,89 \text{ kJ. mol}^{-1} \text{ d'atomes}$$

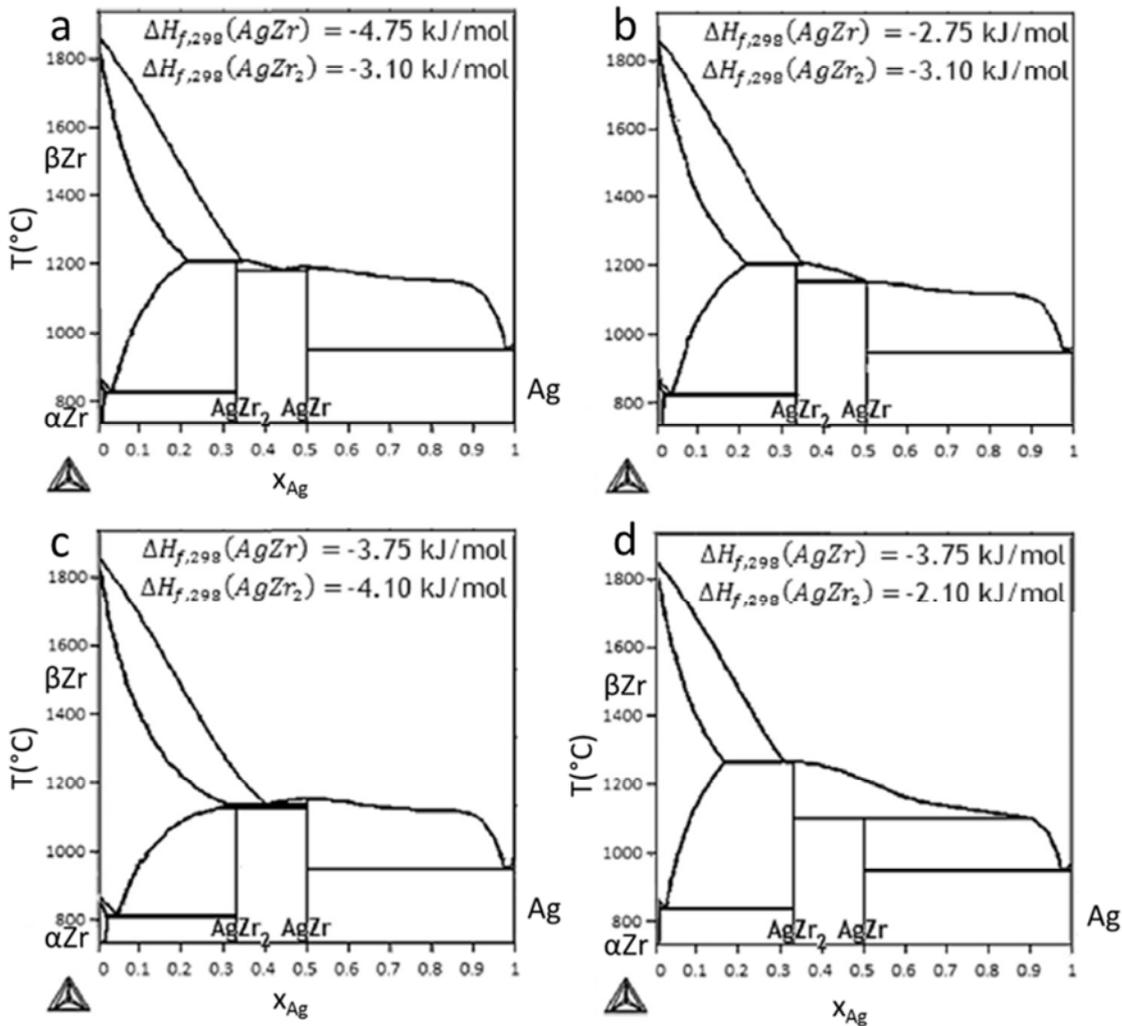


Figure 31 : Diagrammes de phases Ag-Zr calculés à partir des valeurs de la base NUCLEA (Cheynet 2004) et du logiciel Thermocalc. Les seules données thermodynamiques modifiées entre les différentes modélisations sont les enthalpies de formation des composés définis.

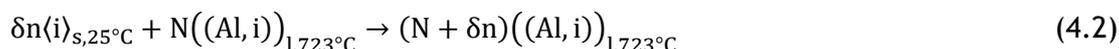
Dans ces différentes modélisations, le composé AgZr_2 peut être décrit à fusion incongruente à une température supérieure à la fusion du composé AgZr . Le composé AgZr est à fusion congruente sur les diagrammes de la Figure 31a et de la Figure 31c et à fusion incongruente sur ceux de la Figure 31b et de la Figure 31d. Ce dernier diagramme ne reproduit pas le domaine $x_{\text{Zr}} < 50\%$ tel qu'établi dans la littérature.

4.1.1. Calorimétrie de dissolution en bain d'aluminium

L'aluminium a été utilisé comme solvant pour la mesure d'enthalpies de formation d'autres composés définis dans des systèmes ternaires incluant Ag ou Zr, à des températures voisines de 700°C. Le choix de la température de travail est un compromis entre l'optimisation du ratio signal calorimétrique/bruit et celui de la cinétique de dissolution. Nous avons choisi 723°C. Nos valeurs mesurées d'enthalpies de dissolution mesurées de Ag et de Zr pourront donc être comparées à la littérature.

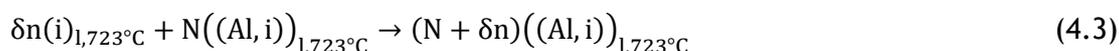
A 723°C, les solubilités du zirconium et de l'argent dans l'aluminium liquide sont respectivement de 0,06 at.% (Wang 2001) et de 66 at.% (Hultgren 1973). Pour le système Ag-Al, la fraction molaire d'argent atteinte dans nos expériences est très inférieure à la solubilité. Une détermination précise de cette valeur n'est donc pas nécessaire pour notre étude. En revanche, la solubilité du zirconium dans l'aluminium est particulièrement faible. Les mesures disponibles sont concordantes avec des valeurs de 0,07 at.% d'après (Fink 1939) et 0,06 at.% par (Chiotti 1964) qui ont récemment été confirmées par les données expérimentales de (Dezellus 2014) : 0,08 at.%.

Pour chaque série de mesures, des fragments d'argent, de zirconium ou du composé AgZr monophasé ont été jetés successivement dans le bain d'aluminium. Lors de chaque chute de δn moles, un effet thermique noté Q_i ($i = \text{Ag}, \text{Zr}$ ou AgZr) a été mesuré, correspondant à la réaction (4.2) :



Cet effet thermique rapporté à la quantité de matière $\Delta H_i = Q_i / \delta n$ représente la somme de trois contributions :

- ❖ L'échauffement de l'échantillon $H(\langle i \rangle_{s,723^\circ\text{C}}) - H(\langle i \rangle_{s,25^\circ\text{C}})$, depuis la température ambiante jusqu'à la température du bain, endothermique,
- ❖ La dissociation du réseau cristallin de l'échantillon à la température du bain, $H(\langle i \rangle_{l,723^\circ\text{C}}) - H(\langle i \rangle_{s,723^\circ\text{C}})$, analogue à une fusion, endothermique,
- ❖ Le mélange à l'état liquide entre l'échantillon et le bain, correspondant à la réaction (4.3) et noté $\Delta H'_i$ dans la suite de ce travail. Cet effet peut être endothermique ou exothermique.



Pour chaque chute de i dans Al, l'enthalpie $\Delta H'_i$ est reliée à l'enthalpie partielle de mélange de i dans Al, définie par $\partial H / \partial n$. D'après le théorème des accroissements finis, $\Delta H'_i = \partial H / \partial n$ pour une valeur de concentration intermédiaire entre celles avant et après la chute. Comme l'indiquent (Zakulski 1993), si la différence de concentration est faible et si la dérivée seconde $\partial^2 H / \partial n^2$ varie peu, la concentration intermédiaire peut être estimée en calculant la concentration obtenue si la quantité de matière ajoutée avait été réduite de moitié.

Calorimétrie de dissolution de Ag dans Al liquide à 723°C

Sept séries de chutes d'argent dans l'aluminium ont été réalisées dans une gamme de composition $0,0\% < x_{Ag} < 0,9\%$. Un thermogramme représentatif est montré sur la Figure 32, illustrant que la réaction est endothermique.

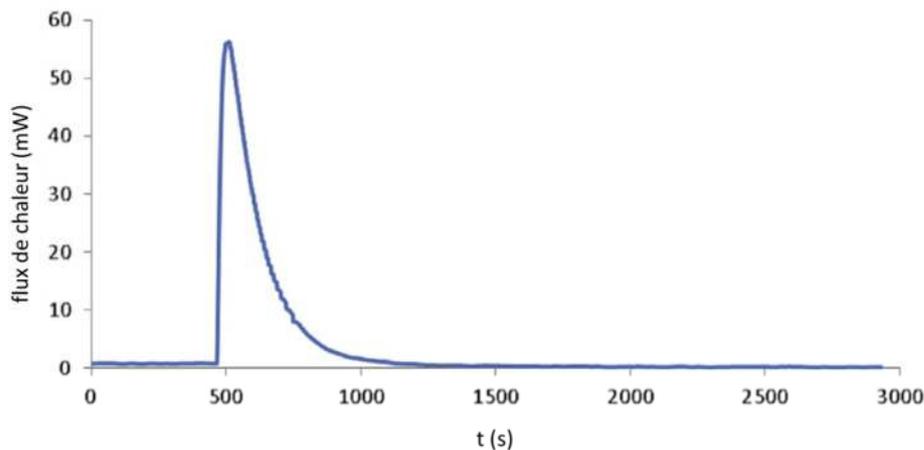


Figure 32 : Thermogramme représentatif de la dissolution d'un échantillon d'argent dans un bain d'aluminium liquide à 723°C. Les valeurs positives de flux de chaleur correspondent à des effets endothermiques dans la cellule de mesure

Les valeurs obtenues sont reportées en fonction de la fraction molaire d'argent sous la forme $\Delta H_{Ag} = Q_{Ag} / \delta n$ dans le Tableau 13.

	x_{Ag} (at.%)	ΔH_{Ag} (kJ.mol ⁻¹)		x_{Ag} (at.%)	ΔH_{Ag} (kJ.mol ⁻¹)
Série 1	0,0234	40,66	Série 5	0,0385	41,33
	0,0902	37,96		0,1323	40,94
	0,2080	39,66		0,2697	41,30
Série 2	0,0239	39,25	0,3788	39,02	
	0,1190	41,22	0,4402	40,93	
	0,2690	37,67	Série 6	0,0455	40,18
Série 3	0,0454	40,48		0,1985	42,50
	0,1490	41,42		0,3652	38,64
	0,2770	37,69		0,4736	40,50
	0,4350	38,20		0,5789	37,64
	0,6160	38,29		0,7214	38,56
	0,8460	38,76	Série 7	0,0513	41,08
Série 4	0,0842	40,65		0,1862	42,18
	0,2197	41,15		0,4011	41,81
	0,2995	39,93		0,5576	37,72
	0,3984	41,87	0,6321	39,03	

Tableau 13 : Enthalpies de dissolution de l'argent dans l'aluminium (ΔH_{Ag}) mesurées par calorimétrie de dissolution isotherme. Les états de référence sont $\langle Ag \rangle$ à 25°C et $\langle Al \rangle$ à 723°C

ΔH_{Ag} peut être exprimé dans le domaine de composition étudié sous la forme d'une fonction linéaire de la fraction molaire d'argent x_{Ag} . L'extrapolation à $x_{Ag} \rightarrow 0$ correspond à l'enthalpie de dissolution à dilution infinie de l'argent dans l'aluminium $\Delta_{sol}H^{\infty}(Ag)$.

Nous obtenons $\Delta_{sol}H^{\infty}(Ag) = 40,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, avec un écart-type de $0,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Calorimétrie de dissolution de Zr dans Al liquide à 723°C

Quatre séries de mesures ont été réalisées dans le domaine de composition $0,0\% < x_{Ag} < 0,2\%$. Pour chaque série de mesures, des fragments de zirconium ont été jetés successivement dans le bain d'aluminium.

Les valeurs obtenues sont reportées en fonction de la fraction molaire de zirconium sous la forme $\Delta H_{Zr} = Q_{Zr}/\delta n$ dans le Tableau 14.

	x_{Zr} (at.%)	ΔH_{Zr} (kJ.mol ⁻¹)		x_{Zr} (at.%)	ΔH_{Zr} (kJ.mol ⁻¹)
Série 1	0,0240	-228,3	Série 4	0,0074	-217,7
	0,0584	-232,9		0,0228	-216,2
	0,0809	-221,8		0,0236	-217,6
	0,1090	-241,7		0,0393	-217,1
	0,1550	-232,6		0,0621	-211,6
Série 2	0,0020	-220,1		0,0694	-217,7
	0,0148	-223,9		0,0857	-216,7
	0,0293	-227,4		0,1030	-215,5
	0,0369	-227,7		0,1070	-210,6
Série 3	0,0035	-216,4		0,1200	-217,4
	0,0111	-228,3		0,1360	-216,4
	0,0262	-215,8		0,1530	-216,4
	0,0448	-231,7		0,1730	-220,0
	0,0649	-219,7			
	0,1010	-216,9			
	0,1400	-246,5			

Tableau 14 : Enthalpies de dissolution du zirconium dans l'aluminium (ΔH_{Zr}) mesurées par calorimétrie de dissolution isotherme. Les états de référence sont (Zr) à 25°C et (Al) à 723°C

Un thermogramme représentatif de cette dissolution est montré sur la Figure 33. Un faible effet endothermique se produit, suivi d'un effet exothermique plus important. Des valeurs négatives de ΔH_{Zr} ont été mesurées : la réaction est exothermique. L'effet mesuré est la somme de trois effets : l'échauffement endothermique du zirconium de la température ambiante à 723°C, la « fusion » endothermique du zirconium à 723°C et l'enthalpie de réaction, exothermique, de Zr dans Al à l'état liquide à 723°C.

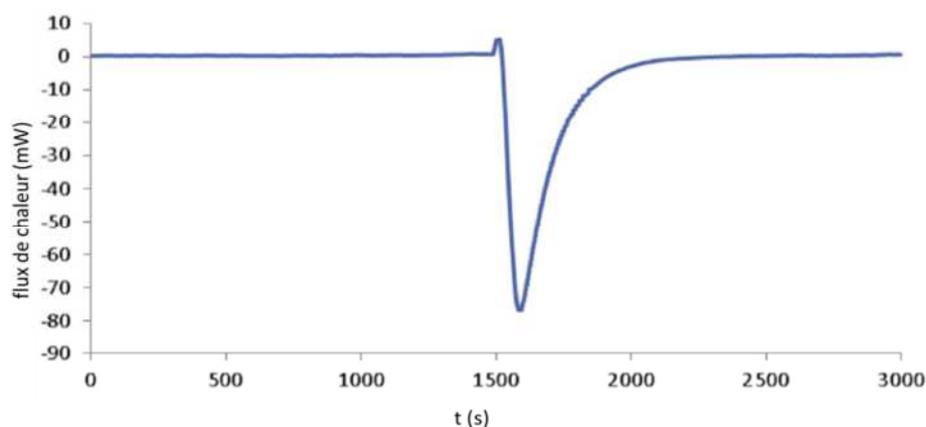


Figure 33 : Thermogramme représentatif de la dissolution d'un échantillon de zirconium dans un bain d'aluminium liquide à 723°C. Les valeurs positives de flux de chaleur correspondent à des effets endothermiques dans la cellule de mesure

La valeur extrapolée de ΔH_{Zr} (en ne prenant en compte que les mesures effectuées en dessous de la solubilité, soit $x_{Zr} < 0,06$) à dilution infinie ($x_{Zr} \rightarrow 0$) conduit à $\Delta_{sol}H^{\infty}(Zr) = -221,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, avec un écart-type de $2,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Calorimétrie de dissolution de AgZr dans Al liquide à 723°C

Quatre séries de mesures ont été réalisées dans le domaine de composition $0,0\% < x_{AgZr} < 0,4\%$. Pour chaque série de mesures, des fragments de AgZr monophasé ont été jetés successivement dans le bain d'aluminium.

La dissolution de AgZr dans l'aluminium est moins exothermique que celle du zirconium. La valeur extrapolée de ΔH_{AgZr} à dilution infinie ($x_{AgZr} \rightarrow 0$) conduit à $\Delta_{sol}H^{\infty}(AgZr) = -146,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ AgZr}$, avec un écart-type de $4,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ AgZr}$.

Les valeurs obtenues sont reportées en fonction de la fraction molaire sous la forme $\Delta H_{AgZr} = Q_{AgZr}/\delta n$ dans le Tableau 15. Un thermogramme représentatif est montré sur la Figure 34. Comme pour la dissolution du zirconium, un premier effet endothermique est mesuré, suivi d'un effet exothermique plus important.

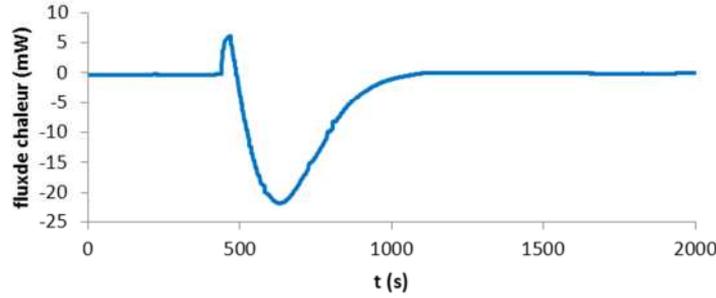


Figure 34 : Thermogramme représentatif de la dissolution d'un échantillon AgZr dans un bain d'aluminium liquide à 723°C. Les valeurs positives de flux de chaleur correspondent à des effets endothermiques dans la cellule de mesure

	x_{AgZr} (at.%)	ΔH_{AgZr} (kJ.mol ⁻¹ AgZr)		x_{AgZr} (at.%)	ΔH_{AgZr} (kJ.mol ⁻¹ AgZr)
Série 1	0,0185	-144,1	Série 3	0,0080	-141,2
	0,0608	-125,4		0,0201	-150,6
	0,0947	-126,4		0,0298	-155,3
	0,1379	-121,9		0,0475	-159,7
	0,2102	-147,9		0,0746	-159,6
	0,2668	-133,2		0,0100	-155,8
Série 2	0,0151	-167,0	Série 4	0,0260	-110,8
	0,0478	-143,0		0,0376	-151,1
	0,0869	-149,8		0,0519	-163,3
	0,1137	-171,2		0,0813	-155,8
	0,1251	-141,8		0,1336	-157,8
	0,1633	-155,9		0,1977	-161,8
				0,3325	-167,8

Tableau 15 : Enthalpies de dissolution de AgZr dans l'aluminium (ΔH_{AgZr}) mesurées par calorimétrie de dissolution isotherme. Les états de référence sont $\langle AgZr \rangle$ à 25°C et $\langle Al \rangle$ à 723°C

4.1.2. Discussion des résultats

Dissolution de Ag dans Al

En calorimétrie de dissolution de l'argent en bain d'aluminium, un écart de 4 kJ.mol^{-1} existe entre nos résultats et ceux, mutuellement en accord, de (Mathieu 1967) : $36,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et de (Baier 1981) : $36,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Figure 35). Les mesures de calorimétrie de dissolution de l'argent en bain d'aluminium à 687°C pour $0\% < x_{\text{Ag}} < 3\%$ de (Mathieu 1967) et celles de (Baier 1981) à 679°C pour $0\% < x_{\text{Ag}} < 0,65\%$ sont exprimées sous la forme d'une enthalpie ΔH_5 correspondant à la réaction (4.4) :

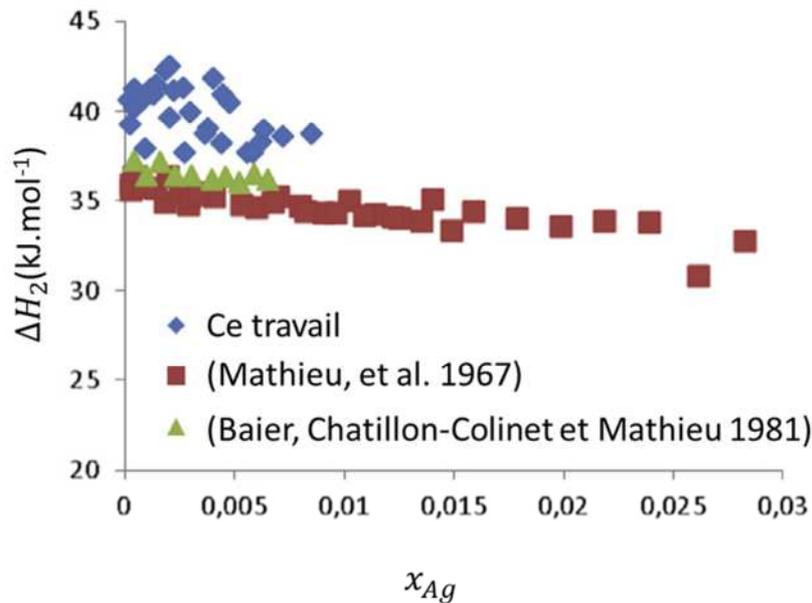
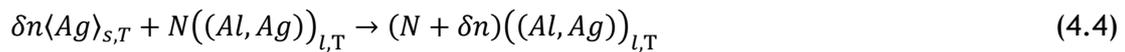


Figure 35 : Mesures d'enthalpies de dissolution de l'argent dans l'aluminium liquide à 723°C et comparaison avec les données expérimentales de (Mathieu 1967) à 687°C et de (Baier 1981) à 679°C . Les états de référence sont l'argent solide à 25°C et l'aluminium liquide à la température du bain

En réalité, aucun des deux auteurs n'a mesuré cette enthalpie directement. Dans les expériences de (Baier 1981), les échantillons étaient préalablement positionnés au-dessus du bain et thermalisés à 685°C. Dans celles de (Mathieu 1967), les échantillons étaient « thermalisés » à température ambiante avant leur chute dans le bain. Les données brutes ont ensuite été corrigées, par (Mathieu 1967), à l'aide de la différence d'enthalpie de l'argent solide entre la température du bain et la température ambiante (Hultgren 1963), et par (Baier 1981), entre la température du bain et 685°C (Hultgren 1973). Si ces données sont corrigées par rapport aux références SGTE (Dinsdale 1991), on n'explique pas les écarts avec nos résultats.

L'enthalpie partielle de l'argent à dilution infinie a également été déterminée de manière plus indirecte, par des mesures d'enthalpies intégrales de mélange par (Kawakami 1930), (Béja 1969), (Itagaki 1975), (Witusiewicz 2004) et (Badawi 1990) dans un domaine de composition étendu et par des mesures de fem par (Wilder 1960) et (Massart 1970). Toutes ces études sont comparées sur la Figure 36 en termes d'enthalpie partielle d'argent à dilution infinie dans l'aluminium, référée aux deux éléments à l'état liquide. Une dispersion importante est observée avec des valeurs variant entre 1 et 11 kJ.mol⁻¹. Les mesures de fem sont affectées de barres d'erreur horizontales correspondant à la gamme de température des mesures.

L'origine des écarts entre ces différentes données obtenus par différentes techniques, pour des températures et des domaines de composition différents n'est pas complètement comprise. En première approche, il est possible d'interpréter les résultats obtenus de deux manières différentes.

❖ Si les mesures de (Witusiewicz 2004) obtenues à 1100°C sont comparées aux résultats obtenus à des températures inférieures, il est possible d'inférer une dépendance en température de l'enthalpie partielle de l'argent dans l'aluminium. L'enthalpie partielle de l'argent à dilution infinie serait alors en bon accord avec notre valeur à 723°C et supérieure à celles de (Mathieu 1967) et (Baier 1981). Cependant, les résultats de (Witusiewicz 2004) n'ont pas été confirmés, à ce jour, par d'autres études indépendantes.

❖ Si au contraire les résultats de (Witusiewicz 2004) à 1100°C ne sont pas jugés fiables, nous pouvons conclure que l'enthalpie partielle de l'argent reste relativement constante dans le domaine de température étudié. La moyenne des résultats donnerait alors une valeur autour de 7 kJ.mol⁻¹, voisine des résultats de (Mathieu 1967) et (Baier 1981).

Sur la base de l'analyse des données, il n'est pas possible de se prononcer sur l'une ou l'autre des deux hypothèses précédentes. Des mesures supplémentaires à des faibles

teneurs en argent à 1100°C seraient nécessaires pour confirmer ou infirmer la possible dépendance en température de l'enthalpie partielle de dissolution de l'argent à dilution infinie dans l'aluminium.

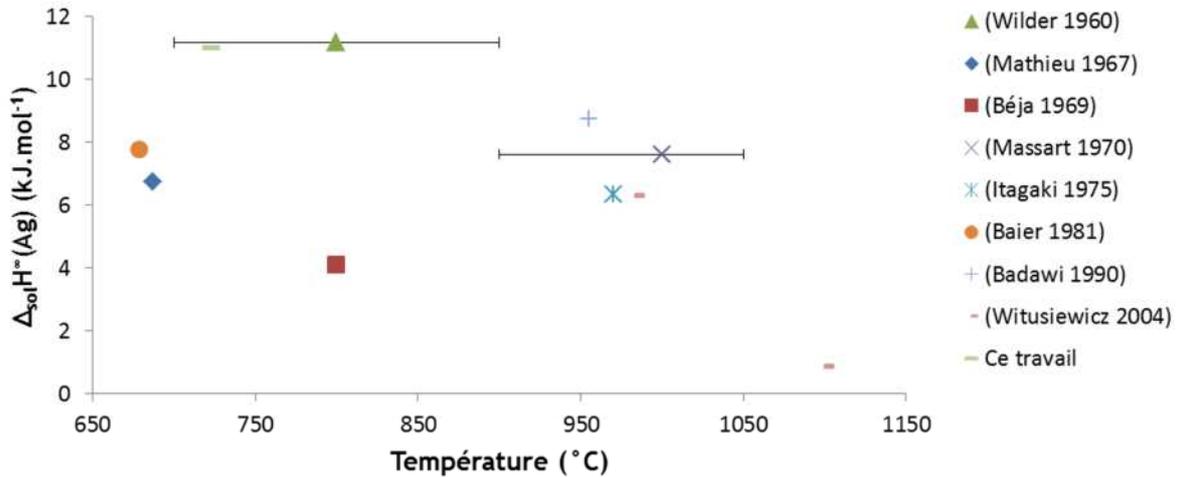


Figure 36 : Enthalpie de dissolution de l'argent dans l'aluminium

Dissolution de Zr dans Al

Les résultats obtenus (Tableau 16) sont en bon accord avec les mesures de calorimétrie de dissolution du zirconium en bain d'aluminium reportées par plusieurs équipes à des températures comprises entre 710 et 760°C.

Cependant, ces résultats obtenus entre 710 et 760°C diffèrent fortement par rapport à d'autres données obtenues à des températures plus élevées, entre 1400 et 1800°C (Tableau 17).

En prenant pour références le zirconium et l'aluminium liquides, les mesures à haute température conduisent à une enthalpie de dissolution à dilution infinie de l'ordre de -170 kJ.mol⁻¹ avec les données expérimentales les plus récentes (Sudavtsova 2009, Witusiewicz 1998), tandis que nos mesures à plus basse température conduisent à un effet nettement plus exothermique, de l'ordre de -258 kJ.mol⁻¹. Malgré l'écart de température, cette différence reste assez inattendue.

Référence	Température du bain (°C)	Nombre de séries de mesures	x_{Zr}	$\Delta_{sol}H^{\infty}(Zr)$ (kJ.mol ⁻¹)
(Ansara 1982)	711	9	< 0,14%	-212,4
(Nagarajan 1993)	718	1	< 2,67%	-220,3±9,5
(Turchanin, et al. 1997)	753	9	< 0,44%	-217,4±8,5
(Gomozov 1986)	757	12	< 0,06%	-203,3±4,9
(Turchanin, et al. 1998a) (Turchanin, et al. 1998b)	749	36	< 0,55%	-235,0±4,3
Ce travail	723	4	< 0,22%	-221,5±5,8

Tableau 16 : Mesures expérimentales de $\Delta_{sol}H^{\infty}(Zr)$ réalisées entre 710 et 760°C. Les données sont reportées telles que dans les différentes publications. Les états de référence sont le zirconium solide à 25°C et l'aluminium liquide à la température du bain

Référence	Température du bain (°C)	Nombre de séries de mesures	x_{Zr}	$\Delta_{sol}H^{\infty}(Zr)$ (kJ.mol ⁻¹)
(Sudavtsova 1985)	1420	1	Inconnu	-76,2
(Batalin 1981)	1500	Inconnu	< 9%	-52,6±1,3
(Sudavtsova 2009)	1517	Inconnu	< 18%	-102,4±25,0
(Esin 1974)	1697	1	< 60%	-91,7
(Witusiewicz 1998)	1772	4	< 54%	-99,4±10,1

Tableau 17 : Mesures expérimentales de $\Delta_{sol}H^{\infty}(Zr)$ réalisées entre 1400 et 1800°C. Les états de référence sont le zirconium solide à 25°C et l'aluminium liquide à la température du bain

Dans les études menées à haute température, une interaction est possible entre le bain contenant du zirconium et le creuset. Elle pourrait induire un biais dans les mesures. Par exemple, (Rösner-Kuhn 1996) ont mis en évidence dans le système Ni-Zr une variation significative de l'enthalpie de mélange à l'état liquide en fonction de la température, et ont expliqué cette variation par la possibilité d'une réaction entre le zirconium contenu dans le liquide Ni-Zr et le creuset en alumine. Dans les études dans Al-Zr à haute température, (Sudavtsova 2009) ont pris probablement le mieux en compte cette difficulté en utilisant des creusets d'yttrine, matériau stable vis-à-vis du zirconium liquide, comme cela a été montré notamment par (Hayward 1999). Les autres déterminations ont certes

été réalisées en creusets d'alumine susceptibles de réagir, mais à des teneurs en zirconium beaucoup plus faibles que dans les études mentionnées par (Rösner-Kuhn 1996). De plus, (Arpshofen 1991) ont montré dans le système Ni-Zr qu'à 1500-1600 °C, si $x_{Zr} < 40\%$ dans le bain, alors l'interaction entre l'échantillon et le creuset en Al_2O_3 est réduite. Sur la base de cette analyse, l'écart entre les mesures calorimétriques à haute et basse températures ne semble pas pouvoir être expliquée par la réactivité des échantillons avec le creuset.

Hypothèse de la formation d'un composé Al_3Zr

Dans nos séries de données 1, 3 et 4 (Tableau 14), les concentrations finales en zirconium excèdent la solubilité de Zr dans Al. En-deçà de la solubilité, la réaction attendue est la dissolution du zirconium. Au-delà de la solubilité, nous nous attendons à la précipitation d'une phase intermétallique solide (qui serait Al_3Zr), le composé le plus riche en aluminium dans le système Al-Zr. Pour ces deux réactions, des effets thermiques d'amplitude différente seraient attendus. Cependant, dans nos expériences, aucune différence n'est constatée. Cette observation est en accord avec les mesures précédentes de (Nagarajan 1993). De manière générale, pratiquement tous les auteurs ayant réalisé des expériences de calorimétrie de dissolution de Zr dans Al entre 710 et 760 °C ont travaillé dans un domaine de composition excédant la solubilité. Ils ne mentionnent aucune dépendance en composition de l'enthalpie de dissolution du zirconium dans l'aluminium. Sur cette base, l'hypothèse que la transformation se produisant dans le calorimètre en-deçà et au-delà de la solubilité correspond au même processus chimique peut être avancée.

Nous avons observé deux bains à l'issue de nos expériences. Après tronçonnage selon une section longitudinale, enrobage dans une résine époxy carbonée et polissage mécanique, des observations métallographiques ont été réalisées par MEB/EDS. Dans le premier bain (Figure 37), la composition correspond à $x_{Zr} = 0,25\% = 330\%$ de la solubilité à 723 °C, alors que pour le second (Figure 38), la composition correspond à $x_{Zr} = 0,067\% = 89\%$ de la solubilité à 723 °C.

Dans les deux cas, nous sommes parvenus à identifier une phase secondaire, de composition Al_3Zr (en blanc sur la Figure 38), présente exclusivement dans la partie inférieure du bain. Deux populations de tailles de cristaux de Al_3Zr peuvent être distinguées, de dimensions caractéristiques respectives 50 μm et 5 μm . L'absence de contraste au cœur des précipités suggère qu'ils sont homogènes. La forme « bâtonnet » des précipités est caractéristique de la formation de Al_3Zr . La quantité de zirconium dans la phase riche en aluminium, entre les précipités, n'a pas pu être quantifiée en raison de

sa valeur très faible. Pour la même raison, dans la partie supérieure du bain, la concentration moyenne en zirconium n'a pas pu être mesurée.

Nous suspectons qu'à l'amorce du processus de dissolution du zirconium, le composé Al_3Zr , qui est le composé le plus riche en aluminium présent dans le diagramme de phases Al-Zr, se forme à l'interface bain-échantillon. La cinétique de dissolution est alors contrôlée par la compétition entre la croissance de la couche de Al_3Zr et la dissolution de Al_3Zr par l'aluminium liquide. Une fois qu'une fine couche d'aluminiure s'est formée par réaction chimique entre l'aluminium et le zirconium, le contact direct entre le cœur de l'échantillon et le liquide est interrompu. Sous ces conditions, la croissance de la couche intermétallique nécessite la diffusion soit du zirconium vers l'aluminium soit de l'aluminium vers le zirconium à travers Al_3Zr . Les expériences de diffusion à l'état solide de (Kidson 1964) ont montré que la couche de Al_3Zr agit comme une barrière qui empêche la diffusion des atomes de zirconium depuis le cœur de l'échantillon vers le bain. L'arrangement atomique d'un cristal Al_3Zr de structure DO_{23} peut être considéré comme une distorsion de la structure cfc de l'aluminium dans la mesure où l'espacement interatomique des atomes d'aluminium à 25°C valent 2,80 Å et 2,85 Å, ce qui est très proche de l'espacement interatomique dans l'aluminium pur : 2,86 Å. La diffusion de l'aluminium dans la couche Al_3Zr serait ainsi favorisée par rapport à celle du zirconium.

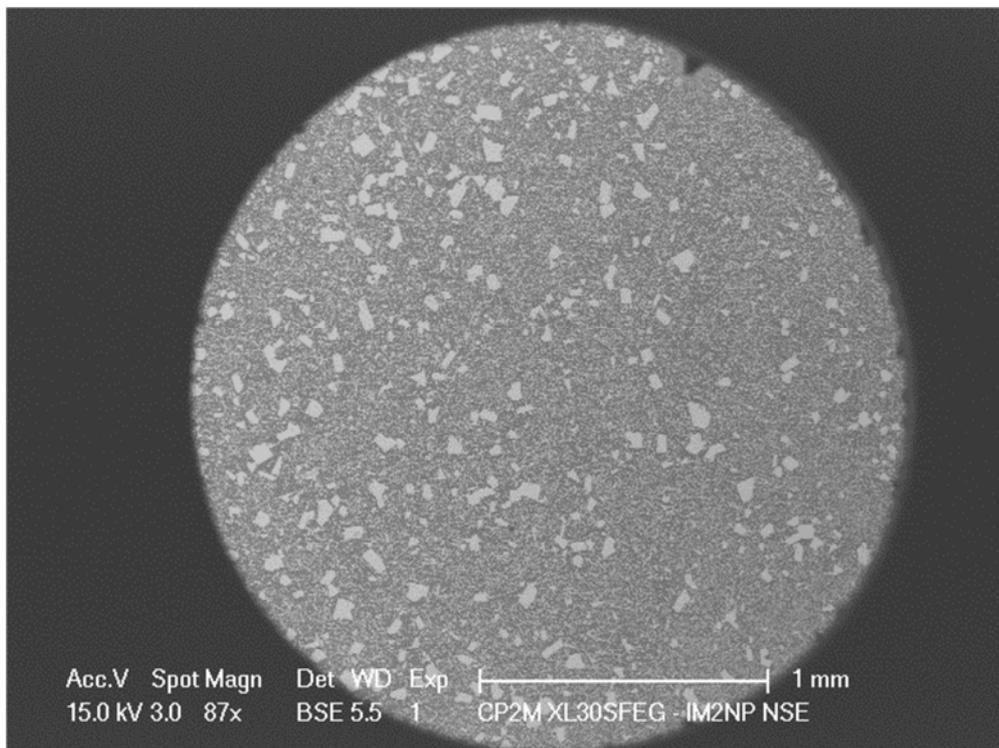


Figure 37 : Métallographie MEB en mode BSE/EDS d'un bain Al-Zr contenant une fraction moyenne de zirconium correspondant à 330% de la solubilité à 723°C.

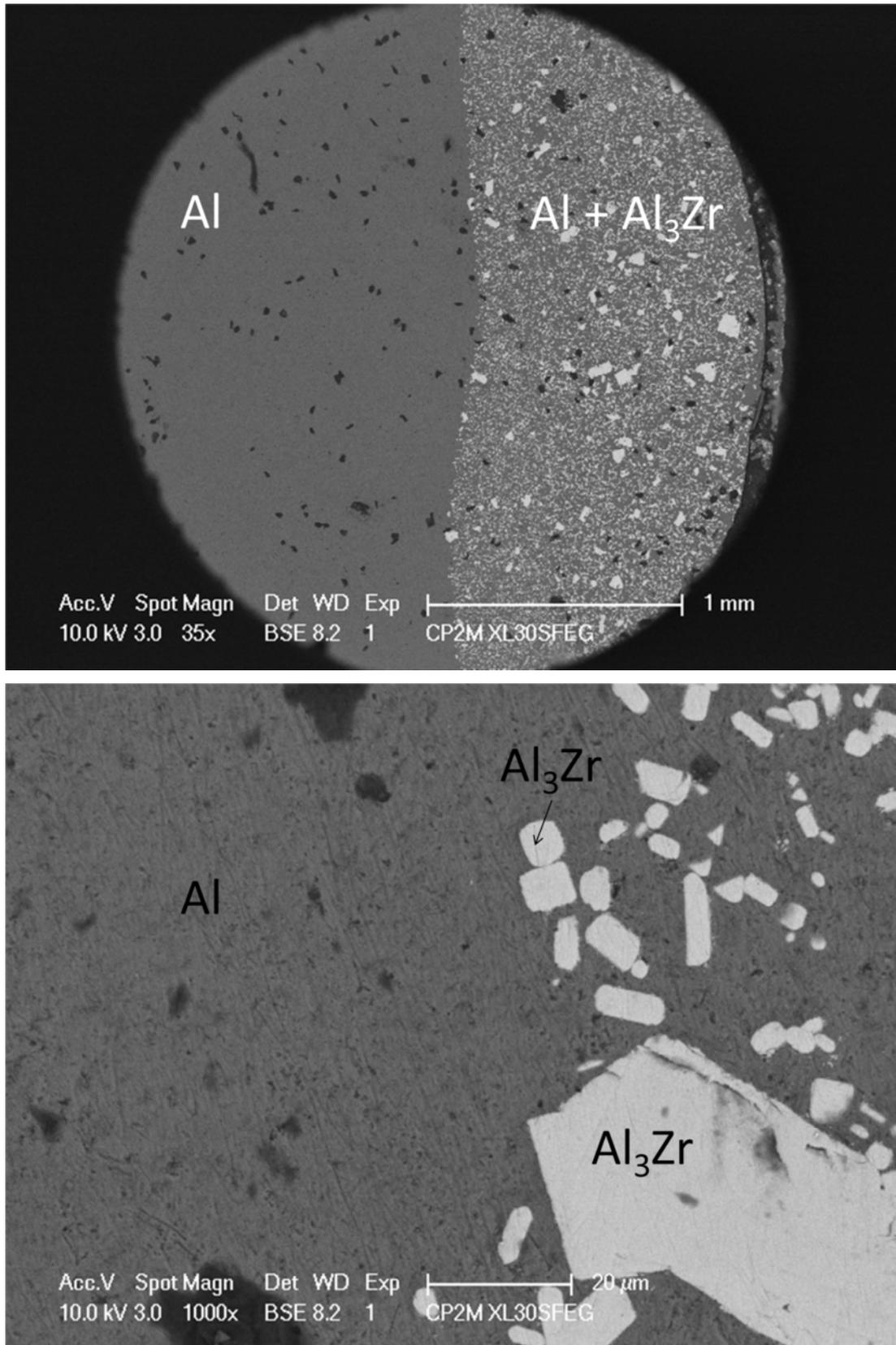


Figure 38 : Métallographies MEB en mode BSE/EDS à différents grossissements d'un bain Al-Zr contenant une fraction moyenne de zirconium correspondant à 89% de la solubilité à 723°C. Le fond du bain apparaît à droite sur l'image. Les taches noires sont des fragments de résine carbonée

Sur le plan énergétique, selon notre interprétation, le flux de chaleur mesuré correspondrait alors à la réaction (4.5) :



L'enthalpie $\Delta H(T)$ de cette réaction peut être estimée à partir des enthalpies des réactions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \langle Zr \rangle_{25^\circ C} + 3((Al))_T \rightarrow \langle Al_3Zr \rangle_T & \Delta H(T) \\ \langle Zr \rangle_{25^\circ C} + 3((Al))_{25^\circ C} \rightarrow \langle Al_3Zr \rangle_{25^\circ C} & \Delta_f H^{Al_3Zr}(25^\circ C) \\ \langle Al_3Zr \rangle_{25^\circ C} \rightarrow \langle Al_3Zr \rangle_T & \Delta H^{Al_3Zr}(T) \\ ((Al))_{25^\circ C} \rightarrow ((Al))_T & \Delta H^{Al}(T) \end{array} \right. \quad (4.6)$$

$$D'où : \Delta H(T) = -3\Delta H^{Al}(T) + \Delta_f H^{Al_3Zr}(25^\circ C) + \Delta H^{Al_3Zr}(T) \quad (4.7)$$

La variation d'enthalpie du composé Al_3Zr entre $25^\circ C$ et T est égale à :

$$\Delta H^{Al_3Zr}(T) = -\Delta_f H^{Al_3Zr}(25^\circ C) + \Delta_f H^{Al_3Zr}(T) + \Delta H^{Zr^{hcp}}(T) + 3\Delta H^{Al^{fcc}}(T) \quad (4.8)$$

où l'enthalpie de formation de Al_3Zr , peut être calculée d'après :

$$\Delta_f H^{Al_3Zr}(T) = \Delta_f H^{Al_3Zr}(25^\circ C) + \int_{25^\circ C}^T \Delta C_p(T) dT \quad (4.9)$$

où $\Delta C_p(T)$ est la variation de la capacité calorifique entre Al^{fcc} et Zr^{hcp} et Al_3Zr .

L'incertitude sur ΔH peut être estimée par une loi de propagation des incertitudes, selon la racine carrée de la somme des carrés des incertitudes sur les différents termes de l'équation (4.7).

$$\delta[\Delta H(T)] = \sqrt{9\delta_{\Delta H^{Al}(T)}^2 + \delta_{\Delta_f H^{Al_3Zr}(25^\circ C)}^2 + \delta_{\Delta H^{Al_3Zr}(T)}^2} \quad (4.10)$$

Les incertitudes sur les données thermodynamiques des éléments Ag et Zr sont beaucoup plus faibles que celle sur $\Delta_f H^{Al_3Zr}(25^\circ C)$. L'équation précédente est réduite à :

$$\delta[\Delta H(T)] \approx \sqrt{\delta_{\Delta_f H^{Al_3Zr(25^\circ C)}}^2 + \delta_{H^{Al_3Zr(25^\circ C)}}^2 + \delta_{H^{Al_3Zr(T)}}^2} \quad (4.11)$$

Différents assessments du diagramme de phases Ag-Zr sont disponibles dans la littérature, en particulier les deux plus récents par (Wang 2001) et (Fischer 2015). (Alcock 1976) ont mesuré une valeur de $-177,6 \pm 6,7$ kJ.mol⁻¹ pour l'enthalpie standard de formation de Al₃Zr mais il est indiqué que l'échantillon n'était pas homogène. La valeur d'enthalpie de formation de Al₃Zr choisie par (Wang 2001), de $-194,2$ kJ.mol⁻¹, est en accord avec les données expérimentales de (Meschel 1993) par calorimétrie de réaction directe : $(-193,2 \pm 5,2)$ kJ.mol⁻¹ et celles de (Murray 1992) : (-196 ± 16) kJ.mol⁻¹ obtenues par réinterprétation de mesures de pressions de vapeur saturante par (Kemetic 1984) par les méthodes de la troisième et de la deuxième loi.

Paramètre	T (°C)	(Wang 2001)	(Fischer 2015)	Ce travail
$\Delta_f H^{Al_3Zr}(T)$	25	-194,2	-187,2	-193,2±5,2
$\Delta H^{Zr^{hcp}}(T)$	723	20,7	20,7	20,7
$\Delta H^{Al^{fcc}}$	723	20,2	20,2	20,2
$\Delta_f H^{Al_3Zr}(T)$	723	-205,0	-198,0	-204,0
$\Delta H^{Al}(T)$	723	30,8	30,8	30,8
$\Delta H^{Al_3Zr}(T)$	723	70,5	70,5	70,5±6,8
$\Delta H(T)$	723	-216,1	-209,1	-215,1±8,6

Tableau 18 : Valeurs numériques pour le calcul de $\Delta H(T)$ à T = 723°C, d'après les assessments de (Wang 2001) et (Fischer 2015) et ce travail

(Fischer 2015) ont préféré considérer un ensemble cohérent de valeurs calculées *ab-initio* pour les différents composés du système Al-Zr, moins exothermiques que les valeurs de (Wang 2001) ($-187,2$ kJ.mol⁻¹ pour Al₃Zr) compte tenu des larges incertitudes expérimentales des données thermodynamiques de la plupart de ces composés. Pour $\Delta_f H^{Al_3Zr}(25^\circ C)$, nous pouvons supposer que les mesures calorimétriques sont celles permettant la meilleure précision, avec une incertitude $\delta_{\Delta_f H^{Al_3Zr}(25^\circ C)} \approx 5$ kJ.mol⁻¹. Pour $\Delta H^{Al_3Zr}(T)$, (Wang 2001) et (Fischer 2015) ont sélectionné les valeurs de (Esin 1987), qui ont déterminé l'enthalpie de Al₃Zr par calorimétrie adiabatique entre 25 et 1700°C. La même équipe (Serebrennikov 1987) a publié une seconde fois des mesures d'enthalpie de

Al_3Zr entre 25 et 1700°C. Dans les deux cas, ces valeurs sont peu documentées. Cependant, à 1100°C, les deux publications donnent des valeurs proches, respectivement 96,9 et 96,6 kJ.mol⁻¹, en bon accord avec la valeur de 91,2±3,6 kJ.mol⁻¹ mesurée ultérieurement par (Meschel 1993). Nous choisissons d'attribuer aux deux incertitudes $\delta_{\Delta_f H^{Al_3Zr}(25^\circ C)}$ et $\delta_{\Delta_f H^{Al_3Zr}(T)}$, la même valeur de 4,8 kJ.mol⁻¹.

Selon les assessments de (Wang 2001) et de (Fischer 2015) ou ce travail (Tableau 18), l'enthalpie calculée de la réaction $\langle Zr \rangle_{25^\circ C} + 3\langle Al \rangle_{723^\circ C} \rightarrow \langle Al_3Zr \rangle_{723^\circ C}$ correspondant à la formation de Al_3Zr vaut respectivement (-216,1±15), (-209,1±10) et (-215,1±8,6) kJ.mol⁻¹, en accord avec l'effet thermique que nous avons mesuré, qui vaut (-221,5±5,8) kJ.mol⁻¹.

Dans le cas des mesures calorimétriques effectuées à plus haute température, la formation de Al_3Zr ne devrait pas survenir, ou n'être que temporaire. En effet, la stabilité relative de Al_3Zr par rapport au liquide est réduite à haute température. Dans les travaux de (Esin 1974) et de (Witusiewicz 1998), la température de travail est même supérieure à la température de fusion $T_{fus} = 1583^\circ C$ du composé (Wang 2001). De plus, la solubilité accrue du zirconium à haute température (19 at.% à 1500°C contre 0,06 at.% à 723°C) augmente la cinétique de la dissolution.

Seuls (Gomozov 1986) ont réalisé un examen du bain après les expériences et mentionnent une distribution uniforme de zirconium dans l'aluminium, sans formation d'aluminiure. En revanche, (Eremenko 1981), qui ont réalisé des tests de dissolution d'un disque de zirconium immergé dans l'aluminium liquide à 700°C et soumis à une vitesse de rotation de 16,67 rad.s⁻¹ pendant 1h, ont montré que le disque était entièrement transformé en Al_3Zr . Sur la base de ces différentes observations, il apparaîtrait que la formation de l'aluminiure est directement lié aux conditions expérimentales. (Eremenko 1981) ont défini des règles empiriques qui permettent de prévenir la formation et la croissance de la couche d'aluminiure : à savoir une température du bain supérieure à 780°C, un ratio surface de l'échantillon sur volume du bain de 10 m⁻¹ et une concentration de zirconium dissous inférieure à 40 à 60% de la solubilité, à la température de travail.

Afin d'interpréter les expériences de calorimétrie de dissolution du zirconium dans l'aluminium, nous avons développé un modèle cinétique de dissolution. Le signal différentiel du calorimètre est enregistré de manière continue pendant la dissolution. Le retour du signal à la ligne de base après chaque chute de zirconium fournit une estimation de la durée du processus. Les prédictions du modèle permettent d'estimer de manière qualitative la fiabilité des valeurs mesurées et publiées d'enthalpies de dissolution du zirconium en bain d'aluminium autour de 720°C.

4.1.3. Modèle de dissolution du zirconium dans l'aluminium liquide

Comme décrit en détail par (Yatsenko 2008), lorsqu'il n'y a pas de formation de couche intermétallique, la dissolution du zirconium dans l'aluminium consiste en deux phases :

- ❖ la rupture des liaisons métalliques retenant les atomes à la surface du zirconium et leur remplacement par des liaisons avec les atomes d'aluminium,
- ❖ la migration des produits de réaction depuis la surface de l'échantillon vers le cœur du bain.

La diffusion à travers la couche adjacente à l'échantillon agit généralement comme un facteur limitant. Compte tenu de la dépendance entre la vitesse de dissolution et la vitesse de mélange, une force motrice ici est le gradient de diffusion. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est directement proportionnelle à la différence de concentration de zirconium entre l'interface solide/liquide et le cœur du bain.

Le processus de dissolution d'un solide dans l'aluminium liquide est communément décrite par l'équation de Nernst-Shchukarev (Eremenko 1981) (4.12) :

$$\frac{dC(t)}{dt} = K \frac{S}{V} [C_S - C(t)] \quad (4.12)$$

où C représente la concentration massique de métal dissous dans le bain, C_S la concentration massique à saturation donnée par le diagramme Al-Zr, t (s) le temps de dissolution, S (m²) la surface de l'échantillon, V (m³) le volume du bain et K (m.s⁻¹) le coefficient de transfert de masse.

Pour résoudre cette équation, le point clé est la détermination du coefficient de transfert de masse K , ce qui est l'objet de la prochaine section. Nous supposons par la suite que le fragment de zirconium à dissoudre peut être considéré comme une sphère. Cette géométrie correspond à la surface la plus faible possible pour un échantillon d'une masse donnée, donc aux conditions les plus pénalisantes pour optimiser la dissolution.

Détermination du coefficient de transfert de masse autour d'une sphère

Pour le transfert de *chaleur* par convection naturelle autour d'une sphère de diamètre d , (Bejan 2013) recommande d'utiliser la relation de (Churchill 1983) (4.13) liant les nombres sans dimension de Nusselt (Nu), Prandtl (Pr) et Rayleigh (Ra), dans le domaine de validité $Pr \geq 0,7$ et $Ra_d \leq 10^{11}$:

$$Nu_d = 2 + \frac{0,589Ra_d^{1/4}}{[1+(0,469/Pr)^{9/16}]^{4/9}} \quad (4.13)$$

Par une analogie classique entre les transferts de chaleur et de masse, nous considérons pour le transfert de *masse* par convection naturelle autour d'une sphère la relation (4.14) qui relie les nombres sans dimension de Grashof (Gr_m), Sherwood (Sh) et Schmidt (Sc) :

$$Sh = 2 + \frac{0,589Gr_m^{1/4}Sc^{1/4}}{[1+(0,469/Sc)^{9/16}]^{4/9}} \quad (4.14)$$

où Gr_m , Sh et Sc sont donnés par les relations (4.15), (4.16) et (4.17) :

$$Gr_m = g \frac{\Delta\rho d^3}{\rho_l \nu^2} \quad (4.15)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_0} \quad (4.16)$$

$$Sh = \frac{Kd}{D_0} \quad (4.17)$$

où g ($m.s^{-2}$) est l'accélération due à la gravité, d (m) le diamètre de la sphère, ρ_l ($kg.m^{-3}$) la densité du liquide, ν ($m^2.s^{-1}$) la viscosité cinématique, D_0 ($m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide, $\Delta\rho = \rho_{ls} - \rho_l$ la différence de densité entre le liquide à saturation et le liquide. Si $\Delta\rho = 0$, le nombre de Sherwood atteint sa valeur limite de 2, qui correspond à une situation sans convection.

En faisant l'hypothèse d'un mélange idéal entre Al et Zr dans le liquide pour le calcul de la densité du liquide :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_l} = \frac{\rho_{ls} - \rho_l}{\rho_l} \approx \frac{(\rho_{l,Al} - \rho_{l,Zr})(C - C_S)}{\rho_{l,Al}C_S + \rho_{l,Zr}(1 - C_S)} = A_1(C_S - C) \quad (4.18)$$

avec :

$$A_1 = \frac{\rho_{l,Zr} - \rho_{l,Al}}{\rho_{l,Al}C_S + \rho_{l,Zr}(1-C_S)} \quad (4.19)$$

L'expression de K devient :

$$K = B_0 + \frac{B_1(C_S - C)^{1/4}}{B_2} \quad (4.20)$$

avec :

$$B_0 = \frac{2D_0}{d} \quad (4.21)$$

$$B_1 = 0,589 \frac{D_0}{d} \left(\frac{A_1 g d^3}{D_0 \nu} \right)^{1/4} \quad (4.22)$$

$$B_2 = [1 + (0,469 D_0 / \nu)^{9/16}]^{4/9} \quad (4.23)$$

L'expression de l'évolution de la concentration de zirconium dissous devient :

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{S}{V} B_0 [C_S - C(t)] + \frac{S B_1}{V B_2} [C_S - C(t)]^{5/4} \quad (4.24)$$

Cette équation est établie pour des échantillons de géométrie sphérique. Cependant, elle peut être dérivée de la même manière pour n'importe quelle géométrie d'échantillon si l'on dispose de la relation $Sh-Gr_m$ correspondante. Pour un échantillon sans géométrie conventionnelle, (Bejan 2013) recommande d'employer la relation de (Yovanovich 1987) (4.25), dans le domaine de validité $Sc \geq 0,7$ et $Gr_m Sc \leq 10^8$:

$$Sh_l = 3,47 + 0,51 Gr_m^{1/4} Sc^{1/4} \quad (4.25)$$

où l est la racine carrée de la surface S de l'échantillon immergé. L'équation précédente doit donc être résolue pour :

$$B_0 = \frac{3,47 D_0}{S^{1/2}} \quad (4.26)$$

$$B_1 = 0,51 \frac{D_0}{S^{1/2}} \left(\frac{A_1 g S^{3/2}}{D_0 \nu} \right)^{1/4} \quad (4.27)$$

$$B_2 = 1 \quad (4.28)$$

Résolution de l'équation d'évolution de la concentration

Il s'agit d'une équation différentielle de type Bernoulli ayant une solution exacte connue :

$$\frac{dy(t)}{dt} + ay(t) = by^m(t) \quad (4.29)$$

avec :

$$y(t) = C_S - C(t), \quad a = SB_0/V, \quad b = -SB_1/(VB_2) \quad \text{et} \quad m = 5/4.$$

Dans la mesure où a et b peuvent varier avec le temps en raison de modifications de la géométrie de l'échantillon et du volume du liquide au cours de la dissolution, il est nécessaire d'intégrer cette équation pas à pas.

Entre $t_n = n\delta t$ et $t_{n+1} = (n + 1)\delta t$, la solution de l'équation peut être écrite sous la forme générale :

$$C(t) = C_S - [C_S - C(t_n)]e^{-a_n(t-t_n)} \left[1 - C_S^{0,25} \frac{b_n}{a_n} + C_S^{0,25} \frac{b_n}{a_n} e^{-0,25a_n(t-t_n)} \right]^{-4} \quad (4.30)$$

où a_n et b_n sont les valeurs respectives de a et de b calculées au début du pas de temps, pour $t_n = n\delta t$ et supposées constantes pendant δt .

Des tests numériques ont été effectués pour tester la convergence au pas de temps pour l'intégration de l'équation d'évolution de la concentration. Le pas de temps retenu de 1s est suffisamment petit pour obtenir la convergence.

Implémentation numérique du modèle

Nous avons reporté dans le Tableau 19 les valeurs des paramètres requis pour réinterpréter les essais de calorimétrie de dissolution avec notre modèle cinétique. Les expériences de (Ansara 1982), (Nagarajan 1993) et (Turchanin 1997) ne sont hélas pas assez documentées pour être prises en compte dans ce travail. Dans les autres études reportées dans le Tableau 19, exceptée la nôtre, la géométrie des échantillons est inconnue. Nous avons utilisé la relation de (Yovanovich 1987) reportée précédemment.

Avec cette relation, la vitesse de variation de la concentration est une fonction croissante de S . Au cours du calcul, la surface S de l'échantillon sera conservée égale à sa valeur initiale, ce qui maximise la vitesse de variation de la concentration et donc permet d'obtenir une borne inférieure pour le temps de dissolution.

La viscosité et la densité de l'aluminium liquides sont reprises de l'assessment de (Assael 2006). Ces valeurs sont supposées constantes pendant la dissolution, car des ajouts de faibles quantités de zirconium ne modifient pas de façon drastique les propriétés du liquide. La densité du zirconium solide est prise depuis (Lu 2005). La densité du zirconium liquide est de 6210 kg.m^{-3} , correspondant à la valeur déterminée récemment par (Ishikawa 2005) à la température de fusion du zirconium. Le coefficient de diffusion du zirconium dans l'aluminium liquide a été déterminé par (Eremenko 1984). La valeur de la solubilité molaire du zirconium dans l'aluminium liquide est celle de l'assessment de (Wang 2001).

Auteurs	Zr (mg)	Al (g)	$(S/V)_{init} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	temps (s)
(Ansara 1982)	?	?	?	?
(Nagarajan 1993)	11-13	0,66	?	?
(Turchanin 1997)	45-70	30-40	10	3600
(Gomozov 1986)	30-50	54	1	?
(Turchanin 1998a et 1998b)	30-40	60-80	?	1500-2400
Ce travail	3-4	9,1	1	1400

Tableau 19 : Masses d'aluminium et de zirconium mises en jeu dans les expériences de dissolution, géométries initiales des échantillons et durée typique de dissolution par chute

Comparaison entre les calculs issus du modèle et les expériences entre 710 et 760°C

Avec nos conditions expérimentales à 723°C , nous avons simulé (Figure 39) la dissolution du premier échantillon chuté (3,5 mg), considéré sphérique, dans le bain d'aluminium (9,1 g). Le calcul montre que l'échantillon devrait être dissous en environ 6 heures. Cette durée est très supérieure à la durée de l'effet thermique que nous avons enregistré, inférieure à 30 minutes. La cinétique de dissolution est peu modifiée lorsque nous utilisons la corrélation de (Yovanovich 1987) en lieu et place de celle de (Churchill 1983) (Figure 39).

Dans notre calcul, l'approximation selon laquelle notre échantillon serait sphérique est plus discutable. D'après l'inégalité isopérimétrique (Andreescu 2013) pour une masse

donnée, donc pour un volume donné, cette géométrie tend à minimiser la surface de l'échantillon et à augmenter le temps de dissolution. Notre échantillon n'étant probablement pas sphérique, le temps de dissolution calculé est probablement surestimé. Pour calculer un temps de dissolution comparable à celui constaté expérimentalement, le rapport S/V nécessaire doit être compris entre 5 et 10 m^{-1} . Un tel ratio correspondrait à une feuille de zirconium très fine, ce qui n'est clairement pas représentatif de nos échantillons.

Pendant la majeure partie du processus de dissolution, le nombre de Sherwood (Figure 40) est largement supérieur à 2. La cinétique de la dissolution à l'interface solide-liquide est donc gouvernée principalement par le transfert de matière au sein du liquide, qui est généré par convection naturelle due à la différence de densité entre le zirconium et l'aluminium dans le liquide.

La simulation numérique met en évidence le fait que dans nos expériences de calorimétrie à 723°C , l'effet thermique ne correspond pas à un processus de dissolution. Selon notre interprétation, l'enthalpie mesurée dans nos expériences calorimétriques correspond à l'enthalpie de formation de Al_3Zr à partir du zirconium solide à 25°C et de l'aluminium liquide à $T = 723^\circ\text{C}$ (réaction 4.5).

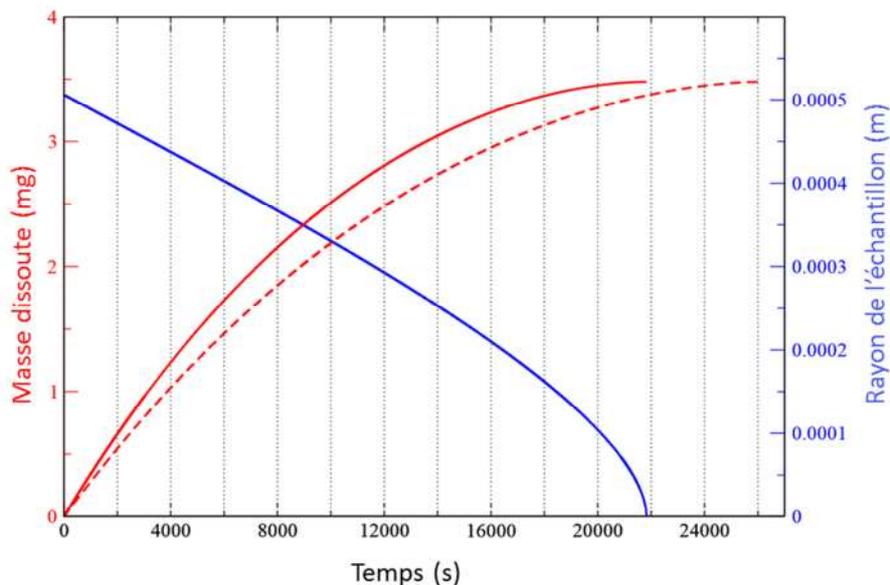


Figure 39 : Evolution de la masse dissoute et du rayon de l'échantillon en fonction du temps dans nos conditions expérimentales à 723°C . Trait plein : corrélation de Churchill, en pointillés : corrélation de Yovanovich

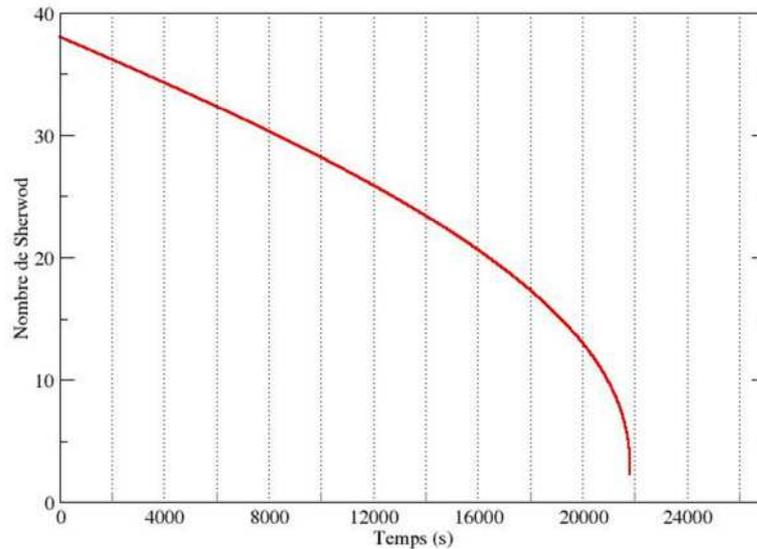


Figure 40 : Evolution du nombre de Sherwood en fonction du temps dans nos conditions expérimentales à 723°C.

Après l'expérience, la morphologie du bain (Figure 38) avec la présence de précipités Al_3Zr est en accord avec cette hypothèse. Néanmoins aujourd'hui, nous n'avons pas une compréhension complète du scénario. Lorsque l'échantillon de zirconium chute dans le liquide, il tombe probablement au fond du bain en raison de sa densité significativement plus élevée : environ 6,4 pour le zirconium solide, 4,1 pour Al_3Zr et 2,4 pour l'aluminium liquide. En prenant en compte la discussion précédente, nous pourrions supposer une transformation totale de l'échantillon en aluminium.

Sur les micrographies MEB (Figure 38), les fragments d'aluminium les plus volumineux ont une dimension caractéristique de 50 μm , bien inférieure à celle de l'échantillon originel (1000 μm). Leur origine pourrait être due à la fracturation de la couche de Al_3Zr au cours de sa formation. Ce phénomène a déjà été observé par (Natanzon 1992). Comme le détaillent (Sujata 1996) dans le système Al-Ti qui peut être considéré comme similaire à Al-Zr, les densités du métal solide et de l'aluminium sont très différentes. La couche d'aluminium formée tend à gagner du volume par rapport au métal solide en contact. La contrainte mécanique qui en résulte dépend de l'épaisseur de la couche et de sa vitesse de croissance. La ductilité de l'aluminium étant limitée, il existe donc une épaisseur critique de la couche au-delà de laquelle elle se fissure, puis les fragments se détachent.

L'origine de la seconde population, de dimensions plus petites de l'ordre de 5 μm , est incertaine. Deux hypothèses peuvent être formulées.

❖ Une expérience calorimétrique a une durée supérieure à 24 h. Nous pouvons supposer une redissolution des fragments de Al_3Zr et donc un enrichissement progressif du

fond du bain en zirconium jusqu'à dépasser localement la limite de solubilité, d'où une re-précipitation. Aucun effet thermique qui pourrait être associé à cette dissolution n'est cependant détecté sur les thermogrammes. Le processus de redissolution serait donc lent. Une autre possibilité serait que la dissolution de Al_3Zr dans l'aluminium liquide soit athermique ou très faiblement énergétique. (Clyne 1980) a montré dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres en termes de géométrie du creuset et de masse d'aluminium que cette redissolution est un procédé vraisemblablement lent, à plus forte raison lorsque la quantité de zirconium est proche de la solubilité. Lorsqu'un échantillon est jeté dans le bain il n'est pas exclu que le zirconium se dissolve en partie, même faiblement, avant de se transformer complètement en aluminiure. La densité du zirconium étant supérieure à celle de l'aluminium, le zirconium dissous va préférentiellement sédimenter au fond du bain. Etant donné que la composition du liquide au fond du bain est proche de ou égale à la composition à saturation, il y a possibilité de re-précipitation en Al_3Zr .

❖ Ces précipités peuvent aussi avoir été produits après la manipulation au cours du refroidissement du bain. (Fan 2012) a montré expérimentalement que la fraction surfacique de Al_3Zr primaire depuis une phase liquide contenant 0,6 wt.% Zr à 750°C n'est proche de zéro qu'à partir d'une vitesse de refroidissement de 95°C.s⁻¹. Dans notre expérience, la vitesse de refroidissement est de l'ordre de 1-3°C.s⁻¹, de grandes quantités de Al_3Zr primaire sont attendus.

La simulation des processus de dissolution dans les travaux expérimentaux de (Gomozov 1986) et (Turchanin 1997, 1998a et 1998b) présentée sur la Figure 41 montre que dans les deux cas, la dissolution complète du zirconium ne se produit qu'après plusieurs heures. Si les durées calculées ne sont qu'indicatives car la géométrie des échantillons nous est inconnue, nos calculs tendent à les minimiser car la surface initiale des échantillons est conservée au cours des simulations. Ces durées calculées sont en contradiction avec les observations expérimentales de (Turchanin 1997, 1998a et 1998b). Après leurs essais, (Gomozov 1986) ont analysé le bain par DRX. Aucune présence d'aluminiure n'a été détectée, ce qui suggère une dissolution complète du zirconium dans le bain. Une possibilité serait que (Gomozov 1986) ne soient pas parvenus à détecter les précipités. Si nous supposons que le zirconium est entièrement transformé en aluminiure, leur fraction volumique à l'issue des expériences ne serait que de $2 \cdot 10^{-3}$. De plus nous avons montré que l'aluminiure est localisé préférentiellement dans la partie inférieure du lingot. Une autre possibilité serait une erreur typographique dans la publication originale de (Gomozov 1986) à propos du rapport S/V, reporté égal à 1 m⁻¹, puisque les auteurs,

conscients de la possibilité de la formation d'aluminiure de zirconium, ont explicitement mentionné avoir pris en compte les recommandations de (Eremenko 1981), soit $S/V = 10 \text{ m}^{-1}$. Avec cette valeur corrigée, le temps de dissolution est réduit à 1 h, ce qui est une durée typique pour des expériences de calorimétrie à haute température.

Influence sur la vitesse de dissolution de différents paramètres expérimentaux

Dans l'équation de l'évolution de la concentration en zirconium établie précédemment pour un échantillon de géométrie sphérique (4.24), différents paramètres expérimentaux peuvent être modifiés pour accélérer la dissolution. Pour une durée maximale de l'ordre de 24h pour une expérience calorimétrique standard, une durée de dissolution typique de l'ordre d'une heure pour chaque chute est requise.

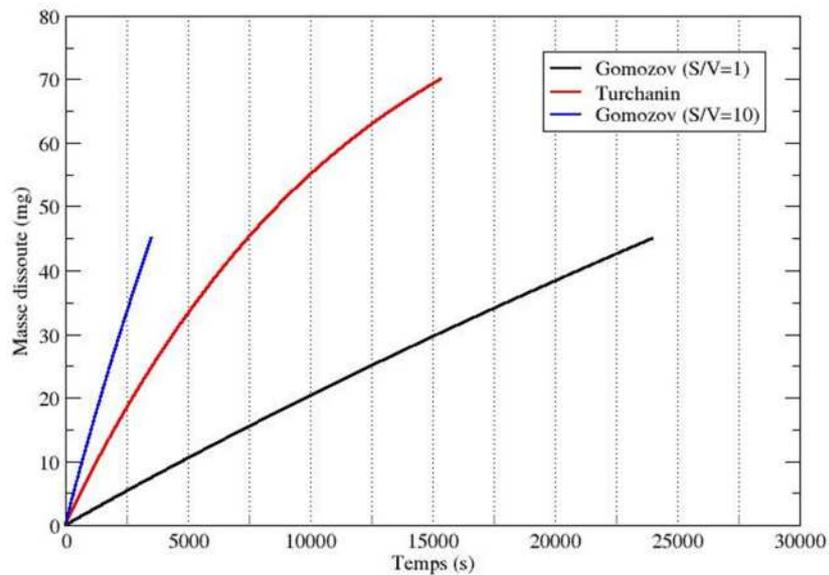


Figure 41 : Evolution de la masse de zirconium dissoute dans les expériences de (Gomozov 1986) et (Turchanin, et al. 1997, 1998a et 1998b) en fonction du temps

Le premier paramètre est évidemment la température pour augmenter la solubilité donc le terme $C_S - C(t)$. Les propriétés du liquide sont également modifiées mais cet effet est d'un second ordre. Dans nos conditions expérimentales en termes de masses d'aluminium et de zirconium, il est nécessaire de choisir une température de travail d'au moins 825°C , d'après les résultats de notre modèle (Figure 42).

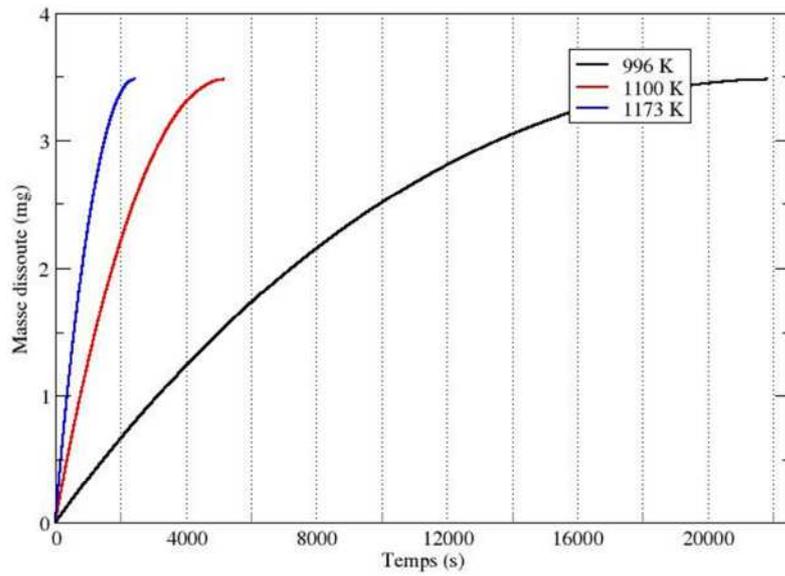


Figure 42 : Influence de la température de travail sur la cinétique de dissolution de Zr dans Al

Nous remarquons aussi que lorsque les fragments de zirconium chutent dans le liquide, C augmente, donc le terme $C_s - C$ et la cinétique de dissolution diminuent. Nous avons reporté (Figure 43) l'effet de la concentration initiale de zirconium dans le bain à 900°C . Celle-ci ne doit pas dépasser $0,4 C_s$ pour avoir la durée de dissolution requise.

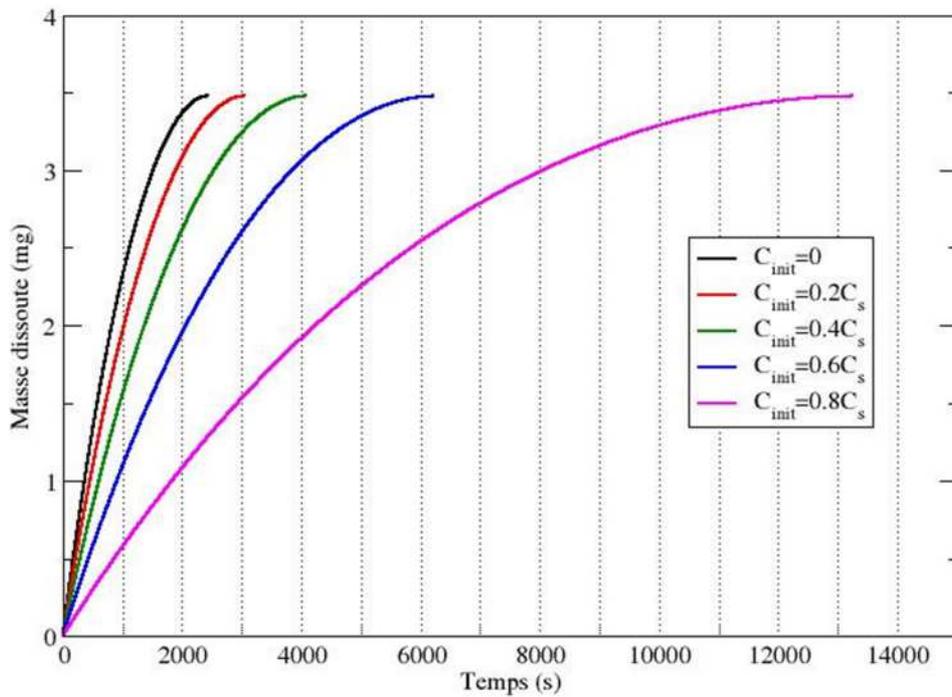


Figure 43 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique de dissolution de Zr dans Al

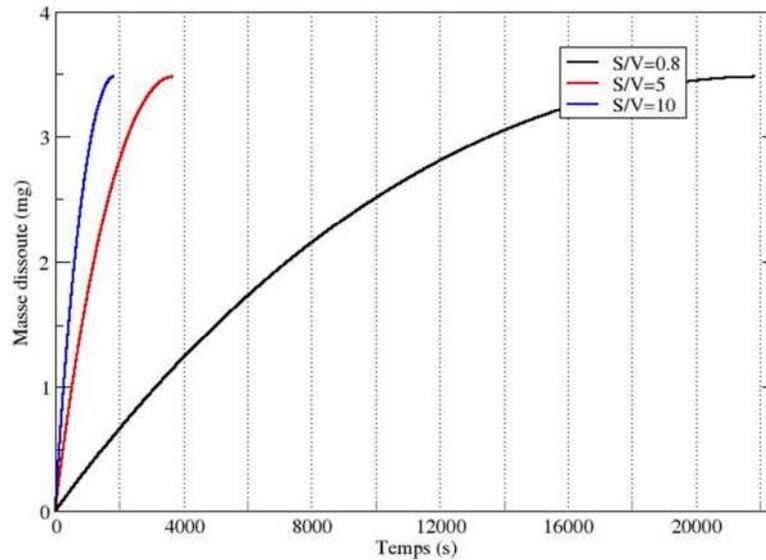


Figure 44 : Influence du rapport S/V sur la cinétique de dissolution de Zr dans Al

Le second paramètre est la surface de l'échantillon. L'effet de ce paramètre géométrique est illustré sur la Figure 44. Le rapport S/V initial doit dépasser ≈ 5 pour avoir la durée requise. Cependant, des contraintes en termes de préparation d'échantillons doivent également être considérées. Elles limitent le rapport S/V possiblement atteignable.

Des expériences préliminaires qui demanderont à être répétées ont été réalisées à 900°C , visant à améliorer les conditions de dissolution du zirconium dans l'aluminium. Le protocole expérimental est le même que décrit précédemment, mais avec une géométrie différente pour les échantillons de zirconium. Tandis qu'à 723°C , les échantillons pouvaient être considérés sphériques, avec un rapport S/V de $0,8\text{ m}^{-1}$, ici les fragments de zirconium ont été laminés à froid en feuille de $80\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, ce qui augmente le rapport S/V à une valeur d'environ $4,2\text{ m}^{-1}$. Après la dernière addition de zirconium, la concentration dans le bain est de l'ordre de $0,101\%$, soit $1/3$ de la solubilité à cette température. Après la première chute, correspondant à un échantillon de $3,7\text{ mg}$, la durée de l'effet thermique mesuré est approximativement de 1320 s . Ce bain a été démoulé, tronçonné de manière longitudinale et a fait l'objet d'observations métallographiques. Aucune phase Al_3Zr n'a été observée, contrairement aux bains issus des expériences à 723°C .

A la fin de l'expérience, la concentration de zirconium étant faible, le choix du plan de coupe peut impacter le fait que nous n'ayons pas observé de précipités par MEB. En suivant l'approche développée par (Clyne 1980), nous allons essayer d'estimer la probabilité de non-détection de précipités si ceux-là existaient. Dans la situation extrême

pour laquelle l'intégralité du zirconium initial est transformé en précipités Al_3Zr , le nombre N de ces précipités dans le lingot peut être estimé par l'équation (4.31) :

$$N \approx \frac{V_{Al_3Zr}}{d_{Al_3Zr}^3} = \frac{m_{Al_3Zr}}{\rho_{Al_3Zr} d_{Al_3Zr}^3} \quad (4.31)$$

où V_{Al_3Zr} , m_{Al_3Zr} , ρ_{Al_3Zr} et d_{Al_3Zr} sont respectivement le volume total occupé par les précipités, la masse correspondante, la densité de Al_3Zr et la dimension typique d'un précipité (supposé cubique).

En supposant que tous les précipités sont orientés parallèlement au plan de coupe, la probabilité p qu'un précipité donné se trouve dans une section longitudinale du lingot, un cylindre de longueur $L = 50$ mm et de rayon $R = 5$ mm (pour simplifier, on considèrera une géométrie parallélépipédique de longueur L et de côté $\sqrt{\pi R}$), peut être estimée par :

$$p \approx \frac{\sqrt{\pi R} L d_{Al_3Zr}}{\pi R^2 L} = \frac{d_{Al_3Zr}}{\sqrt{\pi R}} \quad (4.32)$$

La probabilité de ne pas observer un précipité donné est $1 - p$ et celle de n'observer aucun précipité est $(1 - p)^N$. La probabilité de n'observer aucun des N précipités, supposés similaires à ceux observés à 723°C , c'est-à-dire de dimensions $d_{Al_3Zr} = 50$ μm et 5 μm , est reportée sur la Figure 45 en fonction de la fraction volumique des précipités.

Cette analyse qualitative révèle que pour la fraction volumique maximale de précipités (ici 0,36%), ceux-ci seront détectés par MEB quel que soit le plan de coupe choisi. Ainsi, le fait qu'aucun précipité n'ait été observé le long d'une section longitudinale est représentatif de la morphologie du lingot. Pour que la probabilité de non-détection de précipités de 50 μm devienne significative (par exemple 10%), la fraction volumique de précipités devrait être réduite de deux ordres de grandeurs. Autrement dit, le zirconium serait alors entièrement dissous dans le bain.

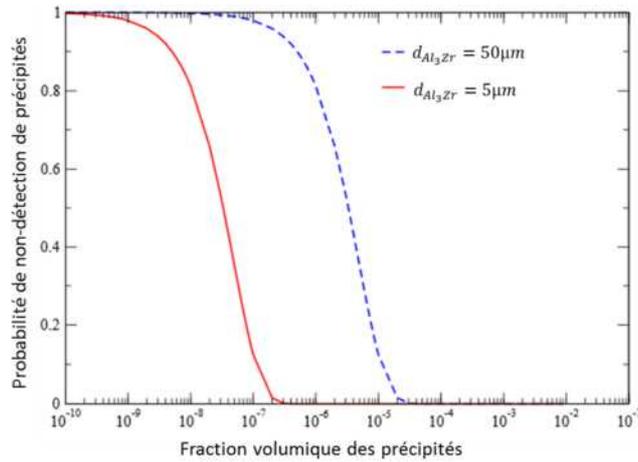


Figure 45 : Probabilité de non-détection de précipités en fonction de leur dimension et de leur fraction volumique

Dans nos conditions expérimentales à 900°C, nous avons simulé la dissolution du premier échantillon de zirconium jeté (3,7 mg), supposé parallélépipédique ($L * l * e = 8,1 * 1 * 0,080 \text{ mm}^3$) dans le bain d'aluminium (9,6 g). D'après le calcul, l'échantillon est dissous en $\approx 1100 \text{ s}$. Les temps de dissolution des autres échantillons de zirconium jetés sont calculés dans le Tableau 20 en considérant le même rapport S/V que précédemment et comparés avec les durées des effets thermiques mesurés. Les durées de dissolution calculées sont en accord semi-quantitatif avec les durées des effets thermiques mesurés mais les sous-estiment. Une phase Al_3Zr peut se former de manière transitoire à l'interface entre le bain et l'échantillon et peut contribuer à augmenter les temps de dissolution. L'analyse du bain après expérience indique que cette phase s'est ensuite probablement dissoute.

Numéro de la chute	Masse de l'échantillon (mg)	Temps de dissolution calculé (s)	Durée de l'effet thermique mesuré (s)
1	3,67	1100	indéterminé
2	5,14	1630	
3	5,71	1950	6700
4	5,29	1950	4800
5	2,90	1125	indéterminé
6	10,04	4440	

Tableau 20 : Temps de dissolution calculés et durées des effets thermiques mesurés associés à la dissolution d'échantillons de zirconium jetés dans un bain de 8,12g d'aluminium liquide à 900°C

Dans nos expériences à 900°C, contrairement à celles à 723°C, nous pouvons supposer que le zirconium a été complètement dissous dans l'aluminium liquide. Notre modèle permet de prédire l'ordre de grandeur du temps de dissolution et aide à sélectionner les conditions expérimentales pour accélérer la cinétique du processus de dissolution.

Autres solutés

L'analyse précédente montre que lorsque la solubilité du soluté dans le solvant est faible à la température du calorimètre, la cinétique de dissolution est fortement ralentie. Notre modèle de dissolution permet de « tester » l'aluminium liquide comme solvant pour différents métaux et de formuler certaines recommandations. Dans le Tableau 21, la solubilité de certains métaux de transition dans l'aluminium liquide est reportée ainsi que d'autres propriétés.

Métal	C_S (wt.%)	D_0 ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\rho_{l,M}$
Titane	0,33	2,95	4100 (Paradis 2008)
Vanadium	0,46	1,08	5460 (Paradis 2002)
Chrome	1,29	2,67	6160 (Stankus 1993)
Fer	3,40	3,90	6994 (Hixson 1990)
Cobalt	2,40	3,02	7989 (Kirshenbaum 1963)
Nickel	13,50	4,30	7850 (Drotning 1981)

Tableau 21 : Solubilités C_S dans l'aluminium liquide, coefficients de diffusion D_0 d'après (Eremenko 1984) et densités au point de fusion d'après différents auteurs

Dans nos conditions expérimentales à 723°C en termes de masses d'échantillon et de bain, nous avons simulé (Figure 46) la dissolution, à 750°C, d'un échantillon pour différents métaux de transition.

Nous observons que l'aluminium liquide pourrait être un solvant adapté pour le chrome, le fer, le cobalt et le nickel, et de manière plus marginale pour le titane et le vanadium. Ces conclusions sont en parfait accord avec les observations expérimentales de (Darby 1963) à propos de l'utilisation de l'aluminium comme solvant en calorimétrie à haute température.

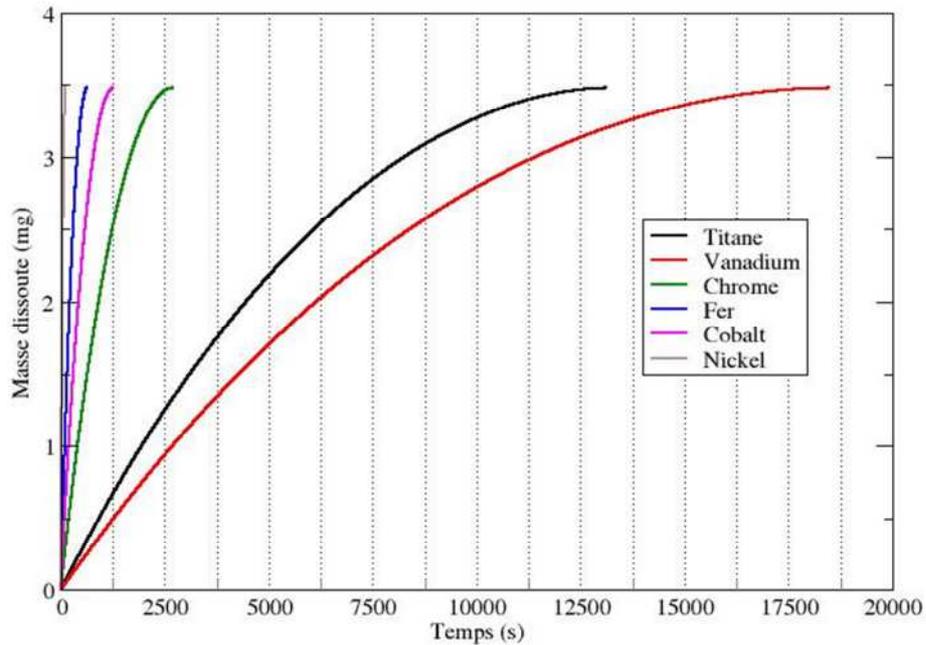


Figure 46 : Influence de la nature du soluté sur sa vitesse de dissolution dans l'aluminium liquide à 723°C

Conclusion

Nous avons réalisé des expériences de calorimétrie de dissolution du zirconium dans l'aluminium liquide à 723°C. Différents auteurs ont également réalisé des manipulations similaires à des températures comprises entre 710 et 760°C dans le but de déterminer les enthalpies de formation de composés définis dans les systèmes Co-Zr (Gomozov 1986), Cu-Zr (Turchanin 1998a, Turchanin 1998b), Ni-Zr (Ansara 1982, Turchanin 1997, Turchanin 1998b) et U-Zr (Nagarajan 1993).

Ces données ont fait l'objet d'une analyse critique, supportée par le développement d'un modèle cinétique de dissolution présenté dans cette sous-partie.

Nous montrons que dans la plupart des expériences, les effets thermiques mesurés ne correspondent probablement pas à un phénomène de dissolution mais en une transformation (partielle ou totale) en aluminiure de zirconium (Al_3Zr). En conséquence, les valeurs expérimentales des enthalpies standard de formation dans les systèmes Co-Zr, Cu-Zr, Ni-Zr et U-Zr sont à considérer avec prudence.

Le modèle permet de proposer des recommandations en termes de conditions expérimentales afin de favoriser le processus de dissolution. Ces recommandations sont en accord avec les règles empiriques proposées précédemment par (Eremenko 1976).

4.1.4. Calorimétrie de dissolution en bain acide à 25°C

Nos expériences de calorimétrie de dissolution en bain aluminium à 723°C n'ont pas permis de mesurer l'enthalpie de dissolution du zirconium, empêchant de parvenir à l'objectif de l'étude, à savoir calculer les enthalpies de formation des composés définis AgZr et AgZr₂.

Par conséquent, il est nécessaire de choisir un autre couple solvant-température.

Choix du solvant

Les critères de choix d'un solvant sont précisés dans la partie 3.4.2. Il est notamment nécessaire que :

- ❖ les éléments purs et les composés définis se dissolvent dans le solvant à la température de travail,
- ❖ les dissolutions soient suffisamment rapides en regard de la stabilité thermique du calorimètre.

Par rapport à ces critères, les solvants acides à 25°C peuvent être de bons candidats. Les enthalpies de dissolution attendues, de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol, sont supérieures aux enthalpies de formation recherchées, de l'ordre de la dizaine de kJ/mol. Dans le cas de la dissolution d'un métal en bain métallique, les liaisons rompues et formées sont du même type, ce qui n'est pas le cas en bain acide où les métaux s'ionisent au cours de leur dissolution.

Malgré cet inconvénient majeur, le choix de la dissolution en bain acide dans le calorimètre Calsol présente plusieurs avantages :

- ❖ Ce calorimètre est plus sensible que le calorimètre Tian-Calvet haute température car les piles thermoélectriques du Calsol sont constituées de davantage de thermocouples (660), qui ont aussi un pouvoir thermoélectrique supérieur (thermocouples E : 60 µV/°C). De plus, les pertes thermiques par rayonnement sont négligeables puisque la température de travail est de 25°C. Dans le calorimètre haute température, ces pertes par rayonnement dégradent la sensibilité.
- ❖ Ce calorimètre est plus stable que le calorimètre Tian-Calvet haute température dont la régulation nécessite une forte puissance électrique et dont la stabilité est

insuffisante pour la mesure précise d'énergies de dissolutions dont la cinétique est de l'ordre de la dizaine d'heures.

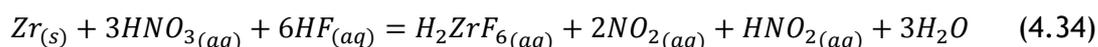
Le solvant a été choisi pour assurer une dissolution totale des échantillons, matérialisée par un retour du signal calorimétrique à la ligne de base et par l'absence de résidu solide, dans un laps de temps de quelques jours au maximum.

La dissolution de l'argent dans l'acide nitrique est rapide et totale. D'après (Brandes 1992), l'acide nitrique est utilisé comme réactif d'attaque d'alliages à base d'argent.

La dissolution du zirconium est plus difficile. A notre connaissance, le seul acide adapté est l'acide fluorhydrique. La dissolution est cinétiquement lente à température ambiante (Kolthoff 1961) et conduit à la formation du complexe $H_2ZrF_6(aq)$. (Klein 1997) ont réalisé la dissolution d'alliages $Zr(Al_xCo_{1-x})_2$ dans un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique. Ils ont mis en évidence l'existence de deux chemins réactionnels distincts. Lorsque le rapport de concentration c_{HNO_3}/c_{HF} est inférieur à 0,5, la réaction (4.33) se produit, avec formation de $H_{2(g)}$:



En revanche, si ce rapport est supérieur à 0,5, aucun dégagement de dihydrogène ne se produit, la réaction de dissolution est :



Nous avons réalisé des essais successifs de dissolution du zirconium avec différents rapports de concentration c_{HNO_3}/c_{HF} tous supérieurs à 0,5. Afin d'éviter la formation du complexe fluoré $H_2ZrF_6(aq)$ et favoriser la dissolution complète du zirconium, il a été nécessaire de sortir du domaine de composition étudié par (Klein 1997) et d'atteindre un rapport c_{HNO_3}/c_{HF} de 1000.

Sur la base des essais effectués, le solvant retenu pour la dissolution des alliages et des mélanges mécaniques Ag-Zr à 25°C est une solution aqueuse d'acide nitrique à 10 mol.L⁻¹ et d'acide fluorhydrique à 10⁻² mol.L⁻¹.

Méthode du mélange mécanique

Afin de déterminer les enthalpies de formation des composés définis AgZr et $AgZr_2$, il est nécessaire de mesurer séparément les enthalpies de dissolution du composé Ag_xZr_y et du mélange mécanique $xAg + yZr$, comme l'indique la relation (4.35).

$$\Delta_f H^{25^\circ C}(Ag_xZr_y) = \Delta_{sol} H(xAg + yZr) - \Delta_{sol} H(Ag_xZr_y) \quad (4.35)$$

En solution aqueuse, et notamment dans le solvant acide retenu, les réactions chimiques prédominantes sont susceptibles d'évoluer en fonction de la concentration en solutés, et en fonction de la stœchiométrie. Ainsi :

- ❖ l'approche visant à extrapoler des enthalpies de dissolution à dilution infinie n'est pas toujours applicable,
- ❖ la somme des effets thermiques de la dissolution de l'argent et de celle du zirconium n'est pas nécessairement égale à celle d'un mélange mécanique des deux éléments.

Pour ces raisons, à la différence des expériences calorimétriques en bain d'aluminium, les enthalpies de formation des composés définis AgZr et $AgZr_2$ ont été déterminées (4.37) à partir de la différence entre l'enthalpie de dissolution du composé en question et celle du mélange mécanique des éléments purs **dans les mêmes proportions et pour une même quantité de matière totale.**

Préparation des échantillons

Cette méthode présuppose que les composés puissent être obtenus purs. Les alliages utilisés pour les expériences de calorimétrie de dissolution ont été élaborés par fusion à arc et caractérisés par MEB/EDS.

Nous avons réussi à élaborer des échantillons AgZr purs à 99%. Les observations métallographiques (MEB/BSE) de l'échantillon utilisé pour les expériences ont révélé qu'une phase secondaire Ag était présente à hauteur de 1% environ en fraction molaire.

Nous n'avons en revanche pas réussi à élaborer d'alliages monophasés du composé $AgZr_2$. A la stœchiométrie $x_{Zr} = 66,7\%$, même après un recuit de 45 jours à $900^\circ C$, ceux-ci restaient constitués d'un mélange des phases AgZr, $AgZr_2$ et Zr.

Nous avons donc choisi d'élaborer un alliage Ag-Zr avec $x_{Zr} = 64,2\%$ (composition établie par pesées). Cet échantillon est un biphasage de AgZr et $AgZr_2$. La fraction molaire

de phase $AgZr_2$ calculée à partir de la composition moyenne est de 85%. L'analyse d'image (MEB/EDS) d'une section 2D de cet échantillon confirme cette proportion de phases.

Les fractions surfaciques de phases $s(\varphi)$ sont directement mesurées et peuvent être converties en fractions molaires de phases $x(\varphi)$ d'après la relation (4.36) :

$$x(AgZr_2) = 1 - x(AgZr) = \frac{\rho_{AgZr_2} v(AgZr_2) / M_{AgZr_2}}{\rho_{AgZr_2} v(AgZr_2) / M_{AgZr_2} + \rho_{AgZr} v(AgZr) / M_{AgZr}} \quad (4.36)$$

où ρ_φ désigne la masse volumique de la phase φ calculée à partir des données cristallographiques de la littérature, $v(\varphi)$ désigne la fraction volumique de la phase φ , supposée égale à la fraction surfacique, et M_φ désigne la masse molaire de la phase φ .

La relation permettant de calculer l'enthalpie de formation de $AgZr_2$ à partir des grandeurs mesurables et de l'enthalpie de formation de $AgZr$ déterminée indépendamment est :

$$\begin{aligned} & 85\% \Delta_f H^{25^\circ C}(AgZr_2) + 15\% \Delta_f H^{25^\circ C}(AgZr) \\ & = \Delta_{sol} H(35,8\% Ag + 64,2\% Zr) - \Delta_{sol} H(Ag_{35,8}Zr_{64,2}) \end{aligned} \quad (4.37)$$

Expérimentalement, la dissolution de mélanges mécaniques de stœchiométrie 64,2 at.% Zr n'a pas été réalisée. La valeur de $\Delta_{sol} H(35,8\% Ag + 64,2\% Zr)$ est calculée en faisant l'hypothèse que les enthalpies de dissolution respectives de l'argent et du zirconium sont indépendantes de la concentration :

$$50\% \Delta_{sol} H(Ag) + 50\% \Delta_{sol} H(Zr) = \Delta_{sol} H(50\% Ag + 50\% Zr) \quad (4.38)$$

$$35,8\% \Delta_{sol} H(Ag) + 64,2\% \Delta_{sol} H(Zr) = \Delta_{sol} H(35,8\% Ag + 64,2\% Zr) \quad (4.39)$$

Cette hypothèse d'indépendance vis-à-vis de la concentration est légitimée par le fait que nous travaillons à des concentrations très faibles de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour faciliter la dissolution des mélanges mécaniques et des alliages, nos essais préliminaires avec différentes quantités de matière totales ont mis en évidence la nécessité de les fragmenter. Ainsi, les mélanges mécaniques dissous étaient constitués de 5 à 12 fragments de zirconium et de 2 à 5 fragments d'argent. Les alliages dissous étaient initialement fragmentés en 7 à 12 morceaux. Compte tenu de la masse totale d'un

échantillon de l'ordre du mg et afin de minimiser l'incertitude sur la quantité de matière dissoute, les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance précise à 10^{-6} g.

Conditions d'agitation

Pour dissoudre les échantillons de manière la plus complète possible, l'agitation est indispensable. Pour chaque type d'échantillon, la durée d'agitation adéquate au bout de laquelle la dissolution est supposée totale est marquée par un retour du signal calorimétrique à la ligne de base initiale après la fin de l'agitation.

La durée d'agitation standard de 3,2 h était suffisante pour la dissolution des alliages et mélanges mécaniques de stœchiométrie $x_{Zr} = 50$ at.%. En revanche pour les échantillons de stœchiométrie $x_{Zr} = 64,2$ at.%, plusieurs essais successifs ont mis en évidence la nécessité d'augmenter la durée d'agitation et de réduire la quantité de matière mise en jeu.

Cette agitation n'est pas sans effet sur le signal calorimétrique. En effet, elle se traduit par un effet thermique produisant un décalage reproductible de la ligne de base. L'effet thermique total mesuré, noté Q , est la somme des effets de l'agitation Q_{agit} et de la dissolution Q_{sol} :

$$Q = Q_{agit} + Q_{sol} \quad (4.40)$$

L'aire associée à la différence des effets d'agitation de la cellule laboratoire et de la cellule référence a été évaluée pour des temps d'agitation respectifs de 3,2, 22 et 44h par 13 manipulations distinctes, dites manipulations « à blanc » dans lesquelles la cellule réactionnelle présente dans la pile laboratoire du CALSOL contient uniquement le solvant.

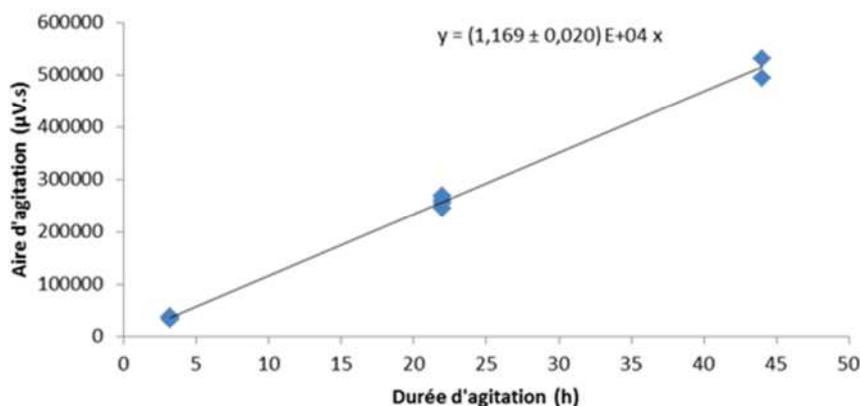


Figure 47 : Aires mesurées sur les thermogrammes en fonction de la durée d'agitation lors des manipulations CALSOL dites « à blanc »

Les aires mesurées peuvent être représentées par une fonction linéaire du temps d'agitation, dont la pente est affectée d'une incertitude relative de 1,7% (Figure 47).

La valeur calculée de l'aire de la différence des effets d'agitation a été systématiquement retranchée des aires mesurées, y compris pour la détermination du coefficient d'étalonnage du Calsol exprimé en $J.\mu V^{-1}.s^{-1}$.

Dans nos conditions expérimentales, lors des étalonnages et lors des processus de dissolution des mélanges mécaniques et des alliages de stœchiométrie $x_{Zr} = 50,0$ at.%, Q_{agit} représente environ 10% de l'effet thermique total. Les alliages de stœchiométrie $x_{Zr} = 64,2$ at.% se sont avérés plus difficiles à dissoudre. Des durées d'agitation plus longues ont été nécessaires, avec des masses d'échantillons plus faibles. Dans ces conditions, Q_{agit} représente alors entre 50 et 67% de l'effet thermique total.

Cinétiques de dissolution

Pour la stœchiométrie 50 at.% Zr, les cinétiques de dissolution respectives des mélanges mécaniques (Figure 48) et des alliages (Figure 49) sont comparables, compte tenu du fait que dans chaque expérience, à masse égale d'échantillon, le nombre de fragments, donc leur taille, est variable.

La durée totale de dissolution est identifiée par la stabilisation du signal différentiel à une valeur qui diffère de moins de $0,3 \mu V$ par rapport à celle de la ligne de base initiale. Cette stabilisation survient ici peu après la fin de l'agitation (pendant 3,2 h).

Nous considérons alors que le processus de dissolution est terminé, avec un état final atteint supposé identique dans les deux cas.

Pour les stœchiométries comprises entre 64,2 et 67% at.% Zr, le signal différentiel continue à varier significativement au cours de l'agitation pendant une durée de l'ordre de 25 heures aussi bien dans le cas de la dissolution des mélanges mécaniques (Figure 50) que des alliages (Figure 51). Par rapport aux mélanges mécaniques de stœchiométrie 50 at.% Zr, la durée totale de dissolution des mélanges mécaniques de stœchiométries voisines de 66,7 at.% Zr est environ 8 fois supérieure, alors que les masses d'argent et de zirconium mises en jeu sont toutes deux plus faibles. Il apparaît que la stœchiométrie est un paramètre prépondérant vis-à-vis de la cinétique globale de dissolution du mélange mécanique Ag + Zr. L'argent pourrait agir comme un catalyseur de la dissolution du zirconium dans le mélange d'acides nitrique et fluorhydrique utilisé.

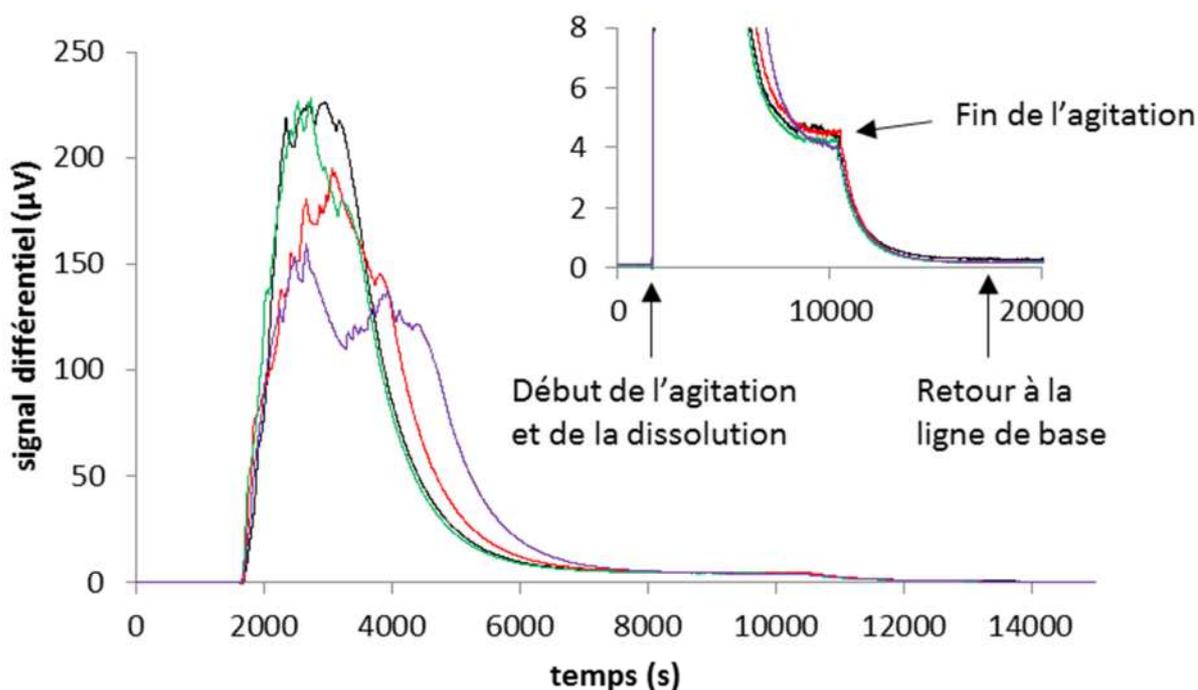


Figure 48 : Thermogrammes correspondant à la dissolution à 25°C des mélanges mécaniques 50 at.% Ag, 50 at.% Zr dans 50 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 10 mol.L⁻¹ HF 2.10⁻² mol.L⁻¹

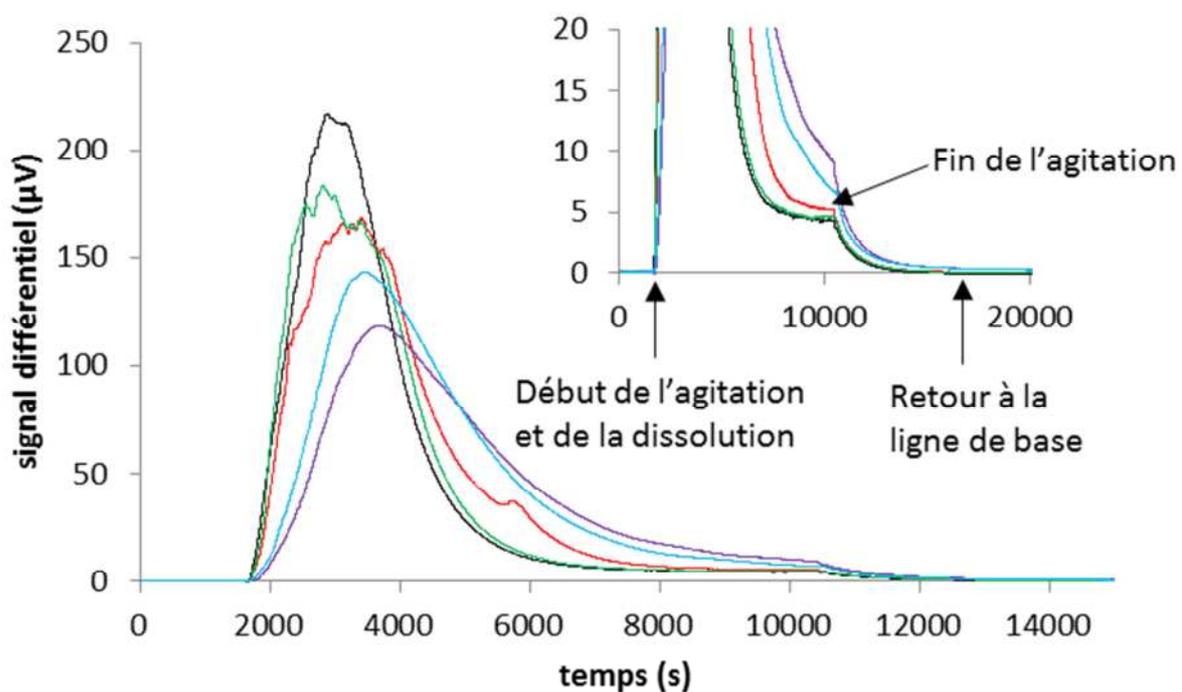


Figure 49 : Thermogrammes correspondant à la dissolution à 25°C des alliages de composition nominale 50 at.% Zr dans 50 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 10 mol.L⁻¹ HF 2.10⁻² mol.L⁻¹

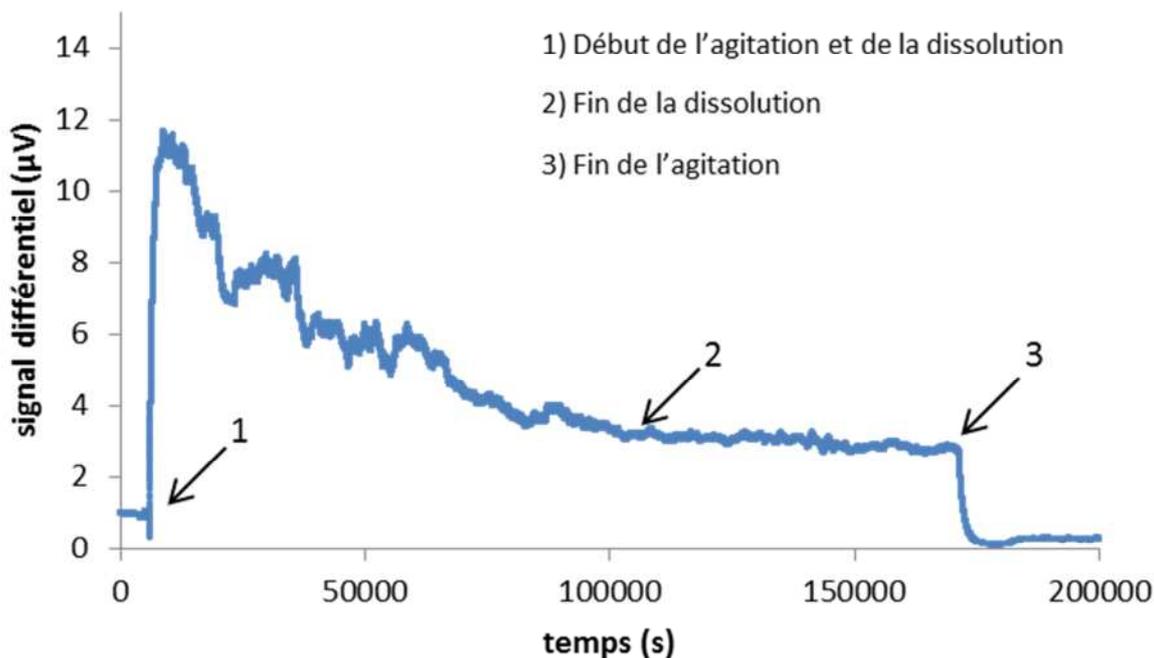


Figure 50 : Thermogramme correspondant à la dissolution à 25°C de 0,916 mg d'un mélange mécanique 35,8 at.% Ag, 64,2 at.% Zr dans 50 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 10 mol.L⁻¹ HF 2.10⁻² mol.L⁻¹

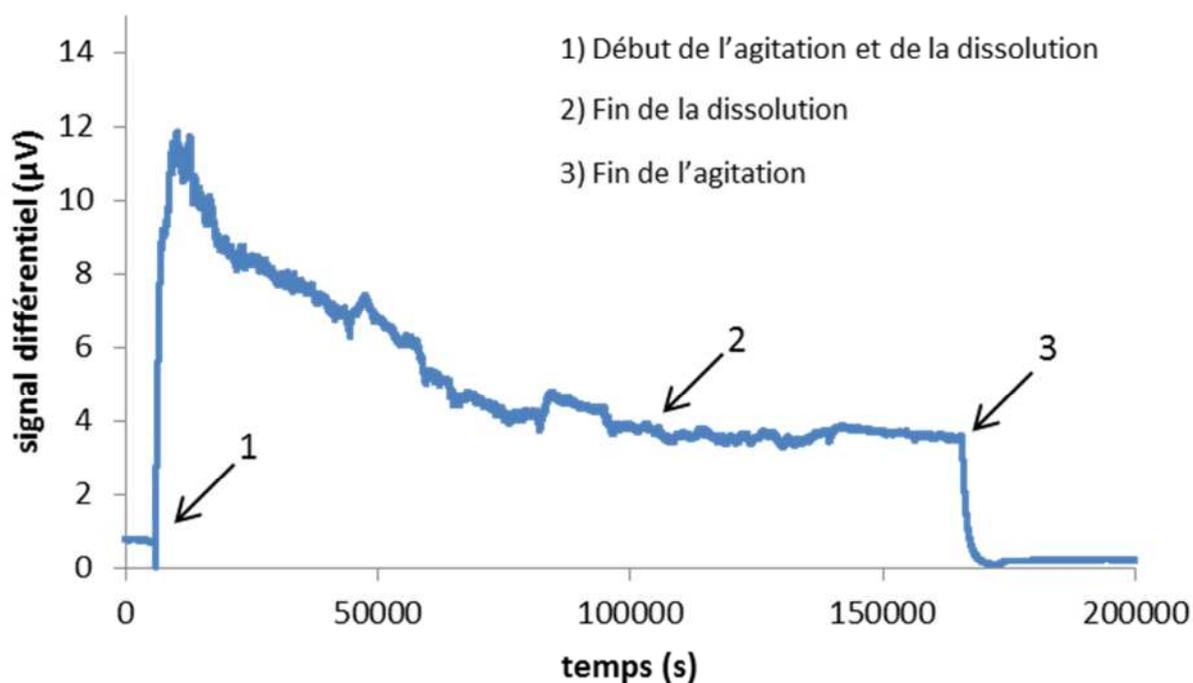


Figure 51 : Thermogramme correspondant à la dissolution à 25°C de 0,921 mg d'un alliage Ag-Zr avec $x_{\text{Zr}} = 64,2\%$ dans 50 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 10 mol.L⁻¹ HF 2.10⁻² mol.L⁻¹

Enthalpie de formation du composé AgZr

Le Tableau 22 présente nos mesures des enthalpies de dissolution $\Delta_{sol}H = \frac{Q_{sol}}{n}$ pour les expériences de dissolution des mélanges mécaniques et des alliages Ag-Zr étudiés de stœchiométrie 50 at.% Zr.

Type	m_{Ag} (mg)	m_{Zr} (mg)	$m_{\text{échantillon}}$ (mg)	x_{Zr} (at.%)	$n_{\text{échantillon}}$ (10^{-6} mol)	Durée d'agitation (h)	$\Delta_{sol}H$ (kJ.mol ⁻¹ at.)
Mélange mécanique	1,243	1,038	2,281	49,7%	22,9	3,2	-559,6
	1,170	0,998	2,168	50,2%	21,8		-566,2
	1,187	1,000	2,187	49,9%	22,0		-560,0
	1,201	1,013	2,214	49,9%	22,2		-561,4
Alliage			2,206	50,0%	22,2	3,2	-536,3
			2,212		22,2		-554,3
			2,161		21,7		-543,4
			2,181		21,9		-524,9
			2,221		22,3		-538,7

Tableau 22 : Mesures expérimentales de $\Delta_{sol}H$ des mélanges mécaniques et des alliages Ag-Zr de stœchiométrie 50 at.% Zr par calorimétrie de dissolution en bain acide

Pour la stœchiométrie 50 at.% Zr, l'enthalpie de dissolution, notée $\Delta_{sol}H(Ag + Zr)$, du mélange mécanique, correspondant à la réaction (4.41)



vaut $(-561,8 \pm 3,0)$ kJ.mol⁻¹ d'atomes. Celle de l'alliage, notée $\Delta_{sol}H(AgZr)$, correspondant à la réaction (4.42)



vaut $(-539,5 \pm 9,6)$ kJ.mol⁻¹ d'atomes. L'incertitude sur les mesures calorimétriques correspond par convention (Robie 1995) à $\frac{2\sigma}{\sqrt{N}}$ où σ est l'écart-type et N le nombre de mesures effectuées.

L'enthalpie de formation du composé *AgZr* est déduite par

$$\Delta_f H^{25^\circ C}(\text{AgZr}) = \Delta_{sol} H(\text{AgZr}) - \Delta_{sol} H(\text{Ag} + \text{Zr}) = (-22,3 \pm 10,0) \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ d'atomes.}$$

Nos mesures effectuées par calorimétrie de dissolution en bain acide pour la stœchiométrie 50 at.% Zr ont montré qu'il était possible de déterminer des enthalpies de formation de composés définis avec une incertitude de l'ordre de 10 kJ.mol⁻¹ d'atomes. Il s'agit d'une limite intrinsèque de la technique. Les enthalpies de formation reportées par (Klein 1997) dans Zr-Al-Co en utilisant cette même technique sont également affectées d'incertitudes comprises entre 8 et 12 kJ.mol⁻¹ d'atomes.

Cette valeur peut être directement comparée à celle issue de l'étude de (Fitzner 1992) par calorimétrie de réaction directe. La valeur reportée par les auteurs est $\Delta_f H(\text{AgZr}) = (-3,12 \pm 3,13)$ kJ.mol⁻¹ d'atomes. Les auteurs ont cependant indiqué que cette valeur n'était qu'indicative, car dans leurs expériences la réaction de formation du composé *AgZr* n'était pas totale. Selon cet argument, la valeur réelle de l'enthalpie de formation de *AgZr*, si la réaction avait été totale, serait donc plus exothermique. Notre valeur calculée est effectivement plus exothermique que celle reportée par (Fitzner 1992).

Notre valeur est également du même ordre de grandeur que celle calculée par (Curtarolo 2005) égale à -14,0 kJ.mol⁻¹ d'atomes.

Comparaison avec les mesures calorimétriques en bain aluminium

Avec l'obtention de la valeur de l'enthalpie de formation de *AgZr* et des enthalpies de dissolution extrapolées à dilution infinie de Ag et de *AgZr* dans l'aluminium à 723°C, il est possible d'estimer l'enthalpie de dissolution du zirconium à dilution infinie à 723°C dans l'aluminium.

La formule générale de calcul de l'enthalpie de formation du composé *AgZr* est :

$$\Delta_f H^{25^\circ C}(\text{AgZr}) = \Delta_{sol} H^\infty(\text{Ag}) + \Delta_{sol} H^\infty(\text{Zr}) - \Delta_{sol} H^\infty(\text{AgZr}) \quad (4.43)$$

Dans cette équation :

- ❖ l'enthalpie de formation $\Delta_f H^{25^\circ\text{C}}(\text{AgZr})$ a été déterminée par calorimétrie en bain acide à 25°C et vaut $(-44,6 \pm 20,0) \text{ kJ.mol}^{-1}$,
- ❖ l'enthalpie de dissolution extrapolée à dilution infinie de l'argent dans l'aluminium, référée à Ag solide à 25°C et Al liquide à 723°C , vaut $\Delta_{\text{sol}} H^\infty(\text{Ag}) = (40,9 \pm 0,8) \text{ kJ.mol}^{-1}$,
- ❖ l'enthalpie de dissolution extrapolée à dilution infinie de AgZr dans l'aluminium, référée à Ag solide à 25°C et Al liquide à 723°C , vaut $\Delta_{\text{sol}} H^\infty(\text{AgZr}) = (-146,8 \pm 9,2) \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- ❖ l'enthalpie de dissolution du zirconium n'a pas été mesurée en pratique, dans nos expériences de chutes de zirconium dans l'aluminium à 723°C . L'effet thermique mesuré, qui vaut $(-221,5 \pm 5,8) \text{ kJ.mol}^{-1}$, correspond en réalité à la formation du composé Al_3Zr .

L'équation (4.45) permet de calculer l'enthalpie de dissolution extrapolée à dilution infinie du zirconium dans l'aluminium, référée à Zr solide à 25°C et Al liquide à 723°C . Ainsi, $\Delta_{\text{sol}} H^\infty(\text{Zr}) = (-232,3 \pm 22,0) \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Référence	Température du bain ($^\circ\text{C}$)	Nombre de séries de mesures	x_{Zr}	$\Delta_{\text{sol}} H^\infty(\text{Zr})$ (kJ.mol^{-1})
(Ansara 1982)	711	9	< 0,14%	-212,4
(Nagarajan 1993)	718	1	< 2,67%	-220,3±9,5
(Turchanin, et al. 1997)	753	9	< 0,44%	-217,4±8,5
(Gomozov 1986)	757	12	< 0,06%	-203,3±4,9
(Turchanin, et al. 1998a) (Turchanin, et al. 1998b)	749	36	< 0,55%	-235,0±4,3
Ce travail	723	4	< 0,22%	-221,5±5,8

Tableau 23 : Mesures expérimentales de $\Delta_{\text{sol}} H^\infty(\text{Zr})$ réalisées entre 710 et 760°C . Les données expérimentales sont reportées telles que dans les différentes publications. Les états de référence sont le zirconium solide à 25°C et l'aluminium liquide à la température du bain

Il est à noter que la valeur obtenue associée à son incertitude est en cohérence avec les valeurs obtenues par les différents auteurs (Tableau 23) sans qu'il ait été néanmoins possible de prouver que la dissolution complète du zirconium dans l'aluminium liquide ait été effective dans ces expériences, comme cela a été illustré par les résultats obtenus avec notre modèle cinétique.

Enthalpie de formation du composé $AgZr_2$ et perspective d'amélioration

Le Tableau 24 présente nos mesures expérimentales des enthalpies de dissolution $\Delta_{sol}H = \frac{Q_{sol}}{n}$ pour les expériences de dissolution des mélanges mécaniques et des alliages Ag-Zr étudiés de stœchiométries comprises entre 64,2 et 67 at.% Zr.

Type	m_{Ag} (mg)	m_{Zr} (mg)	$m_{\text{échantillon}}$ (mg)	x_{Zr} (at.%)	$n_{\text{échantillon}}$ (10^{-6} mol)	Durée d'agitation (h)	$\Delta_{sol}H$ (kJ.mol ⁻¹ at.)
Mélange mécanique	0,342	0,585	0,927	66,9%	9,48	22	-759,8
	0,343	0,573	0,916	66,4%	9,46		-718,5
	0,344	0,572	0,916	66,3%	9,46	44	-588,6
	0,338	0,581	0,919	67,0%	9,50		-824,7
Alliage			0,922	64,2%	9,49	22	-741,3
			0,918		9,45		-615,5
			0,915		9,41		-744,7
			0,913		9,39		-806,3
			0,921		9,48	44	-540,5

Tableau 24 : Mesures expérimentales de $\Delta_{sol}H$ des mélanges mécaniques et des alliages Ag-Zr de stœchiométries comprises entre 64,2 et 67 at.% Zr par calorimétrie de dissolution en bain acide

Les enthalpies de dissolution mesurées sont très dispersées, avec des écarts-types de l'ordre de 100 kJ.mol⁻¹. Il s'avère que la durée de dissolution est particulièrement pénalisante pour ces expériences. Dans nos conditions expérimentales, l'enthalpie d'agitation représente en effet 50% (pour 22h d'agitation) ou 67% (pour 44h d'agitation) de l'effet thermique total. Cette valeur est connue à 1,7% près. L'incertitude sur l'enthalpie d'agitation se répercute sur les mesures d'enthalpies de dissolution, puis sur le calcul de l'enthalpie de formation de *AgZr₂*.

L'enthalpie de formation du composé *AgZr₂* est calculée ci-dessous à titre indicatif, mais de toute évidence nos mesures ne permettent pas de conclure sur le caractère endothermique ou exothermique de la réaction de formation de ce composé.

La relation permettant de calculer l'enthalpie de formation de *AgZr₂* à partir des grandeurs mesurables et de l'enthalpie de formation de *AgZr* déterminée indépendamment est :

$$\begin{aligned} & 85\% \Delta_f H^{25^\circ C}(\text{AgZr}_2) + 15\% \Delta_f H^{25^\circ C}(\text{AgZr}) \\ & = \Delta_{sol} H(35,8\% \text{Ag} + 64,2\% \text{Zr}) - \Delta_{sol} H(\text{Ag}_{35,8}\text{Zr}_{64,2}) \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\text{où } \Delta_{sol} H(35,8\% \text{Ag} + 64,2\% \text{Zr}) = 35,8\% \Delta_{sol} H(\text{Ag}) + 64,2\% \Delta_{sol} H(\text{Zr}) \quad (4.45)$$

où $\Delta_{sol} H(\text{Ag})$ et $\Delta_{sol} H(\text{Zr})$ sont déduits des expériences de dissolution des mélanges mécaniques en faisant l'hypothèse que ces valeurs sont indépendantes de la concentration :

$$50\% \Delta_{sol} H(\text{Ag}) + 50\% \Delta_{sol} H(\text{Zr}) = \Delta_{sol} H(50\% \text{Ag} + 50\% \text{Zr}) \quad (4.46)$$

$$33,3\% \Delta_{sol} H(\text{Ag}) + 66,7\% \Delta_{sol} H(\text{Zr}) = \Delta_{sol} H(33,3\% \text{Ag} + 66,7\% \text{Zr}) \quad (4.47)$$

Les grandeurs nécessaires au calcul sont :

- ❖ $\Delta_f H^{25^\circ C}(\text{AgZr}) = (-22,3 \pm 10,0) \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'atomes,
- ❖ $\Delta_{sol} H(\text{Ag}_{35,8}\text{Zr}_{64,2}) = (-690 \pm 97) \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'atomes,
- ❖ $\Delta_{sol} H(33,3\% \text{Ag} + 66,7\% \text{Zr}) = (-723 \pm 100) \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'atomes,
- ❖ $\Delta_{sol} H(50\% \text{Ag} + 50\% \text{Zr}) = (-561,8 \pm 3,0) \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'atomes.

Les valeurs calculées sont :

- ❖ $\Delta_{sol}H(Ag) = (-78,2 \pm 300) \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'atomes,
- ❖ $\Delta_{sol}H(Zr) = (-1045,4 \pm 300) \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'atomes, en bon accord avec (Klein 1997)
- ❖ $\Delta_{sol}H(35,8\% Ag + 64,2\% Zr) = (-699 \pm 425) \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'atomes,
- ❖ $\Delta_f H^{25^\circ C}(AgZr_2) = (-9 \pm 436) \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'atomes.

L'incertitude associée à l'enthalpie de formation du composé $AgZr_2$ aurait probablement pu être divisée par deux si le mélange mécanique dissous avait été à la même stœchiométrie que l'alliage.

Comme évoqué précédemment, la différence notable entre les cinétiques de dissolution des alliages et des mélanges mécaniques argent-zirconium de stœchiométries 50 at.% d'une part, comprises entre 64,2 et 67 at.% d'autre part laisse penser que l'argent dissous dans le mélange d'acides nitrique et fluorhydrique catalyse la dissolution du zirconium. Afin de vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser la dissolution de zirconium pur à la fois dans un mélange $HNO_3 - HF$ et dans un mélange $HNO_3 - AgNO_3 - HF$, et de comparer les cinétiques de dissolution.

Si cette hypothèse se confirme, il serait possible de réduire la durée de dissolution totale des mélanges mécaniques et des alliages argent-zirconium, donc la durée d'agitation, ce qui permettrait une mesure plus précise de l'enthalpie de formation des composés définis, particulièrement $AgZr_2$. De manière plus générale, l'étude par calorimétrie de dissolution de systèmes à base zirconium serait facilitée.

4.2. Données diagrammatiques

L'étude bibliographique du système binaire Ag-Zr a mis en évidence l'existence de deux composés intermétalliques : AgZr de structure quadratique (P4/nmm) et $AgZr_2$ de structure quadratique (I4/mmm).

Les lignes d'équilibres déjà établies sont :

- ❖ les domaines d'homogénéité des phases solides,
- ❖ la transformation eutectoïde $\beta Zr \rightarrow \alpha Zr + AgZr_2$ à 821 °C,
- ❖ la transformation eutectique $L \rightarrow Ag + AgZr$ à 955 °C,
- ❖ le liquidus dans la partie riche en argent.

En revanche, des controverses subsistent au niveau :

- ❖ de la nature congruente ou incongruente de la fusion des composés définis,
- ❖ des lignes d'équilibre impliquant la phase liquide pour $x_{Zr} > 50$ at.%.

Pour élucider ces controverses, nous avons couplé l'analyse thermique (ATD) avec une analyse métallographique et chimique locale (MEB/EDS) des échantillons. Tout au long du travail, les derniers résultats acquis guident à la fois le choix judicieux des compositions à élaborer et à analyser par les diverses techniques et la mise au point des protocoles expérimentaux.

L'étude de la partie connue du diagramme de phases ($x_{Zr} < 50$ at.%) nous a servi à mettre au point le protocole expérimental des analyses thermiques tout en vérifiant les données de la littérature.

En conclusion de cette étude, un diagramme d'équilibre de phases Ag-Zr est proposé sur la Figure 85. Afin de faciliter la lecture, il est suggéré de conserver ce diagramme en regard du manuscrit.

4.2.1. Choix du protocole expérimental en analyse thermique

Le matériau choisi comme creuset pour les analyses thermiques doit être le moins réactif possible à la fois vis-à-vis de l'argent et du zirconium, afin de limiter la contamination des échantillons susceptible de fausser la détermination des températures d'équilibre binaires.

L'étude bibliographique n'a pas permis de faire émerger un matériau stable vis-à-vis du zirconium. Il a donc été nécessaire de comparer différents creusets dans les conditions expérimentales afin de quantifier la réactivité et de sélectionner le matériau le plus adapté. Ce choix peut éventuellement varier selon le domaine de composition.

L'étude comparative a été menée dans le domaine de composition $x_{Zr} < 50$ at.% avec des creusets en tungstène (W), en alumine (Al_2O_3) et en yttrine sous-stœchiométrique (Y_2O_{3-x}) et dans le domaine de composition $x_{Zr} > 50$ at.% avec des creusets en yttrine sous-stœchiométrique (Y_2O_{3-x}) et en nitrure de bore (BN).

Etude comparative de la réactivité dans le domaine de composition $x_{Zr} < 50$ at.%

Trois échantillons de compositions nominales voisines de 11 at.% Zr (Tableau 25) ont été étudiés par ATD dans trois creusets (W / Al_2O_3 / Y_2O_{3-x}) à une vitesse de $5^\circ C \cdot min^{-1}$ au chauffage et au refroidissement.

Ce domaine de composition étudié par (Raub 1948) par analyse thermique au refroidissement et confirmé par (Loboda 1978) et (Zhang 1988) n'est pas sujet à controverses. Deux effets thermiques sont attendus sur les thermogrammes, correspondant respectivement à la transformation eutectique $Ag + AgZr \rightarrow L$ à $955^\circ C$ et au liquidus à $1089^\circ C$, d'après (Raub 1948).

En complément de l'étude des thermogrammes, les échantillons, solidaires des creusets ATD, ont été tronçonnés longitudinalement et observés par MEB/EDS afin de caractériser la réactivité pour chaque couple creuset-échantillon.

Transitions de phases attendues et mesures correspondantes

La transformation eutectique $Ag + AgZr \rightarrow L$ est caractérisée au chauffage par une déviation linéaire endothermique du signal différentiel par rapport à la ligne de base. Dans les trois creusets, cette transformation est détectée dans la même gamme de température entre 960 et $962^\circ C$ (Figure 52a). Au refroidissement, la transformation eutectique se manifeste par un pic exothermique dont le départ est situé entre 957 et $960^\circ C$ dans les creusets W et Y_2O_{3-x} , en bon accord avec les mesures au chauffage, et à $941^\circ C$ dans le

creuset Al_2O_3 . Ces températures sont légèrement supérieures à 955°C , valeur mesurée par (Raub 1948).

Le liquidus est caractérisé au chauffage par une rupture de pente du signal différentiel (Figure 54a) qui entame un retour à une ligne de base rectiligne et au refroidissement par le début d'un pic exothermique. Les températures mesurées pour cette transformation diffèrent en fonction du creuset utilisé et dépendent de sa réactivité avec l'échantillon pouvant entraîner la contamination de celui-ci.

Pour chaque creuset, une interprétation des thermogrammes ATD et des métallographies post-ATD est proposée dans les pages suivantes. Les températures mesurées sont reportées dans le Tableau 25.

Creuset	x_{Zr} (at.%)	Transformation eutectique $\text{Ag} + \text{AgZr} \rightarrow \text{L}$		Liquidus	
		Chauffage	Refroidissement	Chauffage	Refroidissement
W	10,8	962°C	960°C	1179°C^1	1102°C
Al_2O_3	10,8	960°C	941°C	non détecté	
Y_2O_{3-x}	11,8	960°C	957°C	1130°C	1102°C

Tableau 25 : Températures des accidents thermiques détectés par ATD au chauffage et au refroidissement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ d'échantillons en creusets tungstène, alumine et yttrine sous-stœchiométrique

Les températures de transitions mesurées au refroidissement en creusets W et Y_2O_{3-x} sont proches des mesures de (Raub 1948).

Interaction avec le creuset en alumine (Al_2O_3)

Les thermogrammes ATD au chauffage et au refroidissement sont présentés sur la Figure 54. Un effet thermique supplémentaire, exothermique, est visible au chauffage entre 1100 et 1150°C . Cet effet est attribué à la réactivité entre l'échantillon à l'état liquide et le creuset, correspondant à la réduction exothermique de l'alumine par le zirconium, en accord avec la Figure 20, qui montre que la zircone est plus stable thermodynamiquement que l'alumine.

¹ Valeur uniquement indicative en raison de la réactivité

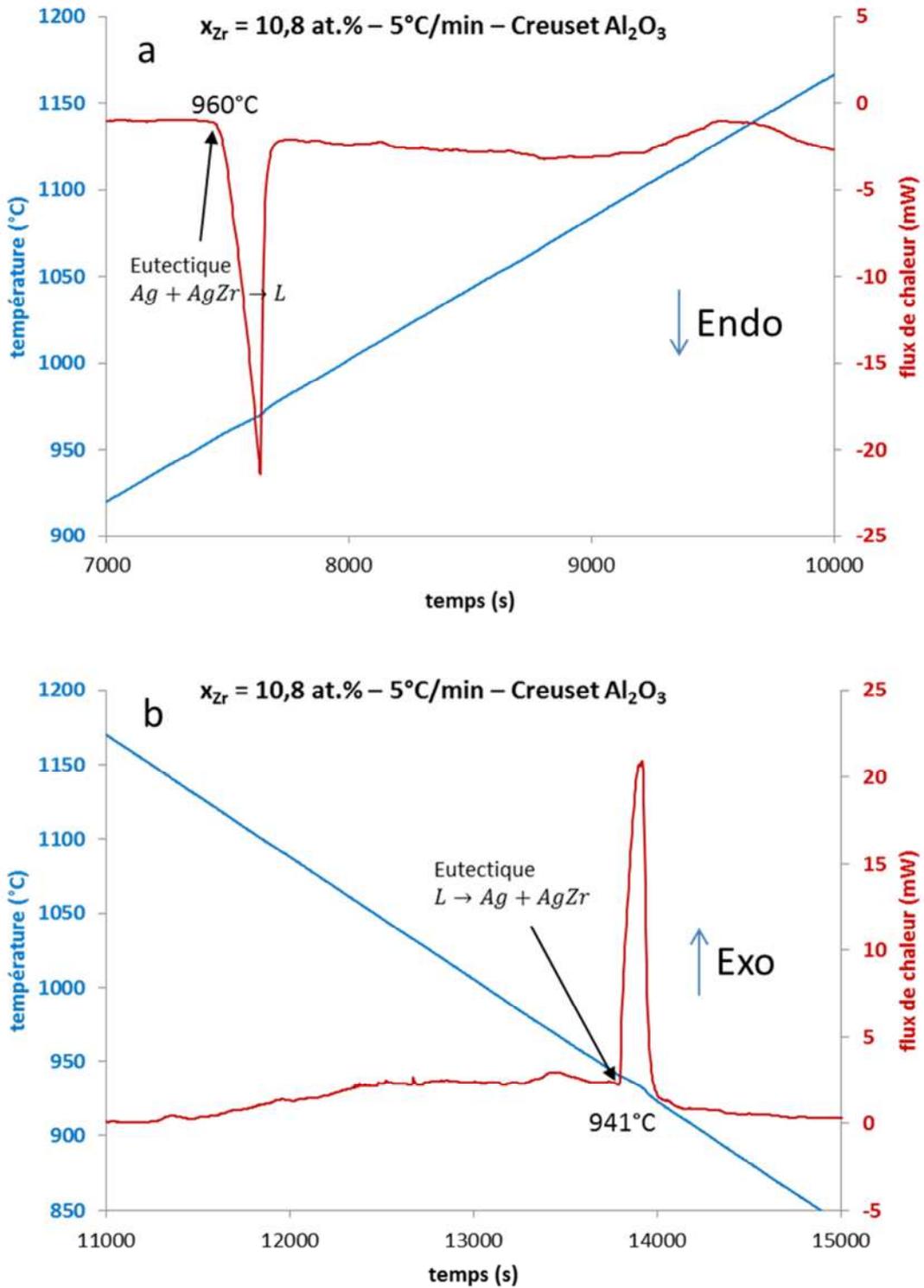


Figure 52 : Thermogrammes ATD a) au chauffage b) au refroidissement à 5°C/min pour un échantillon de composition 10,8 at.% Zr dans un creuset en alumine

L'analyse métallographique (Figure 53) confirme cette réactivité. Une couche de zirconite de 30 μm d'épaisseur recouvre l'intérieur du creuset. Entre cette couche et le volume de l'échantillon, une couche enrichie en aluminium est observée.

Cette observation confirme la réduction de l'alumine par le zirconium et la migration de l'aluminium depuis l'interface vers l'alliage, phénomènes mis en évidence par (Loehman 2003).

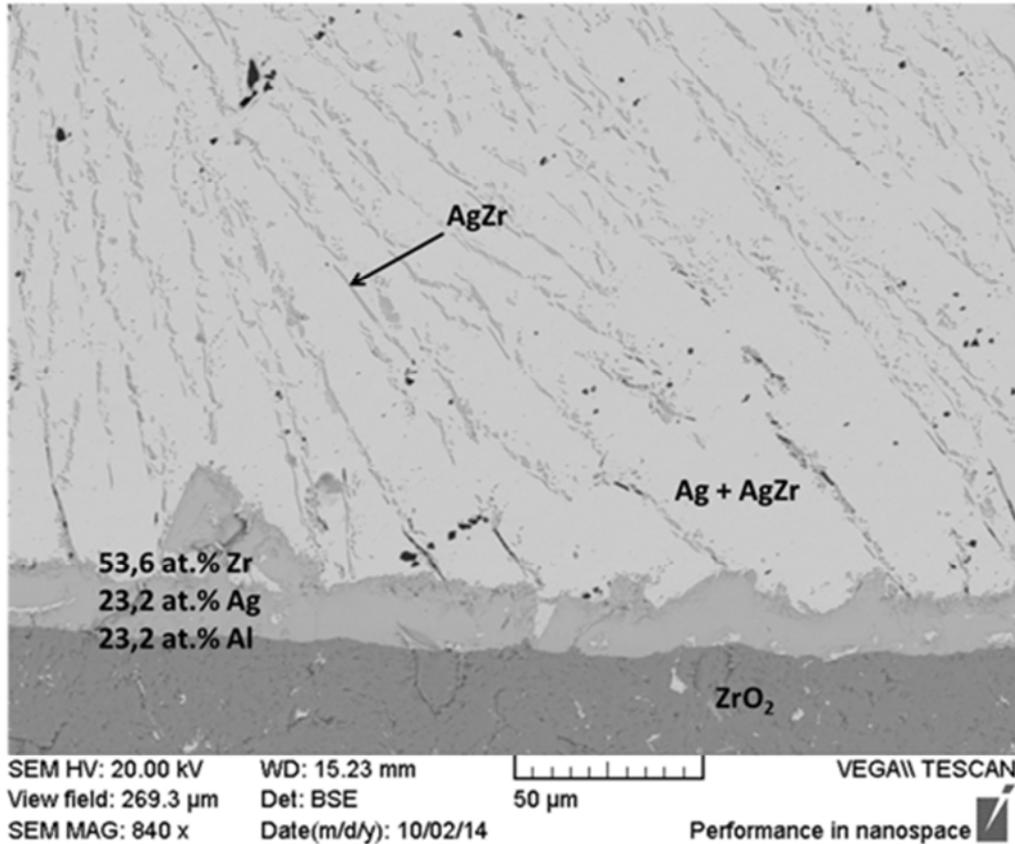


Figure 53 : Image MEB en mode BSE et analyse EDS d'un échantillon de composition nominale 10,8 at.% Zr après ATD dans un creuset en alumine

Ainsi dans le domaine de composition $x_{\text{Zr}} < 50$ at.%, l'alumine réagit avec le zirconium et la détection des événements thermiques attendus en est altérée. En particulier, la dégradation de la ligne de base rend difficile la détection du liquidus. Pour $x_{\text{Zr}} > 50$ at.%, cette réactivité ne peut qu'être amplifiée. En conséquence, l'alumine a été écartée pour la suite de notre étude.

Interaction avec le creuset en tungstène (W)

Les thermogrammes ATD au chauffage et au refroidissement sont présentés sur la Figure 54.

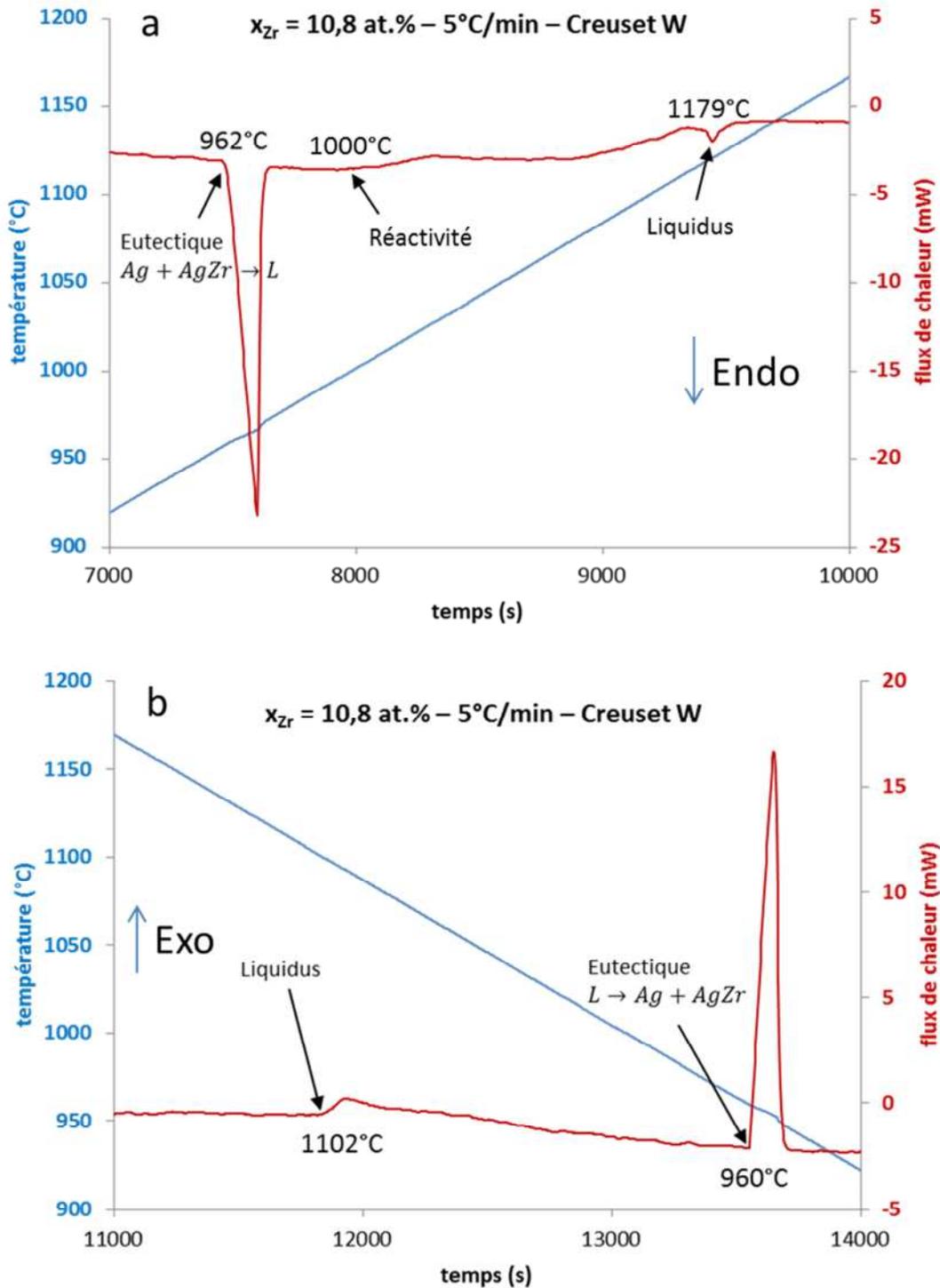


Figure 54 : Thermogrammes ATD a) au chauffage b) au refroidissement à 5°C/min pour un échantillon de composition nominale 10,8 at.% Zr dans un creuset en tungstène

Sur le thermogramme au chauffage, un léger effet exothermique est détecté à partir de 1000°C. Cet effet peut correspondre à une réactivité échantillon-creuset qui serait progressive. Un pic endothermique est détecté dont le sommet à 1179°C correspond à la fin d'une transformation. Cette température est associée au franchissement du liquidus.

Au refroidissement, la ligne de base reste rectiligne jusqu'au pic exothermique correspondant au liquidus, détecté à 1102°C.

L'observation MEB (Figure 55) à l'issue de l'expérience ATD révèle une microstructure composée :

- ❖ d'une phase primaire de solidification AgZr,
- ❖ d'une zone polyphasée contenant un mélange eutectique Ag + AgZr très riche en argent. La présence de tungstène est mise en évidence dans cette zone, en concentration supérieure à celle du zirconium.

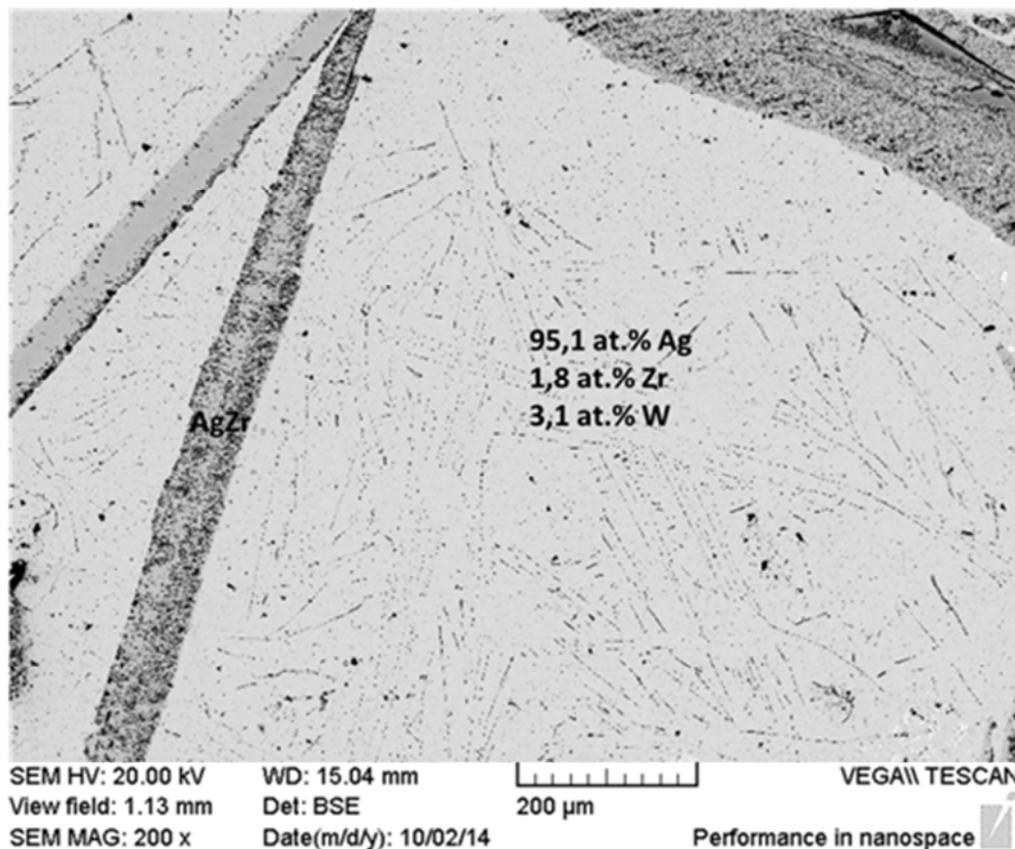


Figure 55 : Image MEB en mode BSE et analyse EDS d'un échantillon de composition nominale 10,8 at.% Zr après ATD dans un creuset en tungstène

L'échantillon est contaminé par diffusion du tungstène provenant du creuset.

A notre connaissance, le diagramme ternaire Ag-W-Zr n'a pas été étudié et aucune phase ternaire n'a été mise en évidence. Pour comprendre le moteur thermodynamique de la contamination, il est possible de se référer aux diagrammes binaires Ag-W et Zr-W. Les diagrammes binaires sont donnés sur la Figure 56 et la Figure 57.

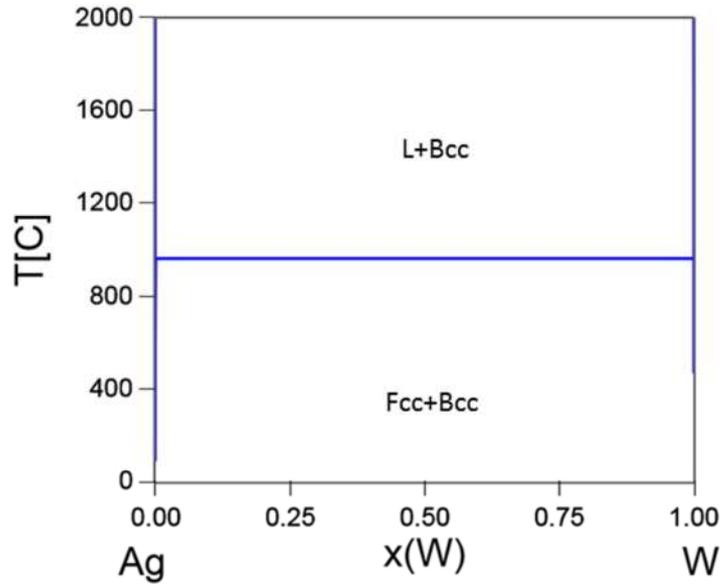


Figure 56 : Diagramme binaire Ag-W (CompuTherm 2015)

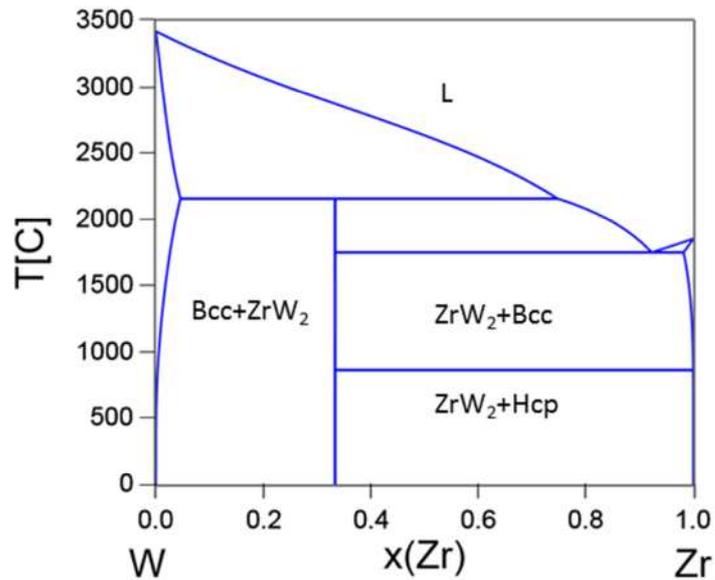


Figure 57 : Diagramme binaire W-Zr (CompuTherm 2015)

La solubilité du tungstène dans le composé AgZr est probablement nulle, comme l'atteste le fait qu'il n'ait pas été détecté par EDS dans cette phase. En considérant de plus que sa solubilité dans l'argent est nulle (Figure 56), il est probable que le tungstène précipite sous la forme d'un composé intermétallique de formule ZrW_2 (Figure 57) qui reste solide aux températures explorées en ATD.

La contamination de l'échantillon par le tungstène perturbe l'interprétation des effets thermiques postérieurs à la formation de liquide au chauffage. Il n'est pas certain que l'effet thermique mis en évidence à 1179°C corresponde effectivement au liquidus. On peut noter que cette valeur est très supérieure à la mesure de (Raub 1948) : 1089°C et à nos propres valeurs déterminées au chauffage en creuset Y_2O_{3-x} (1130°C).

Au refroidissement, la diminution de la teneur en zirconium dans le liquide liée à la précipitation de ZrW_2 modifie peu la température de liquidus qui est détectée à 1102°C . Cette valeur est identique à notre mesure en creuset Y_2O_{3-x} et proche de celle de (Raub 1948) : 1089°C .

Pour s'affranchir des effets de surfusion qui conduisent à sous-estimer la température de liquidus au refroidissement, il est nécessaire de réaliser les ATD au chauffage. Dans ce cas, le tungstène n'est pas approprié pour l'étude et a été rejeté.

Interaction avec le creuset en yttrine sous-stœchiométrique (Y_2O_{3-x})

Les thermogrammes ATD au chauffage et au refroidissement sont présentés sur la Figure 58. Les effets thermiques associés aux franchissements de l'eutectique $Ag + AgZr \leftrightarrow L$ et du liquidus sont correctement détectés. Seul le liquidus au chauffage est ici difficile à positionner car la rupture de pente du signal différentiel est peu marquée.

Aucun effet thermique supplémentaire n'est enregistré, à la différence des thermogrammes ATD en creusets W et surtout Al_2O_3 .

La microstructure globale de l'échantillon étudié en creuset Y_2O_{3-x} (Figure 59) correspond à celle attendue :

- ❖ la phase primaire de solidification est AgZr,
- ❖ le dernier liquide se solidifie en un mélange eutectique Ag + AgZr très riche en argent.

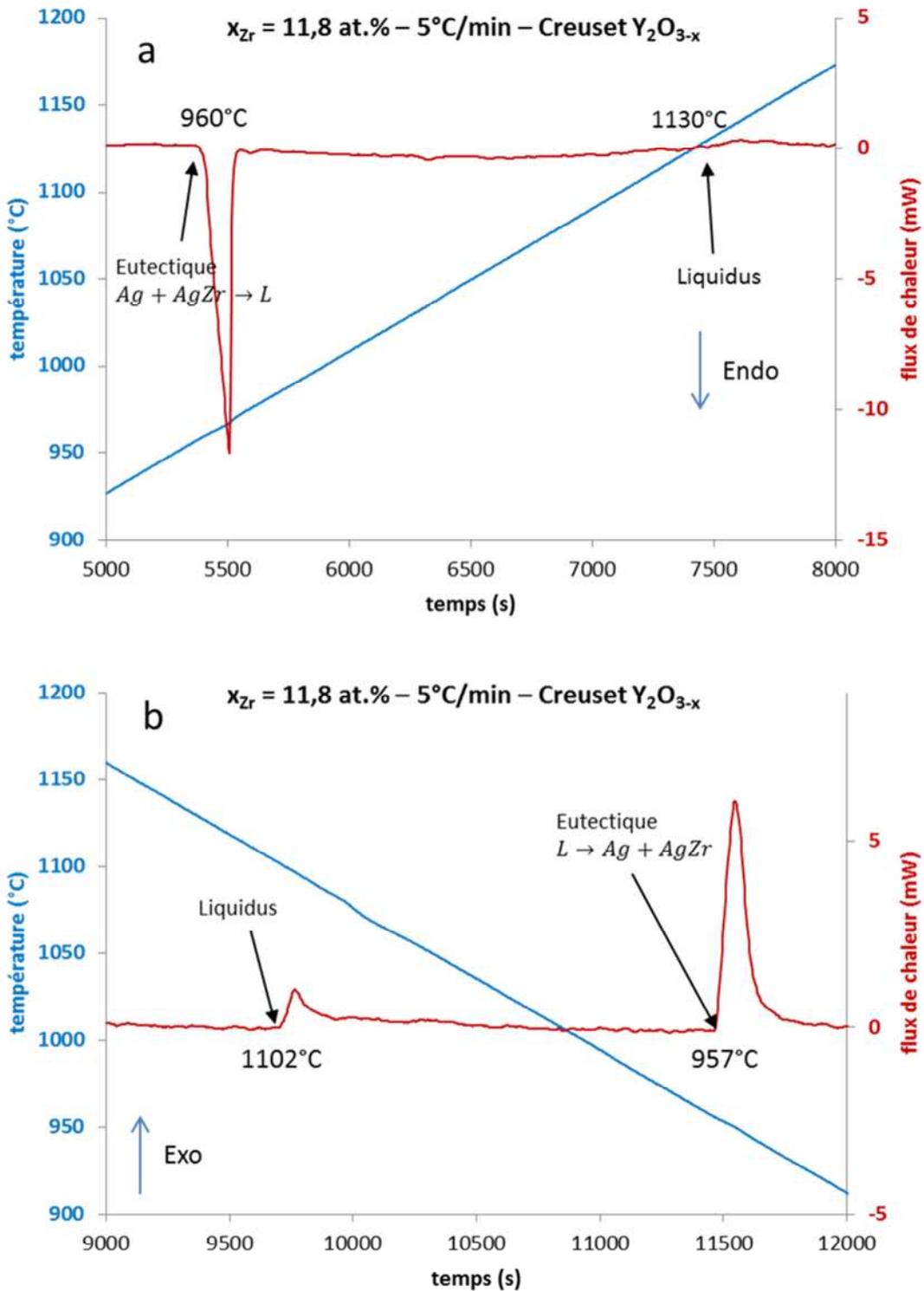


Figure 58 : Thermogrammes ATD a) au chauffage b) au refroidissement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour un échantillon de composition nominale 11,8 at.% Zr dans un creuset en yttrine sous-stœchiométrique

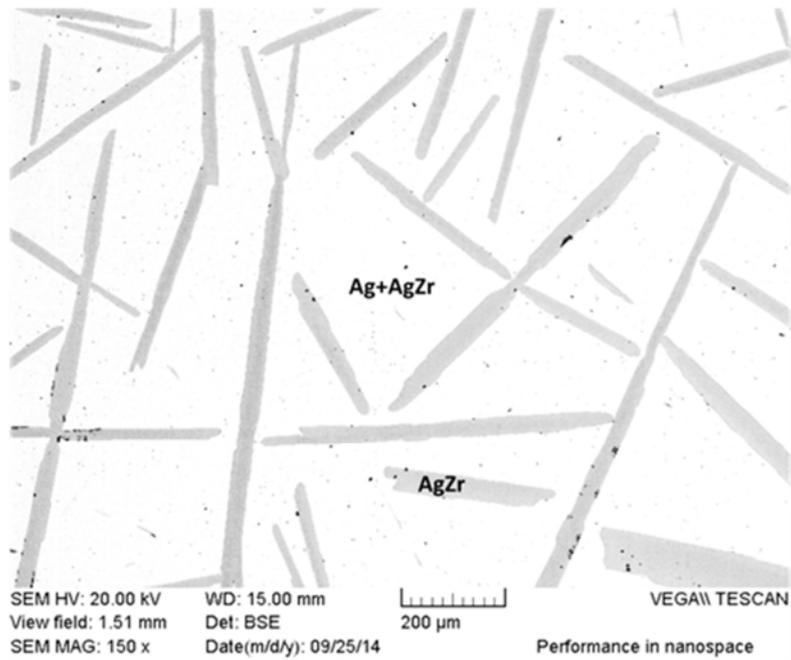


Figure 59 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon de composition nominale 10,8 at.% Zr après ATD dans un creuset en yttrine sous-stœchiométrique

L'interaction échantillon-creuset n'est toutefois pas nulle. L'examen attentif de l'échantillon (Figure 60) révèle une très légère contamination, sous la forme de quelques zones très localisées constituées essentiellement d'argent et d'yttrium et présentant une morphologie eutectique.

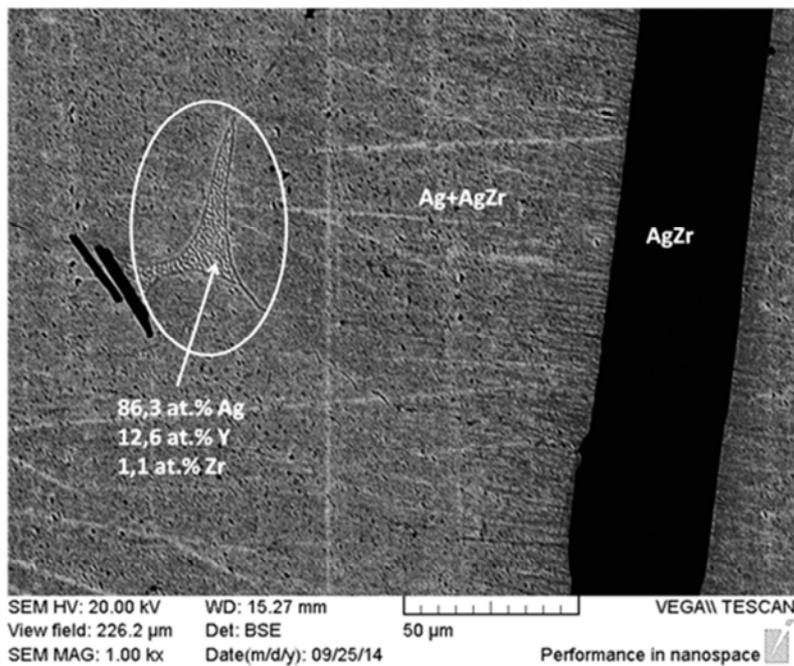


Figure 60 : Images MEB en mode BSE et analyse EDS d'une contamination localisée en yttrium d'un échantillon de composition nominale 10,8 at.% Zr après ATD dans un creuset en yttrine sous-stœchiométrique

Le diagramme de phases argent-yttrium (Figure 61) renseigne sur l'interaction entre ces deux éléments. Il existe trois composés intermétalliques Ag-Y : $Ag_{54}Y_{11}$, Ag_2Y et AgY . D'après (Gschneidner 1983), une transformation eutectique $L \leftrightarrow (Ag) + Ag_{54}Y_{11}$ se produit à $799 \pm 3^\circ C$. La composition eutectique est de 11,5 at.% Y.

La présence de cet eutectique est confirmée par métallographie et ATD. En effet,

- ❖ la composition mesurée sur la Figure 60 (12,6 at.% Y) est en bon accord avec la composition de l'eutectique : 11,5 at.% Y,
- ❖ lors du refroidissement d'un échantillon de composition $x_{Zr} = 40$ at.% à $5^\circ C \cdot min^{-1}$ en creuset Y_2O_{3-x} (Figure 62), un effet exothermique est détecté à $794^\circ C$. Cette température est voisine de la température eutectique : $799^\circ C$.

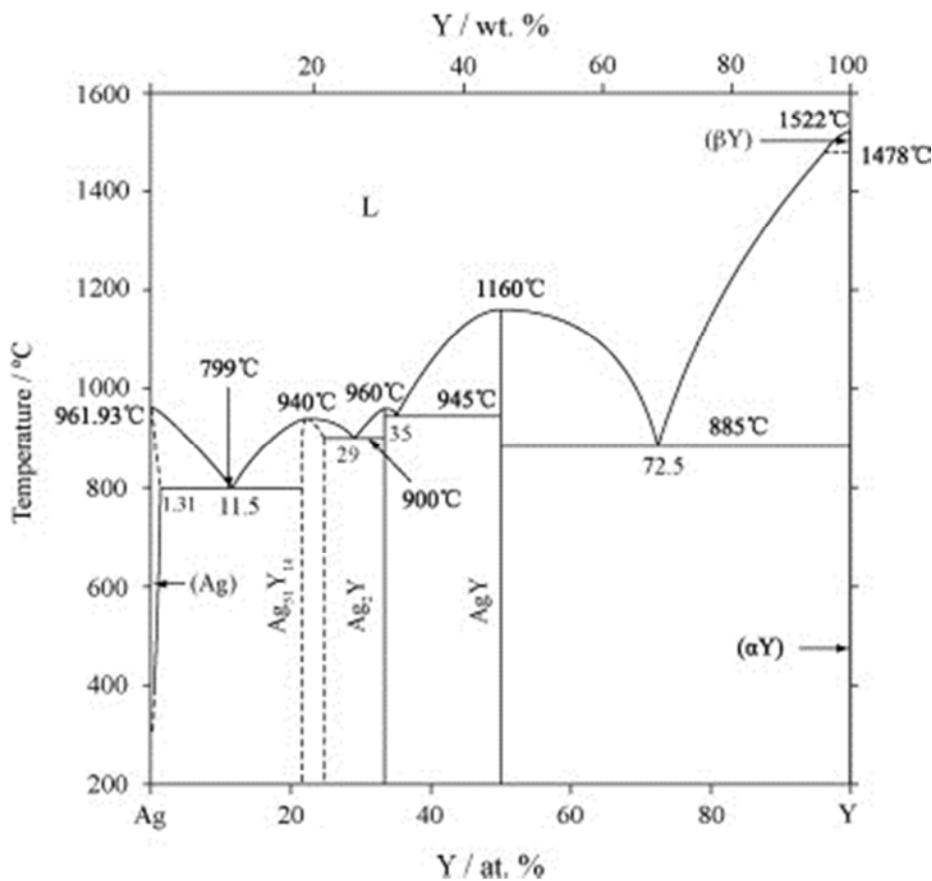


Figure 61 : Diagramme binaire Ag-Y (Wang 2009)

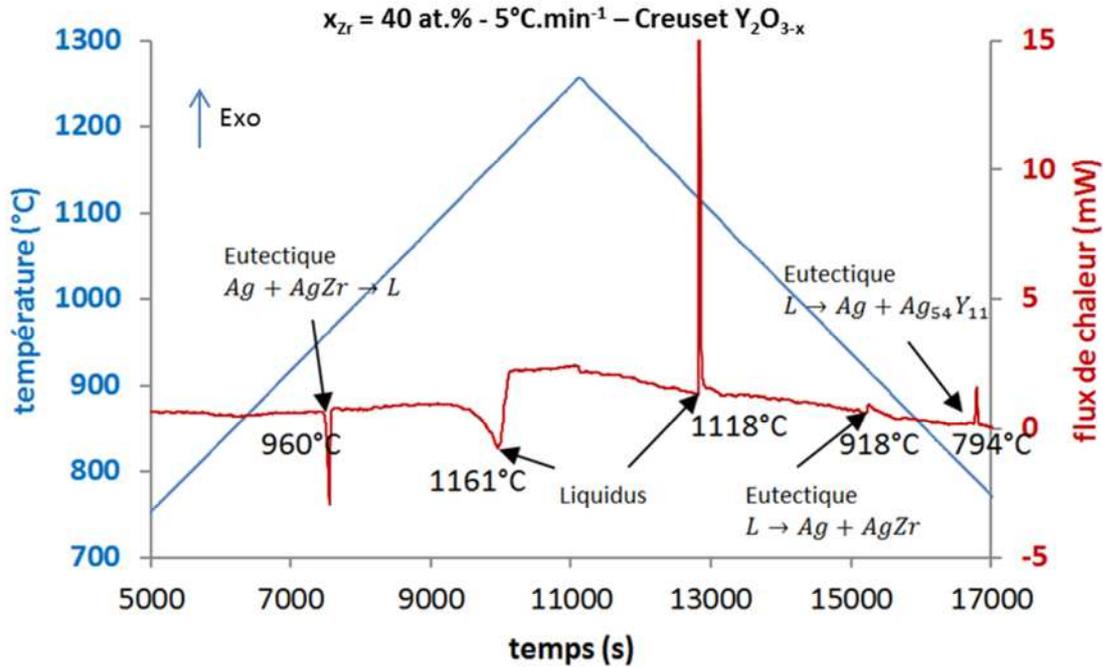


Figure 62 : Thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale 40 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de $5^\circ C/min$

Pour que l'interaction argent-yttrium ait lieu, il est nécessaire que l'yttrium soit présent dans le bain, donc libéré depuis l'yttrine sous-stœchiométrique. Or comme précisé dans le chapitre 3.1 (Figure 20), l'yttrine est un oxyde particulièrement stable. La présence d'yttrium libre susceptible de migrer vers l'échantillon depuis le creuset ne peut pas être expliquée par la réaction thermodynamiquement impossible avec le zirconium $2Y_2O_3 + 3Zr \rightarrow 4Y + 3ZrO_2$.

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer le relâchement d'yttrium :

- ❖ soit une réaction d'oxydation incomplète du zirconium se produit. (McDeavitt 2002a) ont étudié la réactivité du zirconium pur chauffé au-delà de son point de fusion dans un creuset en yttrine et ont proposé une réaction $Y_2O_3 + Zr \rightarrow Zr(O) + 2Y$ à l'interface.
- ❖ soit au cours du chauffage sous atmosphère neutre, le creuset en yttrine sous-stœchiométrique est instable et a tendance à former de l'yttrium libre par la réaction $Y_2O_{3-x} \rightarrow \left(1 - \frac{x}{3}\right)Y_2O_3 + \frac{2x}{3}Y$.

Malgré la légère contamination survenant au cours de l'ATD, Y_2O_{3-x} reste le matériau le mieux adapté à l'étude du domaine $x_{Zr} < 50$ at.% parmi les trois creusets ATD étudiés. Nous avons retenu ce choix de creuset pour l'ensemble des expériences ultérieures.

Etude comparative de la réactivité dans le domaine de composition $x_{Zr} > 50$ at. %

L'étude comparative de la réactivité dans le domaine de composition $x_{Zr} > 50$ at. % a été menée dans des creusets en nitrure de bore et en yttrine sous-stœchiométrique. Les creusets en alumine et en tungstène, déjà écartés dans le domaine de composition $x_{Zr} < 50$ at. % pour leur réactivité avec le zirconium, ont été également rejetés a priori dans le domaine de composition $x_{Zr} > 50$ at. %.

Deux échantillons de compositions respectives 56,2 et 55,4 at. % Zr ont été soumis par ATD à une montée en température à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1250°C puis refroidis jusqu'à température ambiante à la même vitesse. Les échantillons, solidaires des creusets, ont été sectionnés longitudinalement et observés microscopiquement (MEB/EDS).

Dans la littérature, la nature et la température des effets thermiques pour cette composition sont controversées :

- ❖ une transformation invariante est attendue entre 1135 et 1165°C ,
- ❖ le liquidus est attendu à une température inférieure à 1200°C .

Interaction avec le creuset en nitrure de bore (BN)

Par ATD au chauffage (Figure 63), trois effets thermiques sont détectés :

- ❖ un effet endothermique inattendu à 1086°C , d'intensité relativement faible,
- ❖ un effet endothermique à 1155°C , qui pourrait correspondre à la transformation invariante attendue,
- ❖ un effet exothermique débutant à 1169°C , dont l'intensité est la plus élevée de tous les effets visibles sur le thermogramme et qui indique une forte réactivité échantillon liquide - creuset.

Au refroidissement, un seul effet thermique est détecté à 955°C , en bon accord avec la température reportée pour la transformation eutectique $L \leftrightarrow (Ag) + AgZr$. Cette transformation, inattendue lorsque $x_{Zr} > 50$ at. %, indique un appauvrissement de l'échantillon en zirconium.

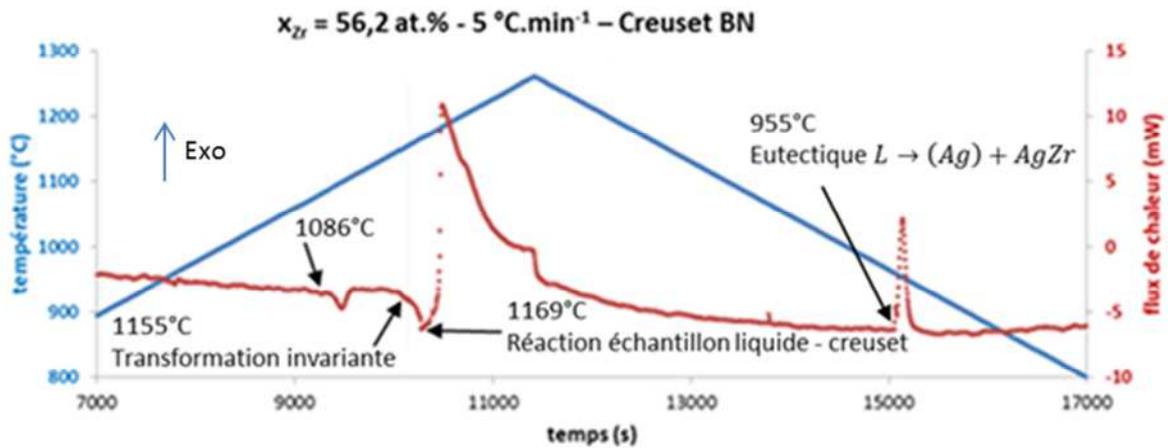


Figure 63 : Thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale 56,2 at.% Zr en creuset BN avec une vitesse de 5°C/min

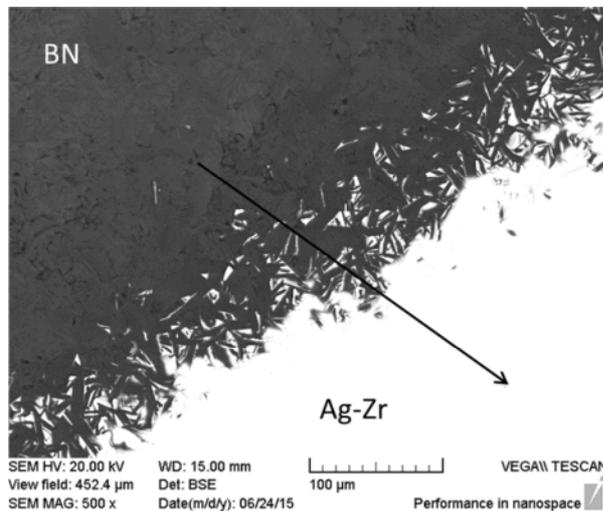


Figure 64 : Observation MEB en mode BSE d'un échantillon de composition nominale 56,2 at.% Zr après ATD en creuset BN

L'observation métallographique (Figure 64) montre une zone d'interaction à l'interface échantillon - creuset. 50 pointés EDS (Figure 65) ont été réalisés le long de la flèche en surimpression sur la métallographie post-ATD (Figure 65). L'analyse EDS ne permet pas de détecter le bore, ni de doser quantitativement l'azote. Le profil de composition reste donc qualitatif mais permet de distinguer trois zones.

- ❖ L'échantillon ne semble pas contaminé. L'azote est détecté sur un seul pointé EDS, ce qui peut correspondre à un artefact de mesure.
- ❖ Le creuset en nitrure de bore est contaminé exclusivement en zirconium.

- ❖ Au centre du profil, les concentrations sont très variables sur un domaine étendu de 80 μm . Il s'agit d'une zone de réaction. Quel que soit le pointé EDS considéré, Zr est toujours détecté, seul ou en association avec Ag ou N. Ag n'est jamais détecté en association avec N.

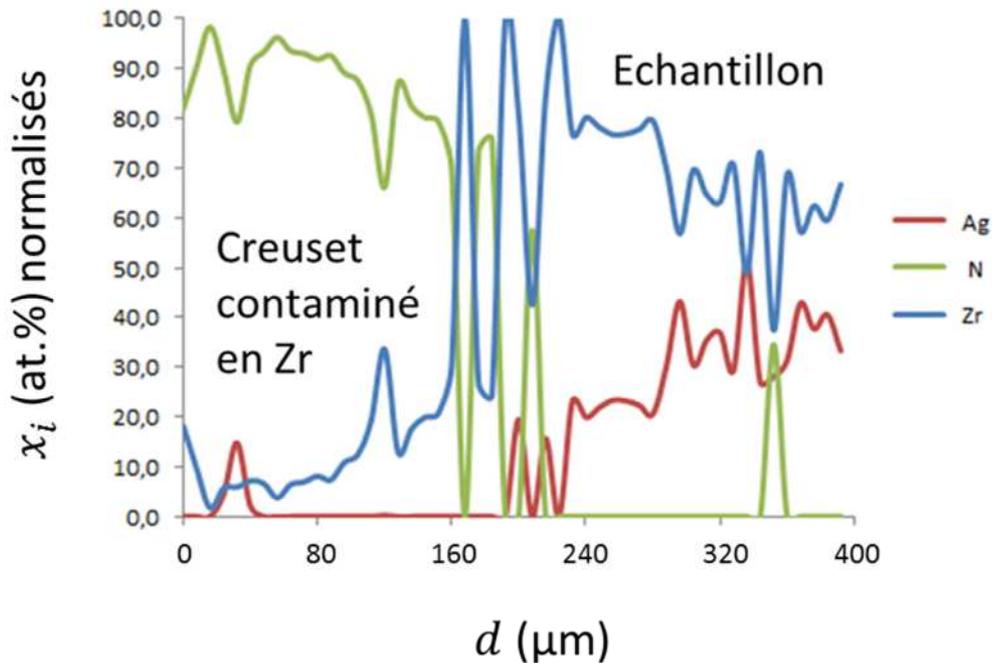


Figure 65 : Profil des concentrations molaires d'argent, d'azote et de zirconium mesurées par EDS à travers l'interface échantillon de composition nominale 56,2 at.% Zr / creuset BN. Les concentrations sont normalisées

D'après nos observations, la réactivité est localisée à l'interface échantillon-creuset. L'hypothèse de la formation d'un nitrure de zirconium pourrait expliquer la présence conjointe de Zr et N, en particulier au sein du creuset. La présence de borure de zirconium n'est pas à exclure. Le creuset BN n'a pas été retenu pour l'étude.

Interaction avec le creuset en yttrine sous-stœchiométrique (Y_2O_{3-x})

Sur le thermogramme ATD (Figure 66), un effet endothermique est détecté au chauffage à 1165°C, en accord avec la transformation invariante attendue entre 1135 et 1165°C d'après la littérature et détectée en creuset BN à 1155°C.

Au refroidissement, un double pic exothermique est détecté. Les départs des pics, à 1146 et 1144°C, correspondent respectivement au franchissement du liquidus et à la transformation invariante détectée précédemment au chauffage.

Le liquidus a donc nécessairement été franchi au chauffage. La rupture de pente du signal différentiel repérée à 1179°C lui est donc attribuée.

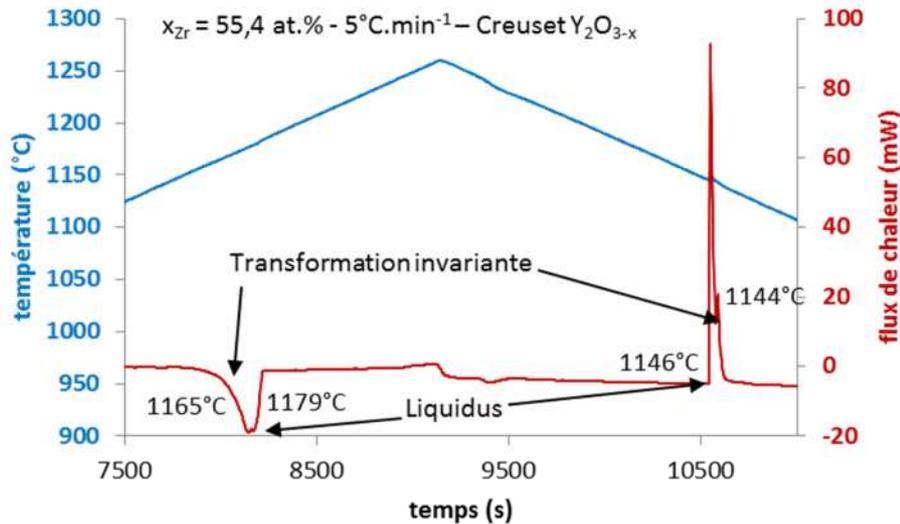


Figure 66 : Thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale 55,4 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de 5°C/min

L'observation microscopique (MEB/EDS) de l'échantillon montre une réactivité entre l'échantillon et le creuset qui est **nettement plus importante** que dans le domaine de composition $x_{Zr} < 50$ at.%.

Le zirconium et l'yttrium ont des numéros atomiques voisins, le contraste chimique est faible. Afin de se prémunir d'une identification erronée des éléments, les spectres EDS ont été observés individuellement et sont présentés en regard des images MEB.

❖ La Figure 67a montre un eutectique lamellaire au cœur de l'alliage, dont la composition moyenne correspond à l'eutectique $Ag + Ag_{54}Y_{11}$. Cet eutectique était également présent, bien qu'en moindre quantité, dans l'échantillon $x_{Zr} < 50$ at.% contaminé en yttrium.

❖ La Figure 67b montre un oxyde mixte d'yttrium et de zirconium localisé au cœur de l'alliage, ce qui suggère que le zirconium présent dans l'échantillon tend à s'oxyder au contact de l'yttrine.

❖ Enfin sur la Figure 67c, une phase contenant uniquement du zirconium et de l'oxygène est présente à l'interface avec le creuset, ce qui confirme l'observation précédente.

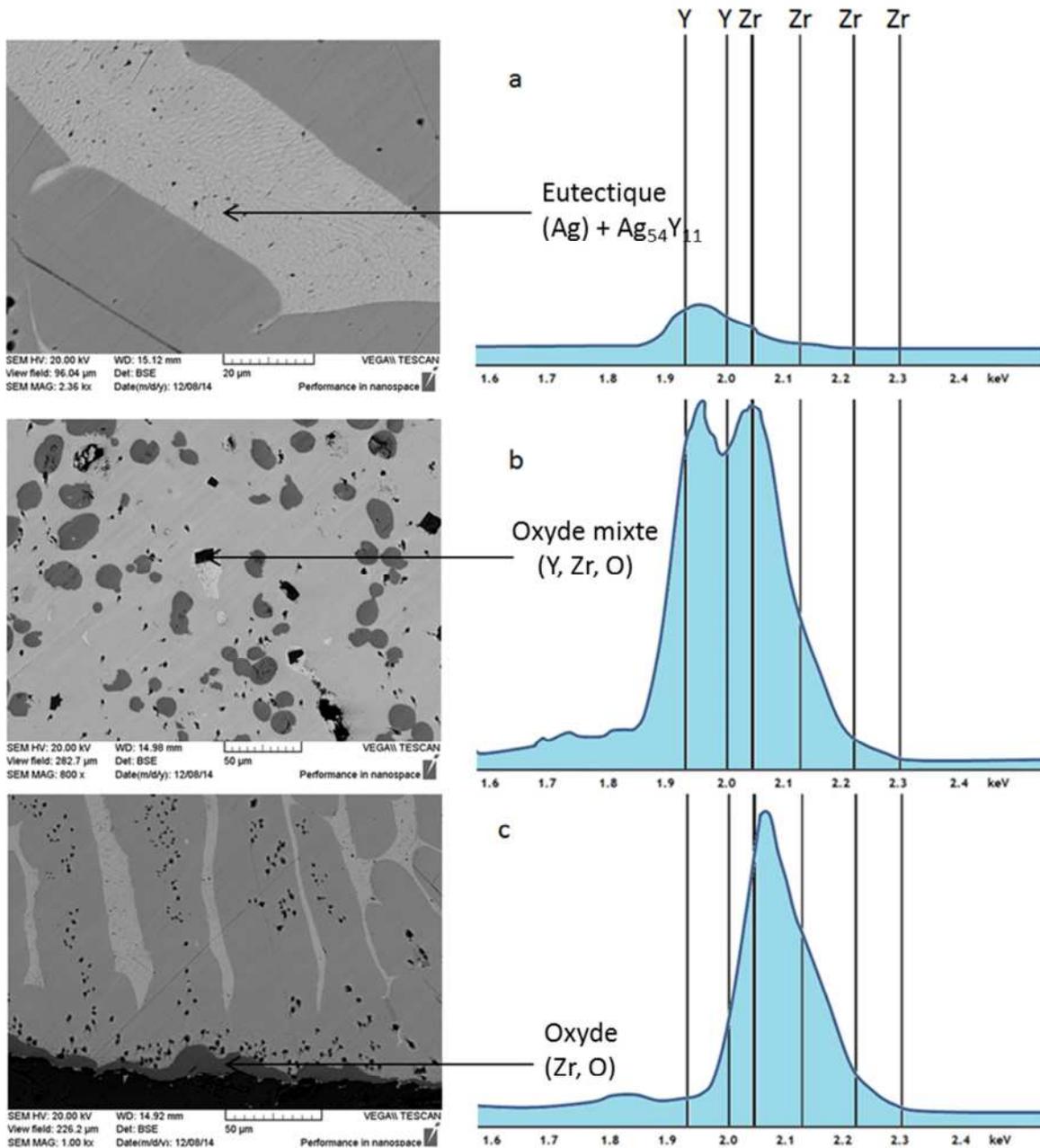


Figure 67 : Observations MEB en mode BSE et analyses EDS dans plusieurs champs d'un échantillon de composition nominale 54,8 at.% Zr après ATD en creuset Y_2O_{3-x}

Lors de l'étude de la réactivité avec des échantillons de composition $x_{Zr} < 50$ at.%, deux hypothèses avaient été formulées pour expliquer le relâchement d'yttrium dans

l'échantillon. L'hypothèse selon laquelle le creuset Y_2O_{3-x} subit une réduction partielle par le zirconium liquide se vérifie et l'yttrium libéré par cette réaction dans l'échantillon présente une affinité avec l'argent.

Afin d'estimer l'impact de la réactivité sur le thermogramme ATD, plusieurs analyses successives à $5^\circ C \cdot min^{-1}$ (Figure 68) ont été réalisées sur un même échantillon de composition $x_{Zr} = 62,9$ at. %.

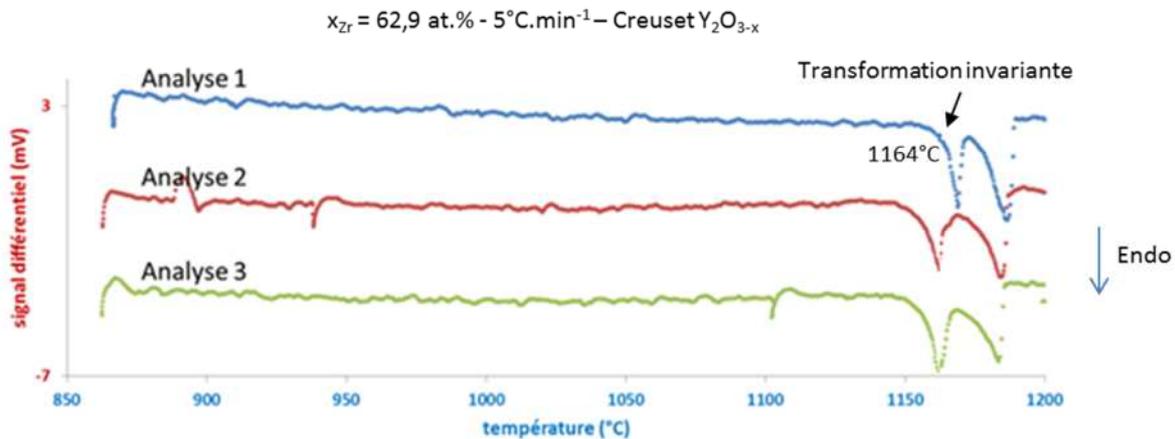


Figure 68 : Thermogrammes ATD successifs d'un échantillon de composition nominale 62,9 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de chauffage de $5^\circ C/min$

Lors de la première analyse, une transformation invariante est identifiée à $1164^\circ C$. Le signal flux de chaleur vs température suit une pente linéaire.

Lors des deux analyses suivantes, la transformation précédemment identifiée survient à une température inférieure de $10^\circ C$, et l'évolution linéaire du signal constituant la signature d'une transformation invariante n'apparaît plus.

Ainsi, seule la première analyse permet de mesurer précisément la température de la transformation invariante. Lorsqu'une phase liquide apparaît, l'échantillon est rapidement contaminé en yttrium et ses propriétés thermodynamiques sont modifiées. En particulier aux fortes concentrations en zirconium ($x_{Zr} > 50$ at. %), il est probable que l'yttrium présent dans l'échantillon ait un effet sur la température de liquidus mesurée même au cours du premier chauffage.

Conclusion

Les études comparatives dans les domaines de composition $x_{Zr} < 50$ at.% et $x_{Zr} > 50$ at.% ont montré que le creuset dont la réactivité avec les échantillons est la plus faible et a le moins d'incidence sur le signal thermique est l'yttrine sous-stoechiométrique (Y_2O_{3-x}).

Ce matériau de creuset a été retenu pour l'ensemble des ATD. Néanmoins, la réactivité de l'yttrine sous-stoechiométrique avec les alliages d'argent et de zirconium, une fois ceux-ci à l'état liquide, ne peut pas être négligée, en particulier aux fortes concentrations en zirconium.

Dans la suite de l'étude, nous avons donc adopté le protocole suivant : **une seule analyse thermique au chauffage et à une vitesse de 2 ou de 5 °C.min⁻¹** selon la composition étudiée. Ce protocole limite les interactions échantillon-creuset et garantit des mesures précises de la température des paliers invariants. Les températures de liquidus sont également mesurées, avec une incertitude plus importante en particulier dans le domaine de composition $x_{Zr} > 50$ at.%.

4.2.2. Transformation eutectique (Ag) + $AgZr \leftrightarrow L$ et liquidus dans le domaine de composition $x_{Zr} < 50$ at.%

La transformation eutectique (Ag) + $AgZr \leftrightarrow L$ a été caractérisée par analyse microstructurale d'échantillons bruts de fusion et par ATD sur neuf échantillons soit bruts de fusion soit recuits.

L'image MEB d'un échantillon brut de fusion de composition nominale $x_{Zr} = 15$ at.% (Figure 69) montre des lattes primaires d'une phase identifiée par EDS comme étant $AgZr$.

Entre ces lattes, une solution solide d'argent, notée (Ag), est présente, avec un fin liseré d'une phase dont la teinte est identique à celle de la phase primaire. Cette zone biphasée correspond au mélange eutectique (Ag) + $AgZr$, ce qui est confirmé par analyse EDS, qui indique une composition moyenne de 2 at.% Zr.

Un échantillon de composition nominale $x_{Zr} = 28,8$ at.% a été recuit pendant 60 jours à 900 °C et trempé. Dans cet échantillon homogène équilibré, les phases présentes (Figure 70) sont (Ag) et $AgZr$. L'eutectique a été effacé en raison de la coalescence au cours du recuit.

Sur les deux images MEB, des zones plus sombres sont visibles au niveau de la phase $AgZr$. Ces zones correspondent à une oxydation surfacique probablement survenue au cours de la préparation des échantillons.

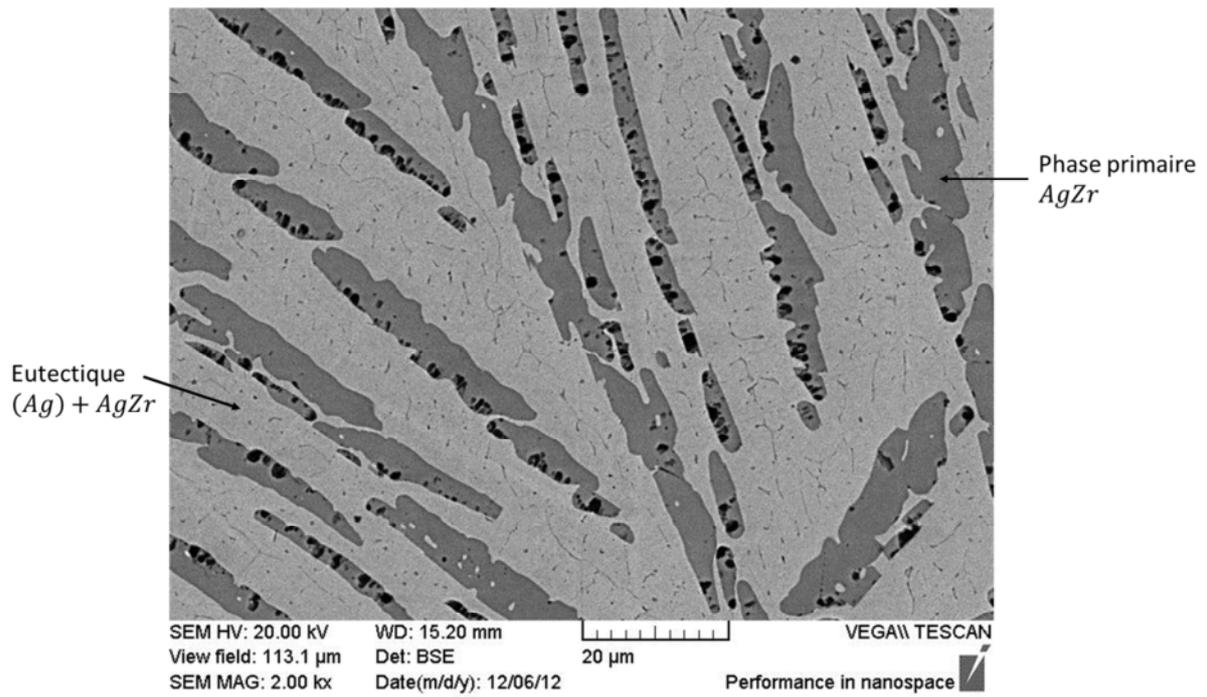


Figure 69 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 15 at.% Zr

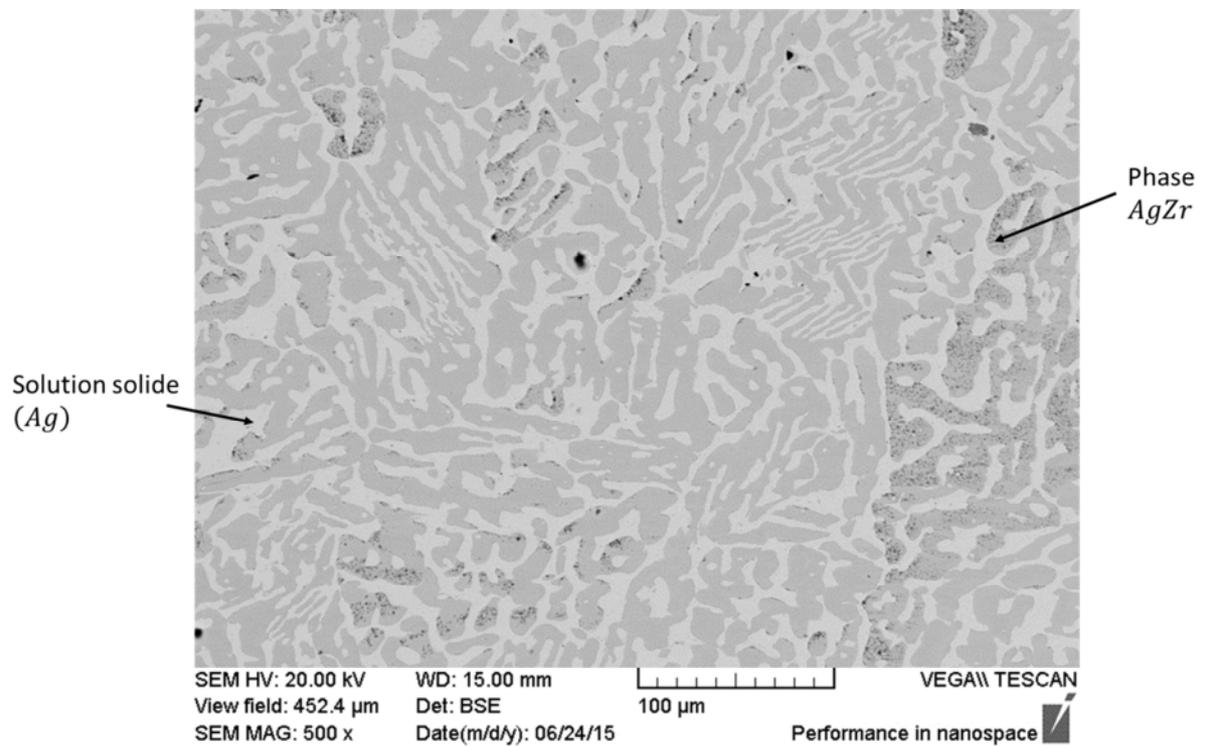


Figure 70 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon de composition nominale 28,8 at.% Zr recuit à 900°C pendant 60 jours

La température de la transformation eutectique $(Ag) + AgZr \leftrightarrow L$ a été mesurée par ATD dans neuf échantillons (Tableau 26), permettant de proposer une valeur de $(959 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Cette température est très proche du point de fusion de l'argent ($961,78^\circ\text{C}$). Il est nécessaire pour confirmer la nature eutectique de la transformation de nous assurer que la température à laquelle elle se produit est inférieure au point de fusion de l'argent. Pour résoudre cette difficulté, une analyse bidifférentielle a été réalisée.

Dans le cas d'une analyse thermique différentielle classique, le creuset laboratoire contient l'échantillon à analyser pendant que le creuset référence est habituellement vide et ne subit aucune transformation au cours de l'analyse.

En analyse bidifférentielle, le creuset échantillon contient un échantillon de composition nominale $x_{\text{Zr}} = 13,7$ at.% et le creuset référence contient de l'argent pur. Ce montage permet dans une même expérience de mesurer la température invariante et d'étalonner l'appareil. Le thermogramme d'analyse bidifférentielle est présenté sur la Figure 71. A 956°C , le signal différentiel décroche de la ligne de base dans le sens endothermique. La transformation détectée se produit donc dans le creuset échantillon et correspond à l'eutectique $(Ag) + AgZr \leftrightarrow L$. A 962°C , le signal varie brusquement dans le sens exothermique. Aucune transformation exothermique n'est attendue dans le creuset échantillon. L'effet détecté correspond à la fusion endothermique de l'argent dans le creuset laboratoire.

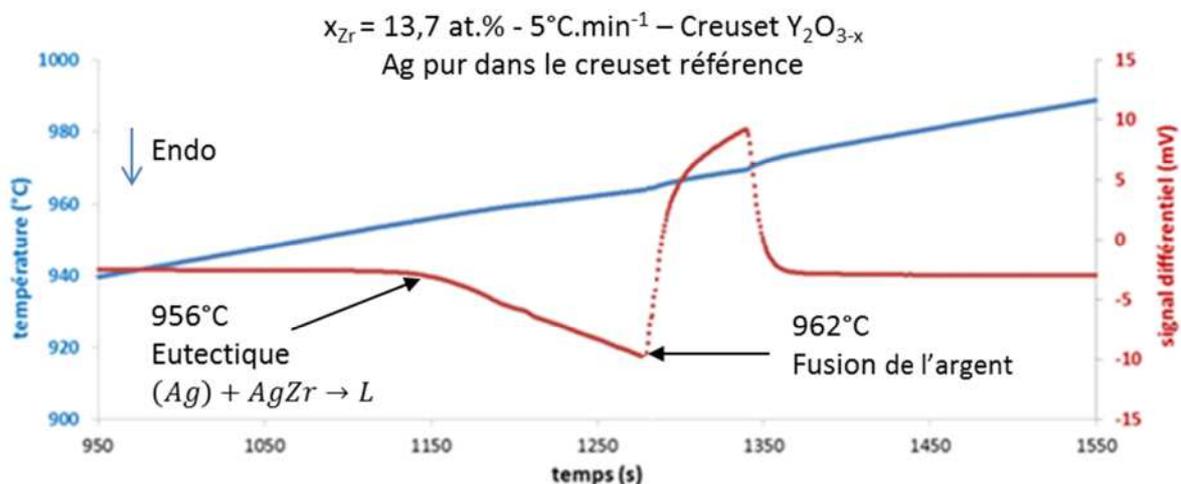


Figure 71 : Thermogramme d'analyse bidifférentielle d'un échantillon de composition nominale 13,7 at.% Zr en creusets Y_2O_{3-x} avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Le creuset de référence contient Ag pur.

Creuset	x_{Zr} (at.%)	Transformation eutectique		Liquidus	
		Chauffage	Refroidissement	Chauffage	Refroidissement
Al ₂ O ₃	10,8	962	960	réactivité	réactivité
W	10,8	960	941	réactivité	1102
Y ₂ O _{3-x}	11,8	960	957	1130	1102
Y ₂ O _{3-x}	13,7	956	non détecté	non atteint	
Y ₂ O _{3-x}	28,4	961	940	1155	1131
Y ₂ O _{3-x}	40,0	960	921	1161	1118
Y ₂ O _{3-x}	45,0	957	936	1170	1129
Y ₂ O _{3-x}	50,0	959	non détecté	1183	1133
Y ₂ O _{3-x}	50,0	1164	non détecté	1175	1134
Y ₂ O _{3-x}	54,8	958 1168	non détecté	1184	1135

Tableau 26 : Températures en °C, corrigées de l'étalonnage, des accidents thermiques reportés au chauffage et au refroidissement à 5°C.min⁻¹ pour les échantillons Ag-Zr de composition $x_{Zr} < 55$ at.%

Les températures de liquidus mesurées augmentent avec la fraction molaire de zirconium jusqu'à atteindre un maximum de 1183°C pour $x_{Zr} = 50,0$ at.%.

Les échantillons $x_{Zr} = 50,0$ at.% étudiés ne sont pas équilibrés. La phase primaire, majoritaire à plus de 95%, est effectivement AgZr. Cependant, une phase secondaire est toujours présente. Selon la stœchiométrie de l'échantillon, il s'agit soit de Ag (Figure 72) soit de $AgZr_2$ (Figure 73), indiquant que ces deux échantillons sont respectivement hypo-et hyperstœchiométriques en zirconium. La température de fusion congruente du composé AgZr correspond à la valeur maximale du liquidus, qui doit être légèrement supérieure aux deux températures de liquidus mesurées à cette composition nominale, qui sont respectivement de 1183 et 1175°C.

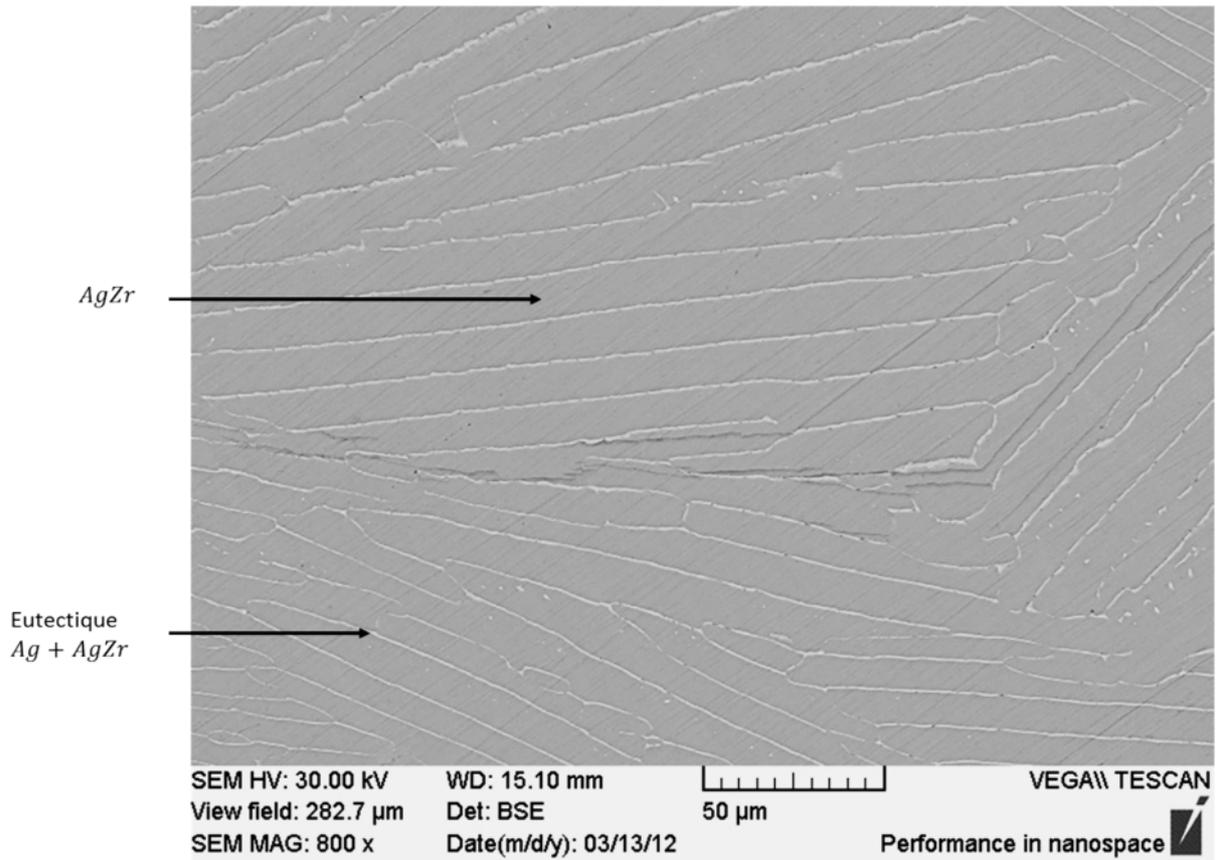


Figure 72 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $Ag_{0,5}Zr_{0,5-\epsilon}$ brut de fusion

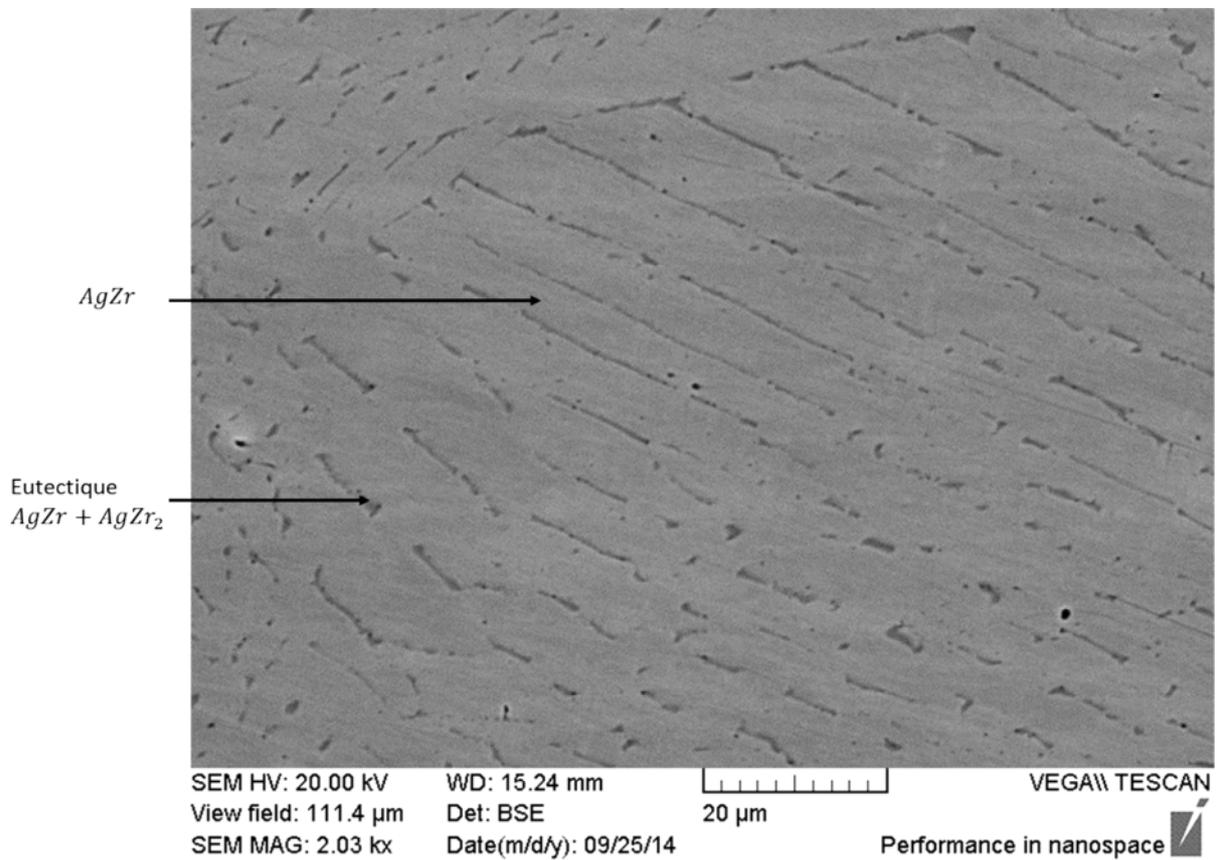


Figure 73 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $Ag_{0,5}Zr_{0,5+\epsilon}$ brut de fusion

L'étude de la réactivité échantillon-creuset a montré que les températures de liquidus mesurées pouvaient être imprécises. Afin de confirmer ces températures mesurées, les intensités relatives des effets thermiques sont comparées et la cohérence avec le diagramme de phases est vérifiée.

Aucun étalonnage en énergie n'a été réalisé. Cependant, les échantillons analysés sont tous de masses comparables autour de 100 mg. Ainsi, pour une même transformation survenant dans deux échantillons, les intensités relatives des deux pics invariants seront approximativement proportionnelles aux quantités de phases mises en jeu.

La Figure 74 illustre dans le cas d'un système eutectique la répartition au cours du chauffage de la chaleur latente associée à la fusion suivant la composition.

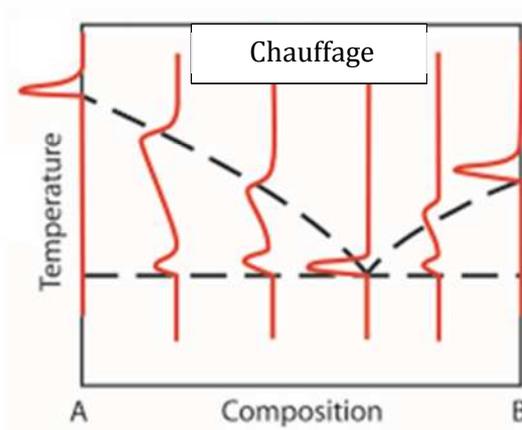


Figure 74 : Représentations schématiques de thermogrammes ATD théoriques au chauffage mettant en jeu une transformation eutectique et un liquidus (Boettinger 2006)

Cette figure montre que l'effet endothermique associé au franchissement du liquidus est d'autant plus marqué et celui associé au franchissement du palier eutectique d'autant moins marqué que la composition nominale de l'alliage étudié est plus éloignée de la composition eutectique.

Les thermogrammes ATD au chauffage d'échantillons de compositions nominales respectives 28,4, 40,0 et 45,0 at.% Zr sont présentés sur la Figure 75. Dans ce domaine de composition du diagramme Ag-Zr, la détection du liquidus est facilitée par sa faible pente de l'ordre de 1°C par at.%, qui implique la fusion d'une fraction solide importante dans un faible intervalle de température à l'approche du liquidus.

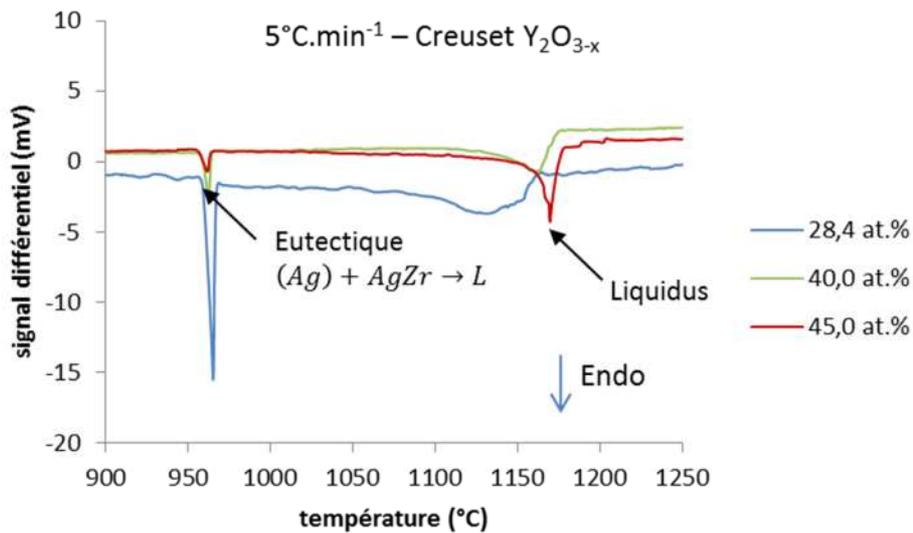


Figure 75 : Thermogrammes ATD au chauffage d'échantillons de compositions nominales respectives 28,4, 40,0 et 45,0 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$

En conclusion :

- ❖ l'étude confirme l'existence d'une transformation eutectique $(Ag) + AgZr \leftrightarrow L$ telle que proposée par (Raub 1948) et confirmée par (Loboda 1978) et (Zhang 1988),
- ❖ la composition eutectique est voisine de 2 at.% Zr,
- ❖ la température eutectique est de $959 \pm 2^\circ\text{C}$,
- ❖ les températures de liquidus mesurées varient entre 1155°C pour $x_{Zr} = 28,4$ at.% et la température de fusion congruente, supérieure à 1183°C , pour $x_{Zr} = 50,0$ at.%.

4.2.3. Transformation eutectique $AgZr + AgZr_2 \leftrightarrow L$ et liquidus dans le domaine de composition $50 \text{ at.}\% < x_{Zr} < 67 \text{ at.}\%$

La comparaison des métallographies de deux échantillons de composition nominale $x_{Zr} = 50,0$ at.%, l'un légèrement hypostœchiométrique (Figure 72), l'autre hyperstœchiométrique (Figure 73) montre que $AgZr$ est à fusion congruente. En effet, pour la composition hypostœchiométrique, la phase $AgZr_2$ est absente de l'échantillon. De plus pour cet échantillon, seul le palier invariant eutectique $(Ag) + AgZr \rightarrow L$ est détecté par ATD. L'hypothèse d'une transformation péritectique $AgZr \leftrightarrow AgZr_2 + L$ est exclue.

L'observation métallographique des échantillons bruts de fusion de compositions nominales $x_{Zr} = 56,9$ et $60,0$ at.% révèle une microstructure eutectique $AgZr + AgZr_2$. L'identification des phases est effectuée par des pointés EDS. Les éléments identifiés sont uniquement Ag et Zr. La dispersion constatée des mesures EDS est inférieure à 1 at.% Zr autour de la stœchiométrie des composés.

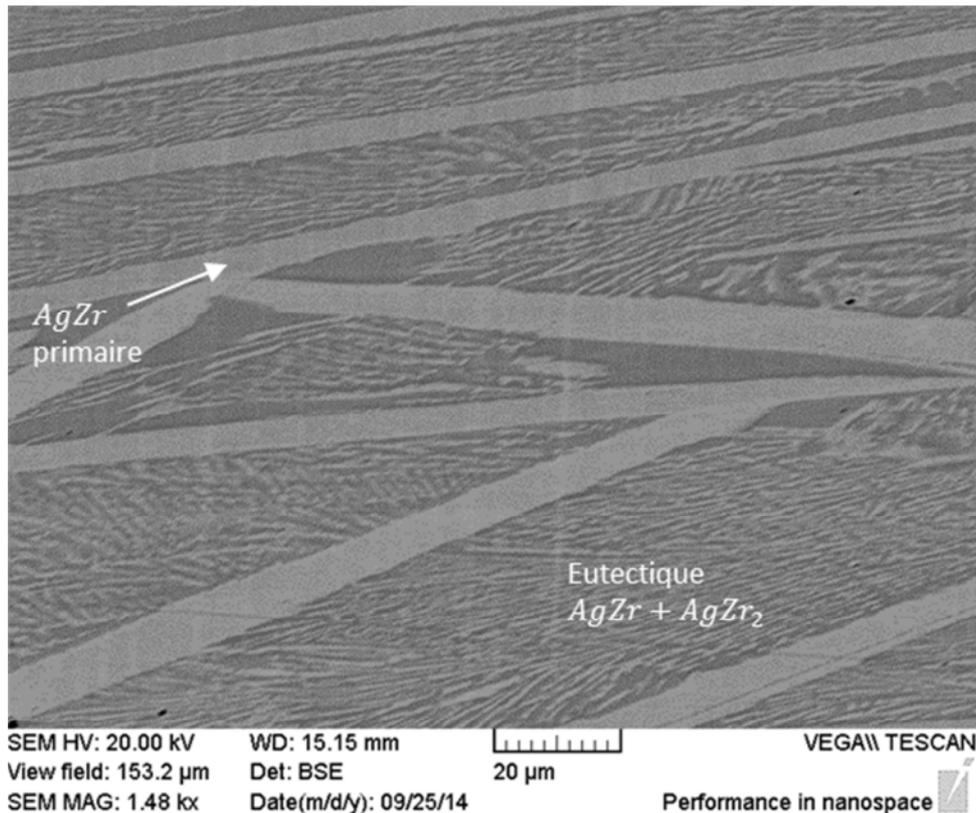


Figure 76 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 56,9 at.% Zr

Pour $x_{Zr} = 56,9$ at.% (Figure 76), la phase primaire est le composé $AgZr$ (en clair sur l'image). Le liquide de fin de solidification est enrichi en zirconium et se solidifie sous la forme d'un mélange eutectique $AgZr + AgZr_2$ de microstructure complexe incluant des zones relativement étendues de la phase $AgZr_2$ (en sombre sur l'image). L'échantillon est hypoeutectique en zirconium.

Des analyses EDS ont été réalisées dans trois fenêtres de $30 \mu m \times 20 \mu m$ prises dans les zones eutectiques de la Figure 76. D'après ces mesures concordantes, la composition eutectique est estimée à 62 at.% Zr.

Dans l'échantillon de composition nominale $x_{Zr} = 60,0$ at.% (Figure 77), la phase primaire est $AgZr_2$. Un mélange eutectique $AgZr + AgZr_2$ se forme en fin de solidification.

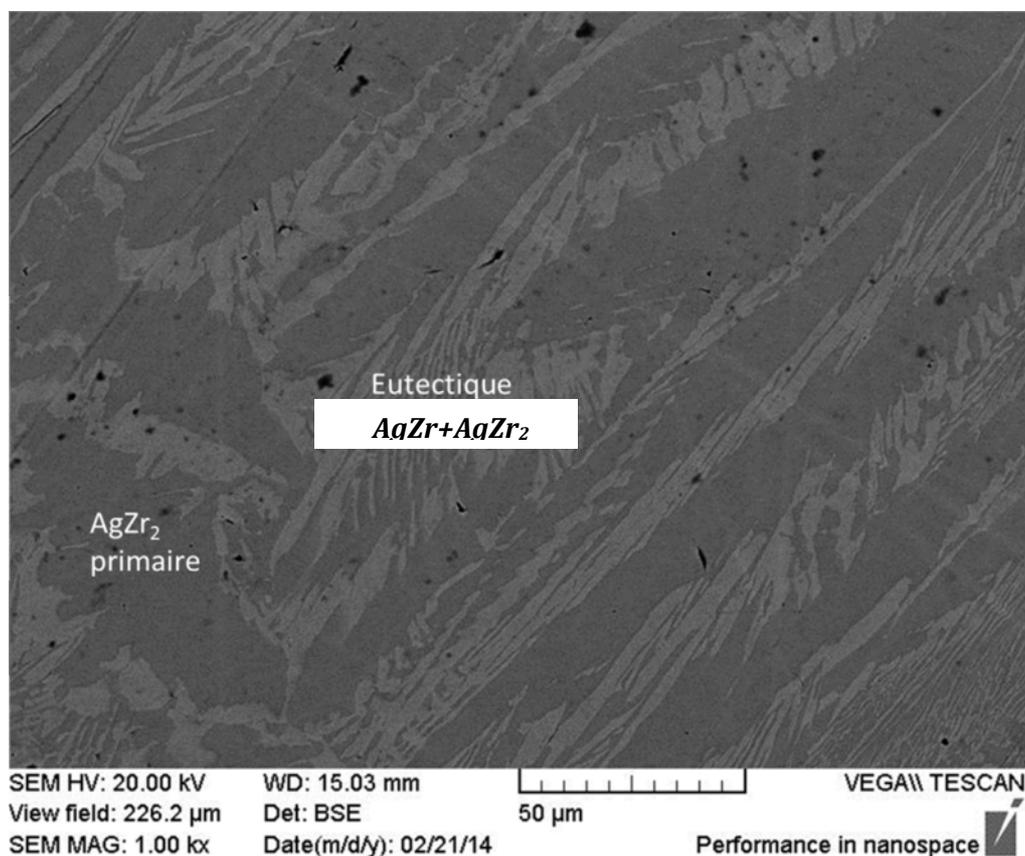


Figure 77 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 60,0 at.% Zr

L'échantillon est donc hypereutectique en zirconium. Nous en concluons que la composition eutectique est comprise entre 56,9 et 60,0 at.% de Zr. Le désaccord avec les mesures EDS peut résulter d'une erreur systématique affectant les analyses EDS semi-quantitatives.

En conclusion de l'analyse microstructurale, une transformation eutectique $AgZr + AgZr_2 \leftrightarrow L$ a été mise en évidence. La composition eutectique est incertaine, et très probablement intermédiaire entre les compositions nominales des deux échantillons observés : $x_{Zr} = 56,9$ et 60,0 at.%.

En complément des analyses microstructurales, huit échantillons ont été étudiés par ATD (Tableau 28) dans le domaine de composition intermédiaire entre les composés $AgZr$ et $AgZr_2$.

x_{Zr} (at.%)	Creuset	Transformation eutectique		Liquidus	
		Chauffage	Refroidissement	Chauffage	Refroidissement
50,0 ¹	Y ₂ O _{3-x}	1164	non détectée	1175	1134
54,8	Y ₂ O _{3-x}	958 1168	non détectée	1184	1135
55,4	Y ₂ O _{3-x}	1165	1144	1179	1146
56,2	BN	1155	réactivité échantillon-creuset		
60,0	Y ₂ O _{3-x}	1164	1141	1184	1171
62,9	Y ₂ O _{3-x}	1165	1135 ²	1187	1175 ¹
65,0	Y ₂ O _{3-x}	1165	1138	1192	1172
65,9	Y ₂ O _{3-x}	1162	1134 ¹	1191	1173 ¹

Tableau 27 : Températures en °C, corrigées de l'étalonnage, des accidents thermiques reportés au chauffage et au refroidissement à 5°C.min⁻¹ pour les échantillons Ag-Zr de composition nominale x_{Zr} comprise entre 50 et 66,7 at.%

La transformation eutectique $Ag + AgZr \rightarrow L$ se produisant à 959°C est détectée au chauffage dans l'échantillon, vraisemblablement inhomogène, de composition nominale 54,8 at.%.

La transformation eutectique $AgZr + AgZr_2 \rightarrow L$ est détectée dans tous les échantillons de composition intermédiaire entre les composés AgZr et AgZr₂. La mesure effectuée en creuset BN, 10°C plus basse que les autres mesures réalisées en creuset Y₂O_{3-x}, a été écartée. La température eutectique retenue est de 1165 ± 2°C.

La température de liquidus est minimale au point eutectique où sa valeur égale celle de la température eutectique. L'évolution des températures de liquidus mesurées au chauffage en fonction de la composition confirme que le point eutectique est situé entre 55,4 et 60 at.% Zr, ce qui corrobore l'étude métallographique.

Dans le cadre de la détermination du liquidus, il est nécessaire de détailler le mode de dépouillement des thermogrammes. Le thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale $x_{Zr} = 60$ at.% est présenté sur la Figure 78 à titre d'exemple.

¹ Echantillon légèrement hyperstœchiométrique en zirconium, d'après analyse microstructurale

² Analyses effectuées à une vitesse de refroidissement de 2°C.min⁻¹

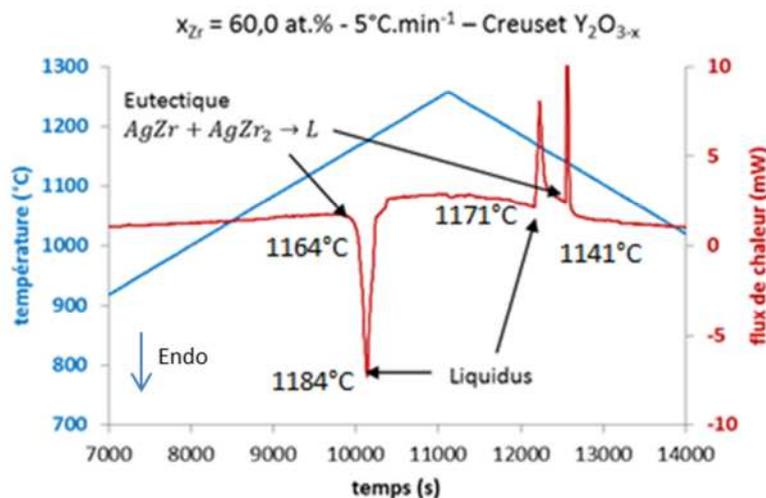


Figure 78 : Thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale 60,0 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de $5^\circ C/min$

L'allure de ce thermogramme est identique à celle schématisée sur la Figure 74b. Les effets endothermiques au chauffage correspondant au franchissement du palier eutectique et à celui du liquidus ne sont pas déconvolués. Un pic unique est observé. Le liquidus est repéré à la fin de la transformation, soit au sommet du pic endothermique à $1184^\circ C$.

Le signal différentiel se dégrade à partir de $1194^\circ C$. Cette rupture de pente pourrait être interprétée à tort comme un liquidus. Les métallographies post-ATD nous conduisent à l'attribuer à la réactivité vis-à-vis du creuset.

Dans la littérature, les études par ATD de (Loboda 1978) et de (Zhang 1988) n'ont pas été appuyées par des analyses microstructurales. Des erreurs de dépouillement des températures de liquidus telles que celle-ci pourraient expliquer les divergences d'interprétation sur la nature de l'invariant.

En conclusion :

- ❖ l'étude montre l'existence d'une transformation eutectique $AgZr + AgZr_2 \leftrightarrow L$ en accord avec (Betterton 1958),
- ❖ la composition eutectique est comprise entre 56,9 et 60,0 at.% Zr,
- ❖ la température eutectique est de $1165 \pm 2^\circ C$,
- ❖ les températures de liquidus mesurées dans le domaine de composition intermédiaire entre les deux composés définis sont inférieures à $1200^\circ C$.

4.2.4. Lignes d'équilibre dans le domaine de composition $67 \text{ at.}\% < x_{\text{Zr}}$

Les échantillons bruts de fusion de composition visée AgZr_2 ne sont pas équilibrés. Ils sont composés de trois phases (Figure 79) dont les stœchiométries correspondent respectivement à AgZr , AgZr_2 et αZr . A l'issue d'un recuit de 42 jours à 900°C (Figure 24), les échantillons restent hors équilibre : ces trois phases sont encore présentes.

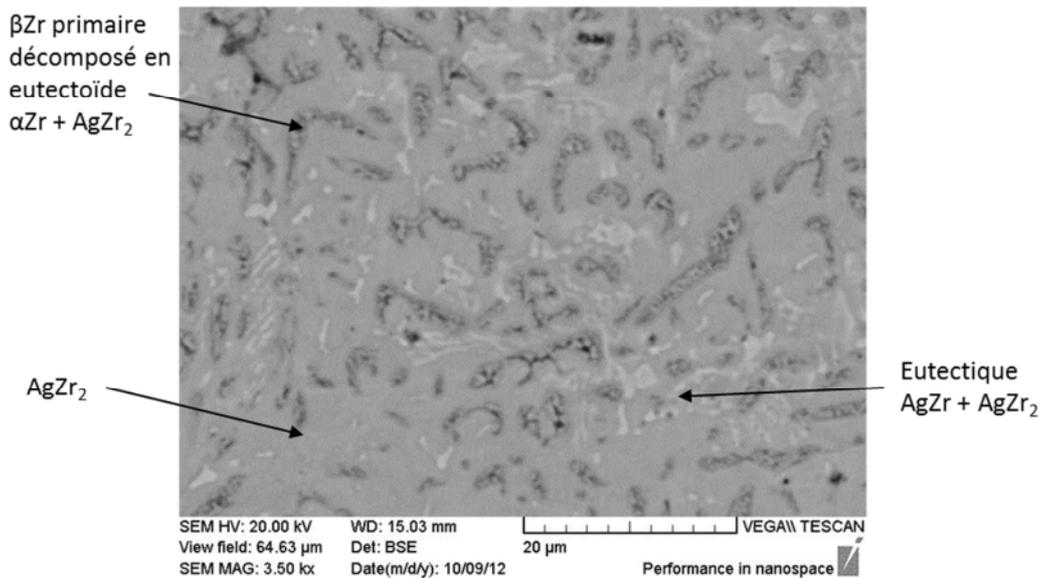


Figure 79 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 66,7 at.% Zr

Mise en évidence de la transformation péritectique à la solidification

La phase primaire est la solution solide basée sur le zirconium (βZr). La séquence d'apparition des phases proposée est la suivante :

- ❖ cristallisation de (βZr) saturé en argent (20 at.% d'argent d'après l'analyse EDS),
- ❖ transformation péritectique $L + (\beta\text{Zr}) \rightarrow \text{AgZr}_2$ avec enrichissement du liquide en Ag,
- ❖ solidification eutectique $L \rightarrow \text{AgZr} + \text{AgZr}_2$,
- ❖ décomposition eutectoïde $(\beta\text{Zr}) \rightarrow (\alpha\text{Zr}) + \text{AgZr}_2$. Cette transformation caractérisée par (Kemper 1952), (Scott 1957) et (Betterton 1958) ne fait pas l'objet de controverses. La température eutectoïde est de 821°C .

L'étude métallographique montre que le composé $AgZr_2$ est à fusion incongruente et se décompose par la transformation péritectique $AgZr_2 \rightarrow L + (\beta Zr)$. L'hypothèse d'une transformation eutectique $AgZr_2 + (\beta Zr) \leftrightarrow L$ est incompatible avec l'observation de la présence d'une phase secondaire $AgZr$, en faible quantité, dans l'échantillon brut de fusion de composition nominale 69,7 at.% Zr.

Température péritectique

x_{Zr} (at.%)	Creuset	Transformation invariante		Liquidus	
		Chauffage	Refroidissement	Chauffage	Refroidissement
65,9	Y_2O_{3-x}	1162	1134 ¹	1191	1173 ¹
69,7	Y_2O_{3-x}	1186	1167	non détecté	/
74,9	Y_2O_{3-x}	825 1186	/ 1167 ¹	1193	1174 ¹
85,0	Y_2O_{3-x}	825	non détecté	non détecté	non détecté

Tableau 28 : Températures en °C, corrigées de l'étalonnage, des accidents thermiques reportés au chauffage et au refroidissement pour les échantillons Ag-Zr de composition nominale $x_{Zr} > 65$ at.%

Quatre ATD ont été réalisées dans le domaine de composition $x_{Zr} > 65$ at.% (Tableau 28). La transformation péritectique est détectée au chauffage à 1186°C dans deux échantillons de compositions nominales respectives 69,7 et 74,9 at.% Zr (Figure 80).

Ces mesures confirment la température péritectique de 1191°C déterminée par (Betterton 1958) à partir d'échantillons recuits puis trempés.

Dans ce même domaine de composition, (Zhang 1988) mentionne un palier eutectique à 1149°C. L'observation de ce palier invariant à une température inférieure de près de 40°C à celle mesurée dans la présente étude pourrait s'expliquer par la réactivité des échantillons avec les creusets BN utilisés par (Zhang 1988) pour l'élaboration et l'analyse thermique. En effet, notre étude a montré que la température de la transformation eutectique $Ag + AgZr \rightarrow L$ était sous-estimée de 10°C en creuset BN. Ce décalage ne peut être qu'amplifié aux plus hautes teneurs en zirconium.

¹ Analyses effectuées à une vitesse de refroidissement de 2°C.min⁻¹

Transformation eutectoïde (αZr) + $\text{AgZr}_2 \rightarrow (\beta\text{Zr})$

La transformation eutectoïde est détectée autour de 825 °C dans les échantillons de compositions nominales 74,9 et 85 at.% Zr. Cette transformation également attendue pour 69,7 at.% Zr n'est pas détectée. En effet, il s'agit d'une transformation solide/solide, qui est en règle générale dix fois moins énergétique qu'une transition impliquant une phase liquide. Elle est difficilement détectée lorsque les quantités de matière mises en jeu sont faibles, ce qui est le cas pour cet échantillon de composition éloignée de la composition eutectoïde (96,2 at.% Zr d'après l'étude bibliographique). Sur l'échantillon de composition nominale 74,9 at.% Zr, beaucoup plus proche de la composition eutectoïde, l'effet thermique associé au franchissement du palier eutectoïde est de faible amplitude (Figure 80).

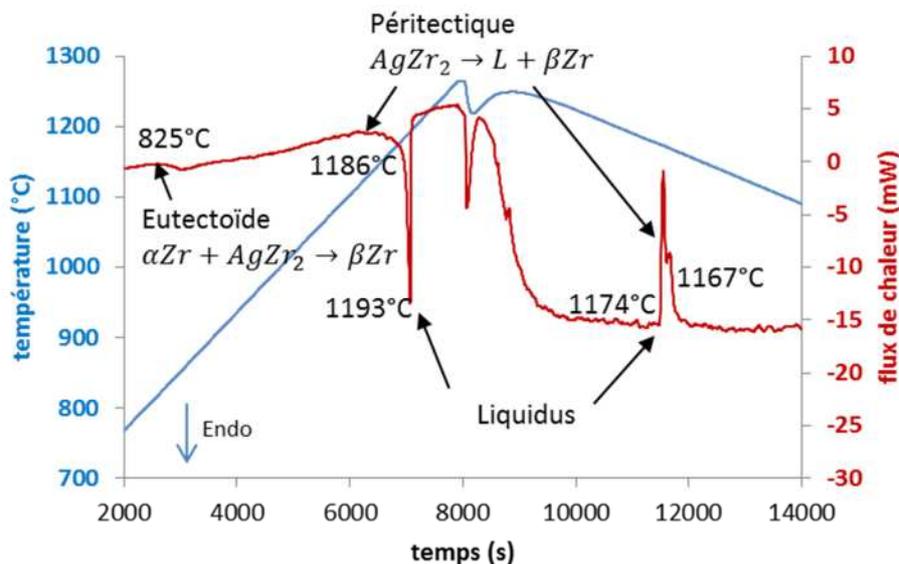


Figure 80 : Thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale 74,9 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et une vitesse de refroidissement de 2°C/min. Le saut de température en fin de chauffage est dû à un incident de régulation

Pour déterminer avec davantage de précision la température eutectoïde, il faudrait réaliser des mesures spécifiques sur un échantillon de composition eutectoïde, de masse plus importante, en répétant les mesures à plusieurs vitesses de chauffage afin d'extrapoler la valeur mesurée à vitesse nulle et en limitant les excursions de température afin de ne pas former de phase liquide susceptible de réagir avec le creuset. La transformation eutectoïde n'est pas l'objectif de l'étude.

Les valeurs de température et de composition de l'étude bibliographique ont été retenues pour le point eutectoïde soit 821 °C et 96,2 at.% Zr.

Composition du liquide péritectique $L + (\beta Zr) \rightarrow AgZr_2$

Le liquide péritectique est nécessairement plus riche en argent que le composé $AgZr_2$. A la composition 65,9 at.% Zr (Tableau 28), seule la transformation eutectique $AgZr + AgZr_2 \rightarrow L$ est détectée par ATD, la transformation péritectique n'est pas observée. **La composition du liquide péritectique est donc comprise entre 65,9 et 66,7 at.% Zr.**

Cette observation est confirmée par l'analyse microstructurale d'un échantillon de composition nominale 65,0 at.% Zr (Figure 81). L'échantillon ne contient pas la phase (βZr) . La phase primaire est $AgZr_2$. La phase $AgZr$ issue de la solidification eutectique $AgZr + AgZr_2$ est également présente.

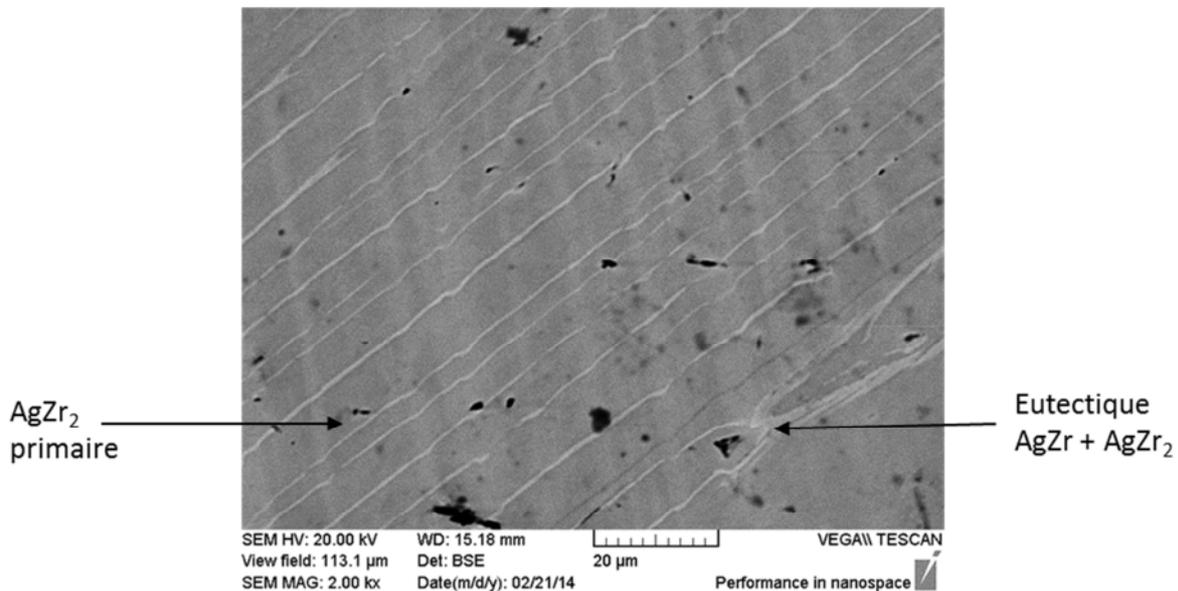


Figure 81 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 65,0 at.% Zr

Composition péritectique de la phase (βZr)

Plusieurs échantillons bruts de fusion ont été observés par MEB pour déterminer la solubilité de l'argent dans (βZr) à la température péritectique mesurée par ATD à 1186°C.

L'échantillon brut de fusion de composition nominale 85,0 at.% Zr a été sectionné en deux parties.

❖ Une moitié de l'échantillon a été étudiée par ATD (Tableau 28). Aucun effet thermique n'est détecté à la température péritectique (1186°C), ce qui montre que le **pourcentage atomique de zirconium dans la phase (βZr) péritectique est inférieur à**

85 at.% Zr. Les seuls effets thermiques détectés sont la transformation eutectoïde à 825°C et un effet endothermique pouvant être associé au franchissement du solidus à 1430°C. Simultanément, une perte de masse de l'ordre de 1 à 1,5 % de la masse totale est enregistrée par ATG entre 1430 et 1580°C. Cette perte de masse est attribuée à l'évaporation de l'argent dont la pression de vapeur à 1430°C à l'état pur est supérieure à 400 Pa d'après (Hultgren 1973) et reste élevée dans l'alliage.

❖ L'autre moitié a été observée par MEB (Figure 82). Cet échantillon est constitué uniquement de grains primaires de la solution solide (βZr). La phase $AgZr_2$ est absente de l'échantillon. La vitesse de refroidissement par fusion à arc est suffisamment rapide pour que la précipitation proeutectoïde puis la décomposition eutectoïde de la phase (βZr) n'aient pas lieu.

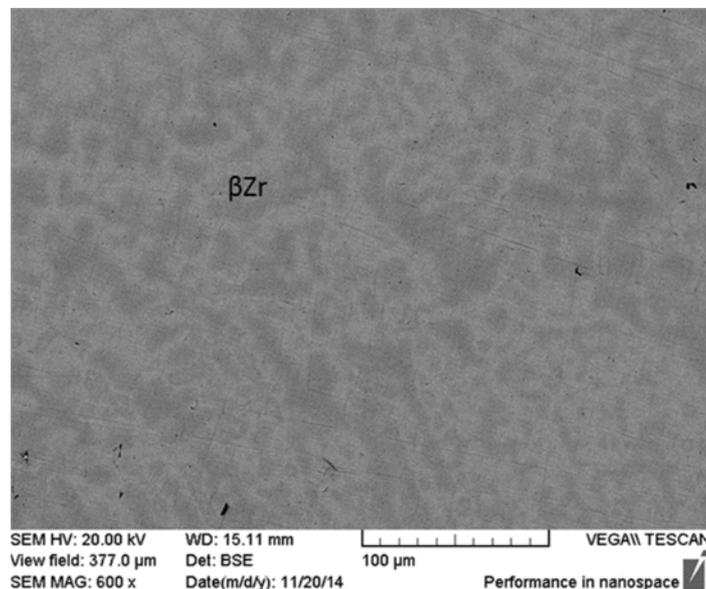


Figure 82 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 85,0 at.% Zr

L'observation d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 80,0 at.% Zr (Figure 83a) montre des grains (βZr) décorés d'une précipitation intergranulaire proeutectoïde de phase $AgZr_2$. En effet, au cours du refroidissement en-dessous de la température péritectique, la teneur en argent de la phase (βZr) diminue. L'argent rejeté précipite aux joints de grains sous la forme de $AgZr_2$. La croissance de $AgZr_2$ dans le volume des grains adopte une morphologie aciculaire (Figure 83b) de type Widmanstätten.

La microstructure d'équilibre attendue, constituée d'un mélange eutectoïde $AgZr_2 + (\alpha Zr)$, n'est pas observée. La décomposition eutectoïde de la phase (βZr) ne se produit pas à la vitesse de refroidissement imposée par le procédé de fusion à arc.

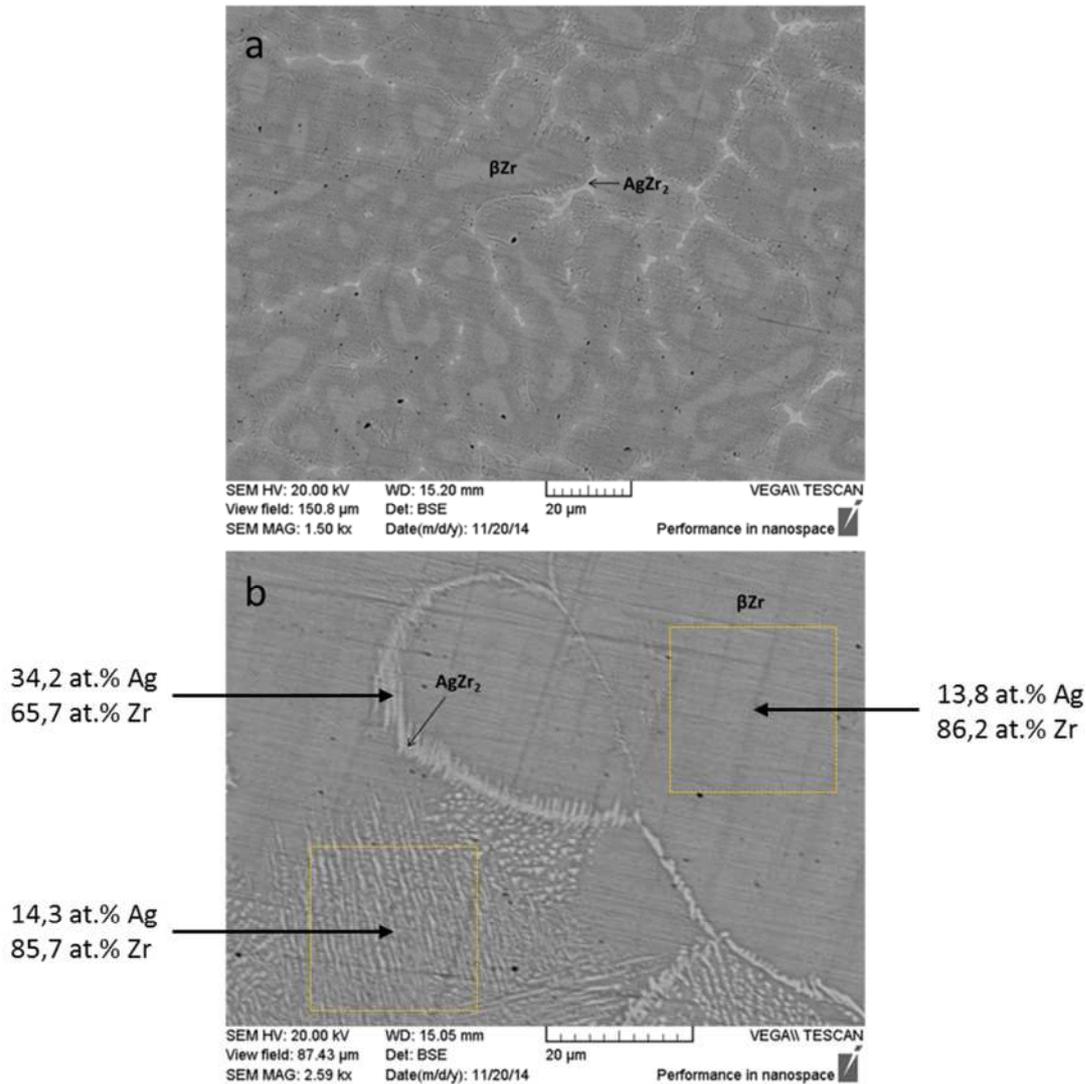


Figure 83 : Images MEB en mode BSE d'un même échantillon brut de fusion de composition nominale 80,0 at.% Zr : a) microstructure globale b) joint de grains

La très faible proportion de phase AgZr_2 en position intergranulaire implique que la composition nominale de l'alliage est très proche de la solubilité maximale de l'argent dans la phase (βZr).

Solubilité de l'argent dans (βZr) à 1100 et 1000°C

Deux échantillons de compositions nominales respectives 78 et 88 at.% Zr ont été recuits ensemble à 1100°C pendant 15 jours puis trempés à l'eau. A 88 at.% Zr, l'échantillon est monophasé. A 78 at.% Zr, une large fraction de phase AgZr_2 est présente. Cependant, des fragments de zirconium pur n'ayant pas réagi ont été retrouvés dans cet échantillon. Il n'est donc qu'imparfaitement équilibré. **La solubilité de l'argent dans (βZr) à 1100°C est comprise entre 12 et 22 at.%.**

Un échantillon de composition nominale 88,0 at.% Zr a été soumis à un traitement thermique d'homogénéisation de 28 jours à 1000°C puis trempé à l'eau. Cet échantillon homogène équilibré est biphasé (Figure 84). La phase majoritaire est la solution solide (βZr) saturée en argent à 1000°C. La phase minoritaire est le composé $AgZr_2$.

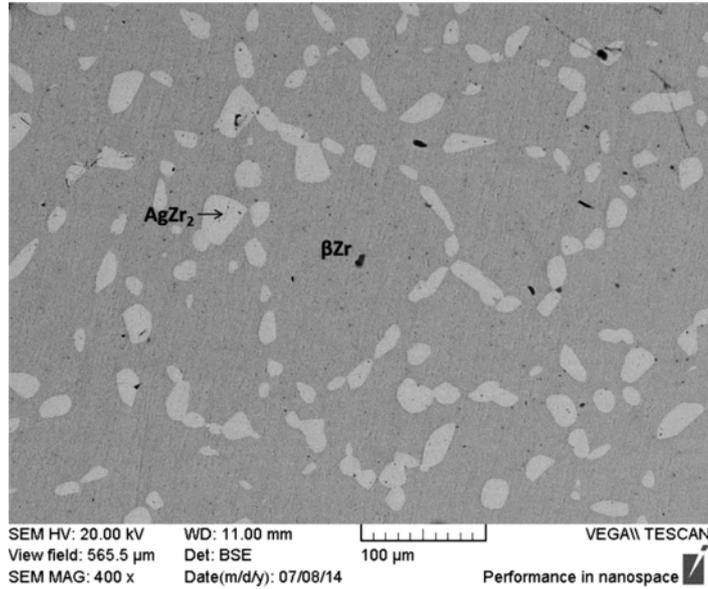


Figure 84: Image MEB en mode BSE d'un échantillon de composition nominale 88,0 at.% Zr recuit à 1000°C pendant 28 jours

La solubilité à 1000°C peut être calculée à partir de l'analyse de la micrographie reproduite sur la Figure 84 supposée représentative de la composition moyenne. Après seuillage de l'image, les fractions surfaciques de phases $s(\varphi)$ sont mesurées et peuvent être converties en fractions molaires de phases f_φ d'après la relation suivante :

$$f_{AgZr_2} = 1 - f_{(\beta Zr)} = \frac{\rho_{AgZr_2} v(AgZr_2) / M_{AgZr_2}}{\rho_{AgZr_2} v(AgZr_2) / M_{AgZr_2} + \rho_{\beta Zr} v(\beta Zr) / M_{(\beta Zr)}} \quad (4.48)$$

où ρ_φ désigne la masse volumique de la phase φ calculée à partir des données cristallographiques de la littérature (Tableau 6), $v(\varphi)$ désigne la fraction volumique de la phase φ , supposée égale à la fraction surfacique, et M_φ désigne la masse molaire de la phase φ . Les valeurs utilisées pour le calcul sont pour le composé $AgZr_2$ $\rho_{AgZr_2} = 7,6 \text{ g.cm}^{-3}$ et $M_{AgZr_2} = 290,3 \text{ g.mol}^{-1}$, et en première approximation pour la solution solide (βZr) les grandeurs valables pour le cristal βZr pur, soit $\rho_{\beta Zr} = 6,45 \text{ g.cm}^{-3}$ et $M_{\beta Zr} = 182,4 \text{ g.mol}^{-1}$. La fraction surfacique de la phase $AgZr_2$ est estimée par analyse d'image et vaut 13,9%.

La fraction d'argent au sein de la phase (βZr) peut être déduite d'après la relation (4.49) :

$$x_{Ag}(\beta Zr) \cdot f_{(\beta Zr)} + x_{Ag}(AgZr_2) \cdot f_{AgZr_2} = x_{Ag} \quad (4.49)$$

où $x_{Ag}(\varphi)$ désigne la fraction d'argent dans la phase φ et x_{Ag} la fraction molaire d'argent dans l'échantillon, correspondant à la composition nominale.

D'après la relation (4.35), la solubilité de l'argent dans la phase (βZr) vaut $x_{Ag}(\beta Zr) = 10,7$ at.% à 1000°C . Si à présent les grandeurs relatives à la solution solide (βZr) sont corrigées pour tenir compte de la présence de 10,7 at.% en solution, soit $\rho_{\beta Zr} = 6,46 \text{ g.cm}^{-3}$ et $M_{\beta Zr} = 184,9 \text{ g.mol}^{-1}$, le résultat des calculs (4.34) et (4.35) reste pratiquement inchangé.

En conclusion :

- ❖ Une transformation péritectique $AgZr_2 \leftrightarrow (\beta Zr) + L$ a été mise en évidence par métallographie. La température de cette transformation mesurée en ATD est égale à 1186°C . Les extrémités en composition du palier péritectique sont respectivement de $65,3 \pm 0,4$ et de 80 ± 1 at.% Zr.
- ❖ D'après la littérature, une transformation eutectoïde $(\alpha Zr) + AgZr_2 \leftrightarrow (\beta Zr)$ se produit à une température de 821°C et la composition eutectoïde est de 96,2 at.% Zr. La température de cette transformation a été mesurée par ATD à 825°C dans deux échantillons. La décomposition eutectoïde de (βZr) a été observée par métallographie dans des échantillons bruts de fusion de compositions nominales 66,7 et 69,7 at.% Zr.
- ❖ La solubilité de l'argent dans (βZr) égale à 10,7 at.% à 1000°C , est supérieure à 12 at.% à 1100°C et vaut 20 at.% Ag à la température péritectique (1186°C).

4.3. Conclusion

Les travaux antérieurs sur le diagramme Ag-Zr ont mis en évidence l'existence de deux composés intermétalliques : AgZr de structure quadratique (P4/nmm) et $AgZr_2$ de structure quadratique (I4/mmm), ainsi que plusieurs lignes d'équilibre. Les domaines d'homogénéité des phases solides sont connus, de même que la transformation eutectoïde $(\alpha Zr) + AgZr_2 \leftrightarrow (\beta Zr)$ à 821 °C, la transformation eutectique $(Ag) + AgZr \leftrightarrow L$ à 955 °C et le liquidus dans la partie riche en argent. En revanche, des controverses subsistent au niveau de la nature congruente ou incongruente de la fusion des composés définis et des lignes d'équilibre impliquant la phase liquide pour $x_{Zr} > 50$ at. %.

Les propriétés thermodynamiques de ce système ont été peu étudiées dans la littérature, la seule grandeur connue de manière fiable est la capacité calorifique de la phase (αZr) à très basse température. Des mesures d'enthalpie de mélange dans le liquide et d'enthalpies de formation des composés définis ont été réalisées, mais les auteurs précisent que ces mesures ne sont qu'indicatives car les réactions réalisées, en particulier la formation des composés définis par réaction directe, ne sont pas totales. En complément, (Curtarolo 2005) ont réalisé des calculs de densité électronique par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces résultats sont également à prendre avec précaution. En effet les composés $AgZr_3$ et Ag_2Zr sont décrits comme stables, alors que ce dernier n'a jamais été observé expérimentalement. L'étude de sensibilité préalable au travail expérimental a montré que des variations aussi faibles que 1 kJ.mol^{-1} sur l'énergie reportée pour la phase $AgZr_2$ (ou pour la phase AgZr) modifient radicalement l'allure générale du diagramme de phases Ag-Zr calculé à partir des données de la base NUCLEA (Cheynet 2004).

Dans l'étude expérimentale présente se distinguent deux axes de travail afin d'élucider les controverses et de combler les lacunes sur le système Ag-Zr :

- ❖ d'une part la réalisation de mesures calorimétriques,
- ❖ d'autre part la détermination des lignes d'équilibre controversées du diagramme de phases.

Mesures calorimétriques

L'étude calorimétrique a été menée par calorimétrie de dissolution. Cette méthode s'est imposée car la méthode de réaction directe n'aboutit pas à un produit de réaction pur.

Les enthalpies de dissolution de l'argent et du composé AgZr en bain d'aluminium à 723°C ont été mesurées avec succès. L'étude a mis en lumière la difficulté à dissoudre correctement le zirconium.

Une analyse fine des échantillons post mortem et des thermogrammes a montré qu'un composé intermétallique métastable de formule Al_3Zr se formait manifestement à l'interface entre l'échantillon et le bain, rendant l'état final de la dissolution hors équilibre. Un modèle de dissolution par convection/diffusion a été proposé, mettant en évidence l'importance des paramètres physico-chimiques dans la dissolution, rendant compte à la fois de nos observations cinétiques et de nos mesures énergétiques, et permettant un nouveau regard sur les tentatives de dissolution du zirconium dans l'aluminium effectuées dans la littérature.

Pour parvenir à notre but, il a été nécessaire de recourir à un autre solvant. Le choix s'est porté sur une solution aqueuse HNO_3 10M, HF $10^{-2}M$ à 25°C. Là aussi, la cinétique de dissolution représente une difficulté dans l'élaboration du mode opératoire. L'enthalpie de formation du composé AgZr a enfin été déterminée avec succès. Notre valeur $\Delta_f H^{25^\circ C}(AgZr) = (-22,3 \pm 10,0) \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'atomes, est plus exothermique que celle reportée par (Fitzner 1992), ce qui est en accord avec le fait que dans leurs expériences, les réactions n'étaient pas totales.

Diagramme de phases

Le diagramme de phases a été étudié en ayant recours à deux techniques complémentaires : l'analyse microstructurale d'échantillons bruts de fusion ou recuits par MEB et l'analyse thermique différentielle.

Une étude préalable a été menée pour choisir le matériau de creuset le mieux adapté aux analyses thermiques différentielles. La réactivité entre les échantillons et les creusets en alumine, en tungstène, en nitrure de bore et en yttrine sous-stœchiométrique a été caractérisée. Ce dernier matériau, moins réactif, a été retenu.

Le diagramme argent-zirconium proposé est présenté sur la Figure 85 à partir de nos nouvelles données expérimentales et d'un ensemble de données sélectionnées dans la littérature.

Les transformations invariantes mises en évidence sont :

- ❖ une transformation eutectoïde $(\alpha Zr) + AgZr_2 \leftrightarrow (\beta Zr)$ à 821°C, la composition eutectoïde est de 96,2 at.% Zr.
- ❖ une transformation eutectique $(Ag) + AgZr \leftrightarrow L$ à $959 \pm 2^\circ C$, avec une composition eutectique de 2 at.% Zr,



- ❖ une transformation eutectique $AgZr + AgZr_2 \leftrightarrow L$ à $1165 \pm 2^\circ\text{C}$, avec une composition eutectique de $58,5 \pm 1,5 \text{ at.}\% \text{ Zr}$,
- ❖ une transformation péritectique $AgZr_2 \leftrightarrow (\beta\text{Zr}) + L$ à 1186°C , les extrémités du palier péritectique sont respectivement de $66,3 \pm 0,4$ et $80 \pm 1 \text{ at.}\% \text{ Zr}$,

Les travaux de (Loboda 1978) et de (Zhang 1988) ont été rejetés à la lumière des résultats de la mise au point du protocole expérimental en ATD.

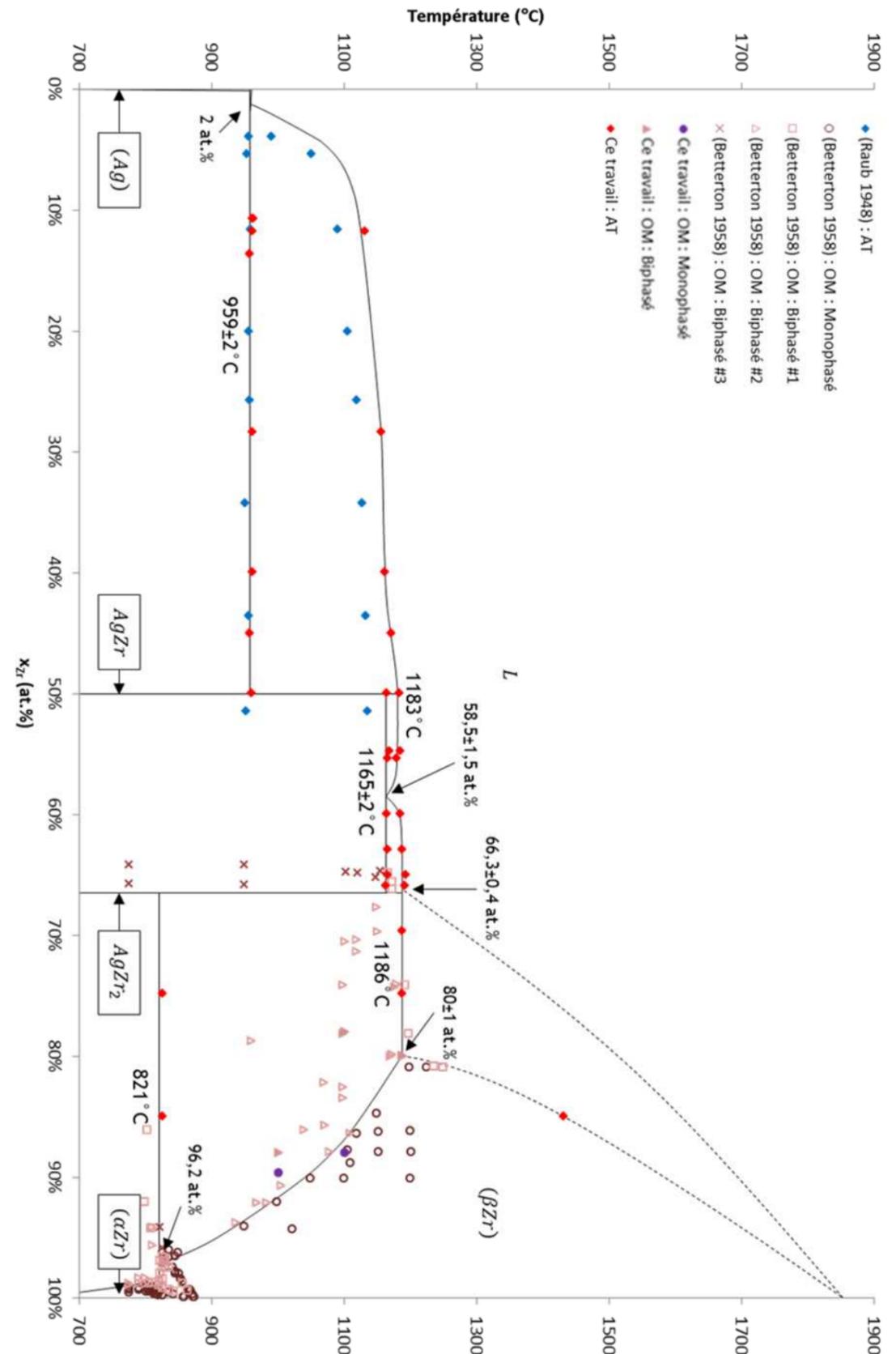
(Loboda 1978) ont travaillé en creuset BeO. Ils mentionnent une interaction échantillon-creuset et ont en conséquence soumis leurs échantillons à une seule montée en température. Cette méthode similaire à la nôtre pour s'affranchir de la réactivité permet d'obtenir des thermogrammes qualitativement fiables. Cependant la vitesse de chauffage très élevée de $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est source d'incertitudes sur les mesures de températures.

(Zhang 1988) ont élaboré leurs échantillons en creuset BN, puis ont réalisé les ATD dans ces mêmes creusets. Nous avons mis en évidence par ATD et par métallographie une forte réactivité des échantillons argent-zirconium avec ce type de creuset. Les échantillons de (Zhang 1988) sont appauvris en Zr par rapport aux stœchiométries visées et la détermination des températures de transition est faussée.

Les résultats de (Raub 1948) par analyse thermique au refroidissement en creuset alumine sont imprécis en raison de la réactivité entre l'alumine et les alliages liquides argent-zirconium et de la surfusion susceptible d'affecter la détermination du liquidus. Leurs résultats, cependant cohérents avec les valeurs mesurées dans la présente étude au chauffage en creuset yttrine sous-stœchiométrique, sont conservés.

Les travaux de (Berterton 1958) dans le domaine riche en zirconium, par observation métallographique d'échantillons recuits puis trempés et par ATD exclusivement à l'état solide, ne sont pas affectés de biais dus à la réactivité des échantillons et sont considérés comme fiables. Ces résultats ont également été conservés.

Les composés $AgZr$ et $AgZr_2$ sont représentés sans domaine d'homogénéité. Les mesures de (Taguchi 1994) par microsonde sur des couples de diffusion ont montré des gradients de composition uniquement de l'ordre de $0,2 \text{ at.}\%$ autour de la stœchiométrie des composés, ce qui contredit l'existence de domaines de non-stœchiométrie étendus attribués à ces composés par (Zhang 1988).



Chapitre 5. Système Ag-Cd-In

L'étude bibliographique a montré que le système ternaire Ag-Cd-In n'avait fait l'objet que de peu d'études expérimentales correspondant à la limite de la solution solide basée sur l'argent, à la température du liquidus à la composition du crayon de contrôle et aux transitions de phase dans les sections isoplèthes $x_{In} = 60\%$ et $x_{Cd}/x_{In} = 1/3$.

Aucune grandeur thermodynamique n'a été publiée à notre connaissance, en particulier pour la phase liquide qui est la phase la plus importante du diagramme pour la problématique des accidents graves.

Pour cette raison, l'enthalpie de mélange dans le liquide a été mesurée dans notre équipe (Benigni 2011). Pour pouvoir exploiter pleinement ces mesures, il faut aussi déterminer l'extension en composition du domaine liquide à la température des mesures et du biphasé adjacent. Dans ce but, les échantillons biphasés (ζ (hcp) + L) recuits et trempés ont été étudiés par métallographie.

En l'absence de données thermodynamiques des phases solides, il est nécessaire pour déterminer l'extension du liquide de préciser les lignes d'équilibre entre phases solide et liquide. L'établissement de ces lignes a fait l'objet d'une analyse thermique par DSC.

5.1. Enthalpie de mélange dans le liquide

Pour mesurer l'enthalpie de mélange dans le liquide ternaire Ag-Cd-In, le calorimètre Tian-Calvet haute température a été utilisé. La méthode retenue est la calorimétrie de chute/dissolution. Plusieurs fragments d'argent (pour un bain de composition initiale Cd-In) ou de cadmium (pour un bain de composition initiale Ag-In) ont été introduits dans le bain liquide depuis la température ambiante.

(Kleppa 1956, Kleppa 1958) a mesuré l'enthalpie de mélange dans les trois liquides binaires par calorimétrie de dissolution à 450°C. Les températures élevées favorisent la dissolution de particules solides d'argent ou de cadmium dans le bain métallique liquide, cependant, comme le cadmium a une pression de vapeur saturante élevée, des températures excessives doivent être évitées pour prévenir l'évaporation du cadmium. La même température de 450°C a été adoptée comme compromis.

Au cours des expériences, les bains initiaux contiennent tous au moins 50 at.% d'indium. Ce choix a été opéré pour deux raisons. L'une est de limiter l'effet de l'évaporation du cadmium. L'autre est que d'après les diagrammes binaires Ag-Cd et Ag-In, l'extension ternaire du domaine de stabilité de la phase liquide est supposée plus

importante au voisinage de l'indium pur que du cadmium pur. Les cinq sections isoplèthes parcourues par calorimétrie de chute d'argent ou de cadmium sont représentées sous la forme de flèches en surimpression sur la Figure 86. L'extrémité de la flèche correspond à la composition finale atteinte pour chaque section. La reproductibilité des mesures a été vérifiée en réalisant entre deux et quatre expériences selon la section. Au total quatorze expériences ont été réalisées, identifiées par un numéro de 1 à 14.

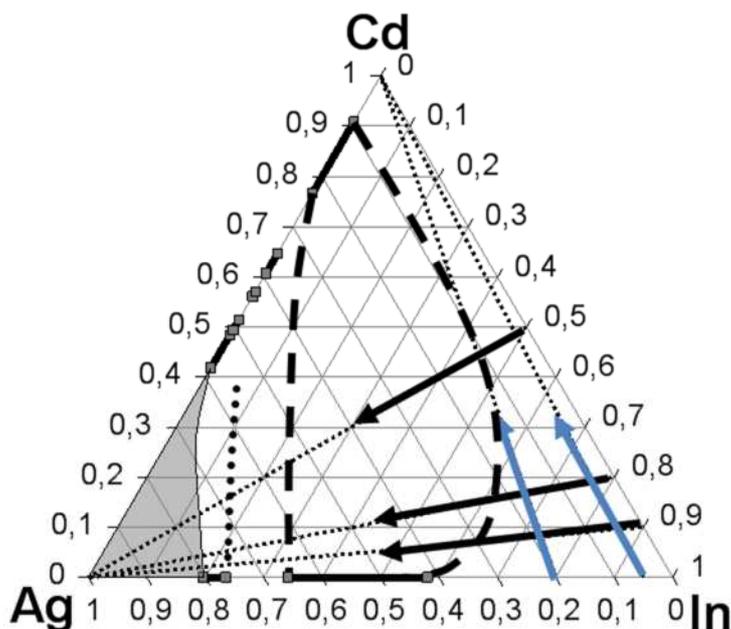


Figure 86 : Diagramme Ag-Cd-In à 450°C d'après les expériences de (Benigni 2011) . Pour la signification des lignes fléchées, se reporter au texte.

Sections (Ag,CdIn) où x_{Cd}/x_{In} est constant

Les résultats expérimentaux de la calorimétrie de chute d'argent sont résumés en annexe dans le Tableau 36.

La calorimétrie de dissolution par chute dans un bain liquide maintenu à une température inférieure au point de fusion de l'élément dissous (par exemple Ag dans Cd-In) soulève un problème spécifique. L'enthalpie molaire de l'argent H_{Ag} à 450°C est la somme de deux contributions : l'échauffement de l'argent solide de la température ambiante à 450°C et la fusion de l'argent à 450°C. Le calcul de la contribution de l'échauffement est direct en utilisant les données de (Hultgren 1973) pour la phase cfc, modélisées par (Dinsdale 1991). Comme l'argent est solide à 450°C, son enthalpie de fusion n'est pas connue à cette température et doit être estimée. La méthode d'extrapolation SGTE (Andersson 1987) utilise des expressions analytiques spécifiques basées sur la différence de C_p expérimentaux au point de fusion entre les phases liquide et

solide. Pour l'argent, l'enthalpie de fusion extrapolée par la méthode SGTE est égale à 11,0 kJ.mol⁻¹.

Pour une série de chutes données, l'enthalpie de mélange intégrale est obtenue en sommant les effets thermiques individuels de chaque chute et en divisant par la quantité de matière totale de l'alliage. Les enthalpies de mélange intégrales des alliages binaires Ag-In et Cd-In initiaux sont extraites des optimisations (Dutkiewicz 1992, Chevalier 2001).

L'évolution de l'enthalpie partielle de mélange de l'argent avec la fraction molaire d'argent x'_{Ag} est représentée sur la Figure 88. Le calcul de x'_{Ag} après chaque chute i d'un fragment d'argent dans le bain est donné par la relation (5.1)

$$x'_{Ag} = \frac{(\sum_{j=0}^{i-1} n_{Ag,j}) + \frac{n_{Ag,i}}{2}}{[(\sum_{j=0}^{i-1} n_{Ag,j}) + \frac{n_{Ag,i}}{2}] + n_{Cd} + n_{In}} \quad (5.1)$$

Pour chaque section isoplèthe de rapport x_{Cd}/x_{In} constant, la partie de la courbe comprise entre $x'_{Ag} = 0$ et une valeur limite de x'_{Ag} correspondant à la solubilité représente l'enthalpie partielle de mélange de l'argent dans le liquide. Lorsque la solubilité est atteinte, le bain devient multiphasé et l'effet thermique mesuré ne représente alors plus une fonction thermodynamique du liquide. La détermination de la solubilité est donc d'une importance capitale.

L'évolution de l'enthalpie de mélange intégrale par rapport aux éléments est représentée sur la Figure 87 en fonction de la fraction molaire d'argent.

Une rupture de pente survient sur les courbes d'enthalpie partielle et intégrale en fonction de la composition lorsque la solubilité est dépassée. Ce changement de pente est plus ou moins abrupt en fonction de la différence d'énergie entre les phases solide et liquide mais aussi de l'orientation de la section isoplèthe parcourue lors des additions d'argent par rapport aux conodes dans le domaine biphasé. La composition à la rupture de pente correspond à la solubilité de l'argent dans le liquide dans la section isoplèthe étudiée.

Le franchissement de cette limite n'est pas mis en évidence sur la courbe de l'enthalpie intégrale en fonction de la fraction molaire (Figure 87), par contre les courbes d'enthalpie partielle de mélange de l'argent permettent de déterminer les valeurs de solubilité de l'argent (Figure 88 et Tableau 29).

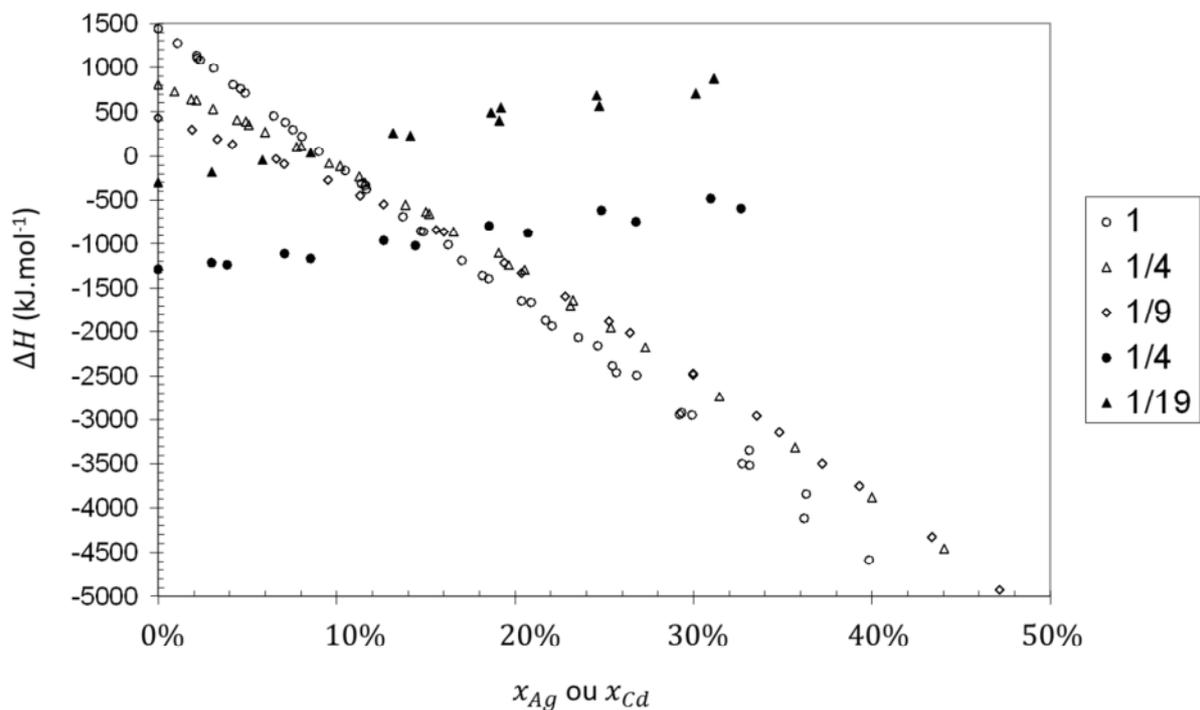


Figure 87 : Enthalpies de mélange intégrales dans le liquide ternaire Ag-Cd-In pour les sections isoplèthes $x_{Cd}/x_{In} = 1, 1/4$ et $1/9$ et $x_{Ag}/x_{In} = 1/4$ et $1/19$

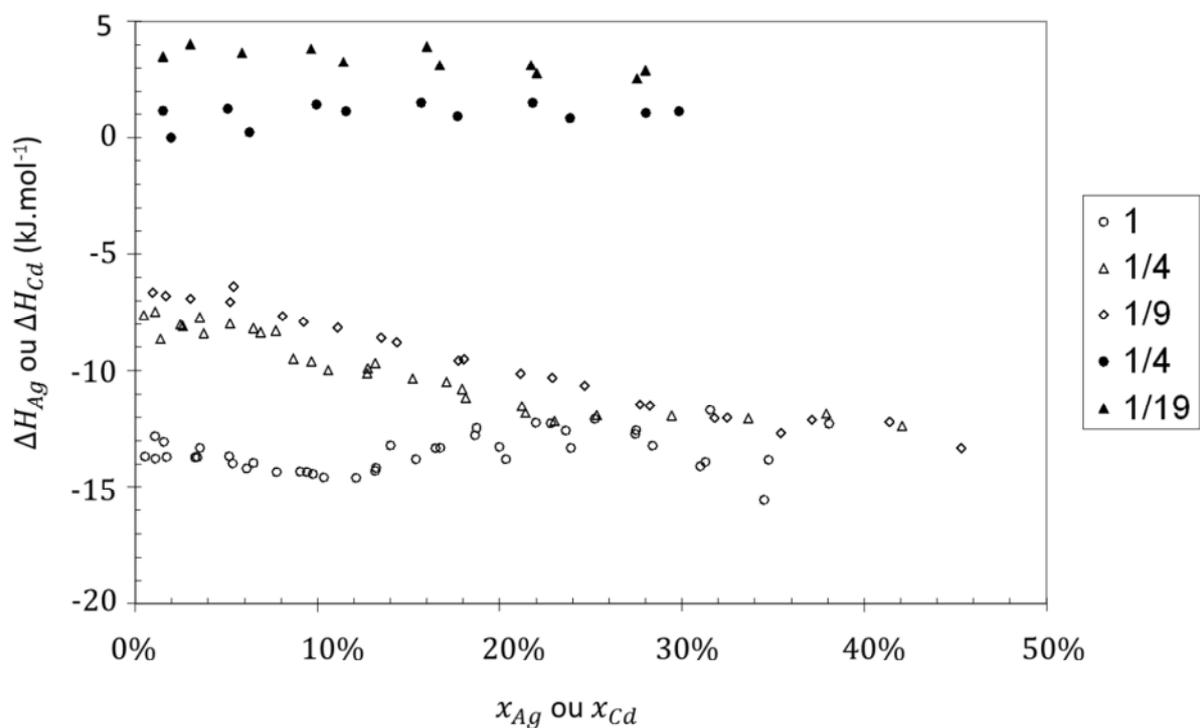


Figure 88 : Enthalpies de mélange partielles de l'argent et du cadmium dans le liquide ternaire Ag-Cd-In pour les sections isoplèthes $x_{Cd}/x_{In} = 1, 1/4$ et $1/9$ et $x_{Ag}/x_{In} = 1/4$ et $1/19$

x_{Cd}/x_{In}	x_{Ag}
1	0,11±0,02
1/4	0,23±0,02
1/9	0,30±0,02

Tableau 29 : Solubilité de l'argent déterminée dans les sections isoplèthes $x_{Cd}/x_{In} = 1, 1/4$ et $1/9$ à partir des courbes d'enthalpie partielle de mélange en fonction de la composition

D'après (Kleppa 1956) la cinétique de la dissolution de l'argent solide dans le cadmium liquide est lente, ce qui est confirmé lors de nos observations métallographiques (voir section suivante) : des particules d'argent non dissoutes sont présentes dans les bains calorimétriques. Ces particules non dissoutes sont les dernières à avoir chuté dans le bain, aux teneurs les plus élevées en argent. Elles sont entourées d'une fine zone de réaction montrant que seule une faible fraction de ces particules s'est transformée en la phase solide d'équilibre ζ (hcp).

Le mécanisme de la dissolution est le suivant : avant le dépassement de la solubilité, la dissolution des particules d'argent est rapide et contrôlée par la diffusion de l'argent dans le liquide. Une fois que la solubilité est dépassée, une couche de solution solide ζ (hcp) se forme à l'interface et isole l'argent solide du bain. La dissolution est alors contrôlée soit par la diffusion du cadmium et de l'indium à travers cette couche, soit par la diffusion de ces éléments dans le volume de la particule, selon quel processus est limitant.

Sections (Cd, AgIn) où x_{Ag}/x_{In} est constant

Les résultats expérimentaux de la calorimétrie de chute de cadmium sont résumés en annexe dans le Tableau 37 et le Tableau 38 et représentés graphiquement sur la Figure 88 et la Figure 87. L'expérience n° 10 est une expérience intégrale où un seul fragment de cadmium a été jeté dans le bain.

La température de travail, 450°C, est supérieure à la température de fusion du cadmium. De ce fait, contrairement au cas de l'argent, les fragments de cadmium jetés dans le bain liquide s'échauffent et fondent.

La section $x_{Ag}/x_{In} = 1/4$ étudiée est tangente à la ligne d'équilibre (ζ (hcp) + L) / L. De plus, la teneur maximale en cadmium atteinte lors des expériences est de 31 at.% ne permet pas d'être certain que la solubilité établie d'après les expériences calorimétriques de chute d'argent (Figure 86) soit franchie. Même si la solubilité est effectivement

dépassée, la fraction de phase solide précipitée restera faible et ce franchissement ne sera pas détecté sur les courbes d'enthalpie partielle du cadmium.

Dans la section $x_{Ag}/x_{In} = 1/19$ (Figure 87, symboles vides), la solubilité n'est jamais atteinte. L'enthalpie de mélange intégrale est plus endothermique que pour la section $x_{Ag}/x_{In} = 1/4$ (Figure 87, symboles pleins). Cette constatation est cohérente avec la mesure d'une enthalpie de mélange endothermique dans le système binaire Cd-In (Dutkiewicz 1992).

Cohérence entre les résultats de calorimétrie de chute pour les sections (Ag, CdIn) et (Cd, AgIn)

Les coordonnées des points d'intersection des sections isoplèthes sont données dans le Tableau 30. A ces points, la valeur de l'enthalpie de mélange intégrale doit être identique qu'elle soit calculée à partir des expériences de chute d'argent ou de cadmium.

	$x_{Cd}/x_{In} = 1/9$	$x_{Cd}/x_{In} = 1/4$
$x_{Ag}/x_{In} = 1/19$	(9/199, 19/199, 171/199)	(4/99, 19/99, 76/99)
$x_{Ag}/x_{In} = 1/4$	(9/49, 4/49, 36/49)	(1/6, 1/6, 2/3)

Tableau 30 : Coordonnées (x_{Ag} , x_{Cd} , x_{In}) des points d'intersection des sections isoplèthes étudiées

Considérons par exemple l'intersection entre les sections isoplèthes $x_{Ag}/x_{In} = 1/19$ et $x_{Cd}/x_{In} = 1/4$. La valeur de ΔH lue sur la courbe $\Delta H = f(x_{Cd})$ dans la section $x_{Ag}/x_{In} = 1/19$ pour $x_{Cd} = 19/99$ (Figure 87) vaut autour de 400-500 J.mol⁻¹. Cette valeur est voisine de celle lue sur la courbe $\Delta H = f(x_{Ag})$ dans la section $x_{Cd}/x_{In} = 1/4$ pour $x_{Ag} = 4/99$. Un accord similaire est trouvé pour les autres points d'intersection.

Les expériences de chutes d'argent et de cadmium donnent des résultats cohérents entre eux, compte tenu à la fois des données binaires sélectionnées pour les enthalpies de mélange dans les liquides Ag-In et Cd-In et de la dispersion des points expérimentaux dans les mesures ternaires.

En conclusion, il est intéressant de noter que les expériences calorimétriques produisent non seulement des grandeurs thermodynamiques mais également dans certains cas des limites de stabilité de phases.

5.2. Conodes dans le domaine de phases (ζ (hcp) + liquide)

A la fin des expériences calorimétriques, le refroidissement lent des bains jusqu'à la température ambiante s'effectue toujours sous balayage d'argon, afin d'éviter leur oxydation. Certains bains ont ensuite été tronçonnés selon une section longitudinale et polis dans l'optique d'observations métallographiques (MEB/EDS)

Bains calorimétriques

La Figure 89 représente une image en mode électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon après l'expérience calorimétrique de chutes d'argent n°4. On y voit des nodules d'argent non dissous d'un diamètre caractéristique de 2 mm. Ces nodules sont les derniers fragments jetés dans le bain. En dehors de ces nodules, une zone multiphasée, originellement liquide à 450°C contient une phase dendritique. Le cœur des nodules, plus sombre, est enveloppé d'une couche de 100 μm d'épaisseur qui est une zone de réaction entre le nodule d'argent resté à l'état solide et le bain. Les contrastes chimiques sur l'image (Figure 89) suggèrent que la phase dendritique formée lors de la trempe au sein de la zone multiphasée est la même que celle constituant la couche de réaction. Cette phase est la phase primaire de solidification à l'équilibre. Les mesures de composition chimique (Tableau 31) le confirment.

De l'indium pur est trouvé dans l'espacement interdendritique de la zone multiphasée. Il est soit précipité lors de la solidification du dernier liquide, soit formé à plus basse température.

Bains calorimétriques ayant subi un traitement thermique d'homogénéisation

Les examens préliminaires ayant montré que certains bains calorimétriques n'étaient pas à l'équilibre, les échantillons n°5 (section $x_{\text{Cd}}/x_{\text{In}} = 1$) et n°3 (section $x_{\text{Cd}}/x_{\text{In}} = 1/9$) ont été soumis au traitement thermique d'homogénéisation suivant : chauffage jusqu'à 1000°C pour garantir la fusion complète des particules d'argent, refroidissement à 2°C/min jusqu'à 450°C, maintien pendant 14h à 450°C, trempe à l'eau. Ces deux bains ont été tronçonnés en section longitudinale et après une préparation standard, observés par microscopie électronique. Aucun nodule d'argent n'a été détecté, ce qui confirme l'efficacité du traitement thermique.

L'échantillon n°5 présente une microstructure biphasée homogène composée de dendrites sombres et d'un liquide interdendritique (Figure 90). La microstructure de l'échantillon n°3 est hétérogène. Les tubes de silice contenant les échantillons étaient

maintenus en position verticale durant le traitement thermique. La fraction de liquide est plus importante dans l'échantillon n°3 que dans l'échantillon n°5. Ces conditions ont favorisé la sédimentation des grains dendritiques vers le fond du lingot pendant le traitement thermique. La composition chimique des dendrites est donnée dans le Tableau 31 et est représentée sur une section isotherme à 450°C (Figure 96).

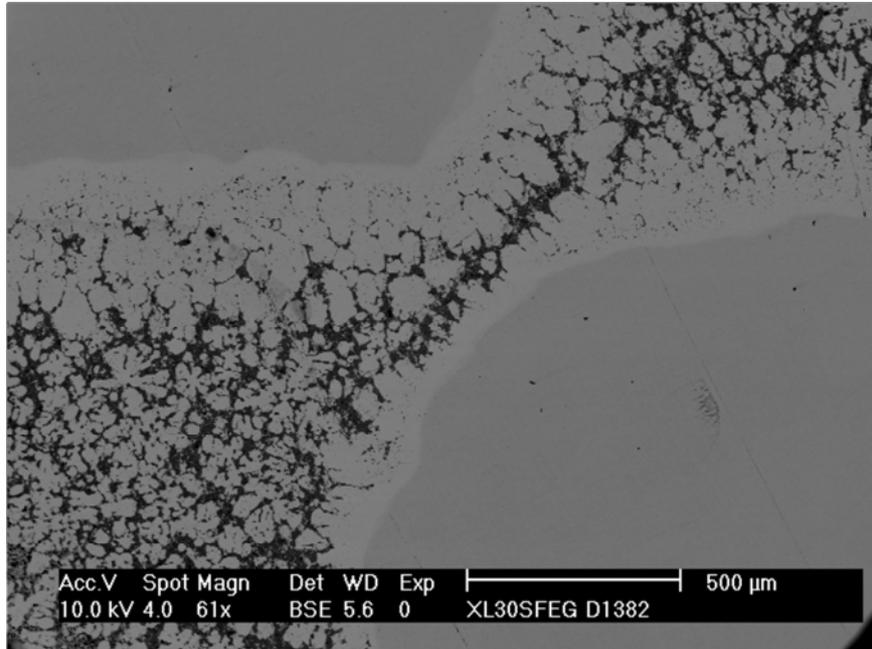


Figure 89 : Image MEB en mode BSE de l'échantillon issu de l'expérience calorimétrique n°4

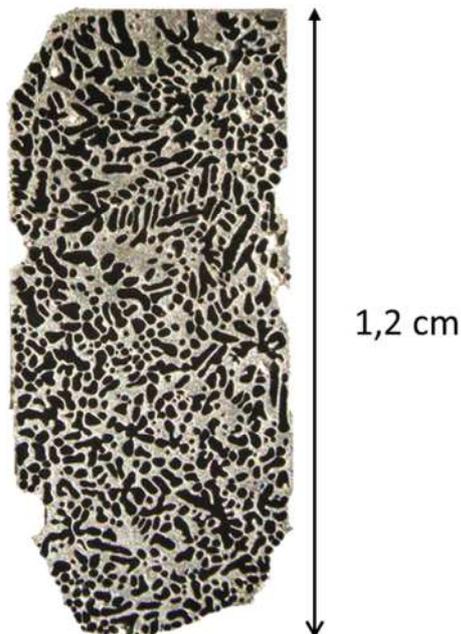


Figure 90 : Métallographie optique de l'échantillon issu de l'expérience calorimétrique n°5 et soumis à un traitement thermique d'homogénéisation

Section $x_{Cd}/x_{In} =$	Numéro de l'échantillon	Traitement thermique	x_{Ag}	x_{Cd}	x_{In}	Positionnement
1	5	Oui	45% 44%	40% 41%	15% 16%	Valeur moyenne dans une fenêtre 100 μ m x 100 μ m dans un bras d'une dendrite
1	9	Non	40%	49%	11%	Analyse ponctuelle au cœur d'une dendrite
¼	2	Non	56%	21%	24%	Analyse ponctuelle au cœur d'une dendrite
1/9	3	Oui	60%	11%	29%	Valeur moyenne dans une fenêtre 50 μ m x 50 μ m dans un bras d'une dendrite
1/9	4	Non	61%	11%	28%	Analyse ponctuelle au cœur d'une dendrite
			61%	10%	29%	Valeur moyenne dans une fenêtre 20 μ m x 20 μ m dans la zone de réaction bain - nodule

Tableau 31 : Analyses chimiques de la phase primaire de solidification (Benigni 2011)

Dans la mesure où l'échantillon n°5 ne manifeste pas de ségrégation verticale visible, des mesures de la composition du liquide interdendritique ont été tentées. Une grande variabilité de ces mesures a été constatée en fonction de l'emplacement et de la taille de la fenêtre d'analyse. Seules les mesures de composition de la phase solide sont donc reportées.

Alliages Ag-Cd-In recuits et trempés

Afin de compléter les observations métallographiques des bains calorimétriques (Benigni 2011), plusieurs compositions Ag-Cd-In ont été élaborées dans la zone biphasée ζ (hcp) + L du diagramme à 450°C. Au cours de l'élaboration, les échantillons ont été homogénéisés pendant 7 à 28 jours à 450°C en position verticale dans des tubes de silice sous argon avant d'être trempés à l'eau. Cette position impose une forme d'échantillon approximativement cylindrique (Figure 91). Le tronçonnage a été effectué dans le but d'observer d'éventuelles macroségrégations dues à l'effet de la gravité, le long d'un plan légèrement incliné par rapport à la verticale afin d'observer une surface plus étendue.

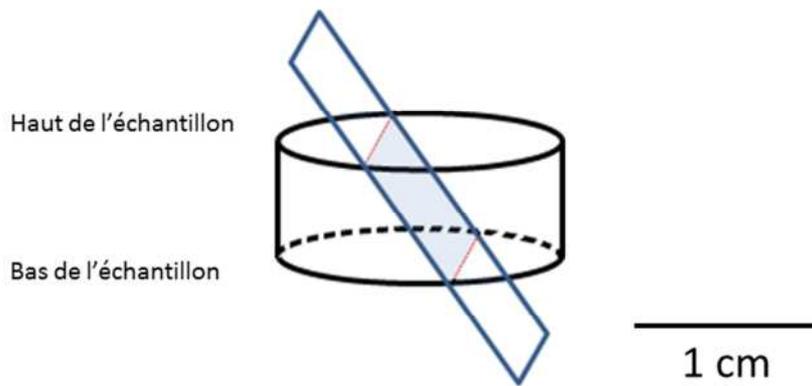


Figure 91 : Plan de coupe des échantillons Ag-Cd-In ayant fait l'objet d'analyses métallographiques

Au cours du recuit, l'état des échantillons évolue en fonction du temps jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique à 450°C, constitué d'un mélange biphasé ζ (hcp) + L homogène. Quatre échantillons de même composition 25 at.% Ag, 40 at.% Cd, 35 at.% In ont été recuits pendant des durées différentes. Pour une phase donnée, des écarts de composition moyenne de l'ordre de 5 at.% sont observés entre les quatre échantillons (Figure 92 et Figure 93). Cependant, aucune corrélation ne peut être faite avec le temps de recuit. Nous avons considéré que l'équilibre thermodynamique était atteint pour l'ensemble des échantillons étudiés.

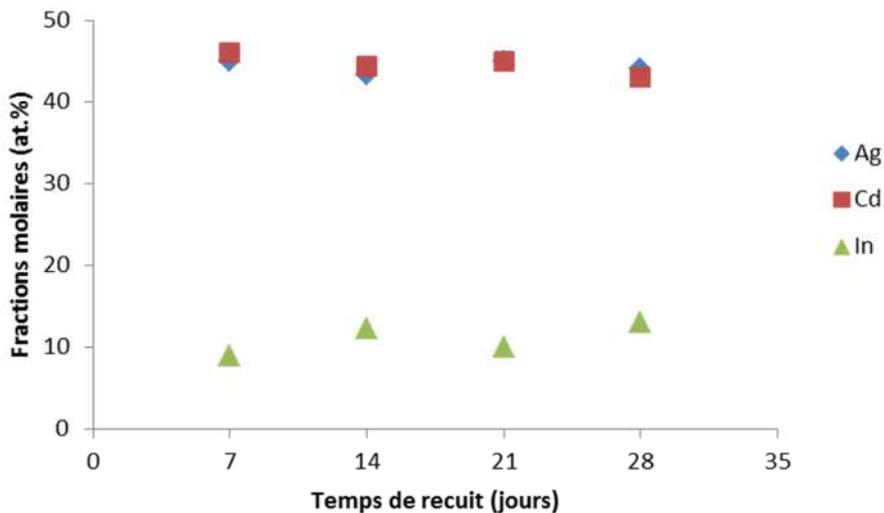


Figure 92 : Composition de la phase ζ (hcp) dans quatre échantillons de même composition moyenne 25 at.% Ag, 40 at.% Cd, 35 at.% In soumis à des temps de recuit différents à 450°C puis trempés

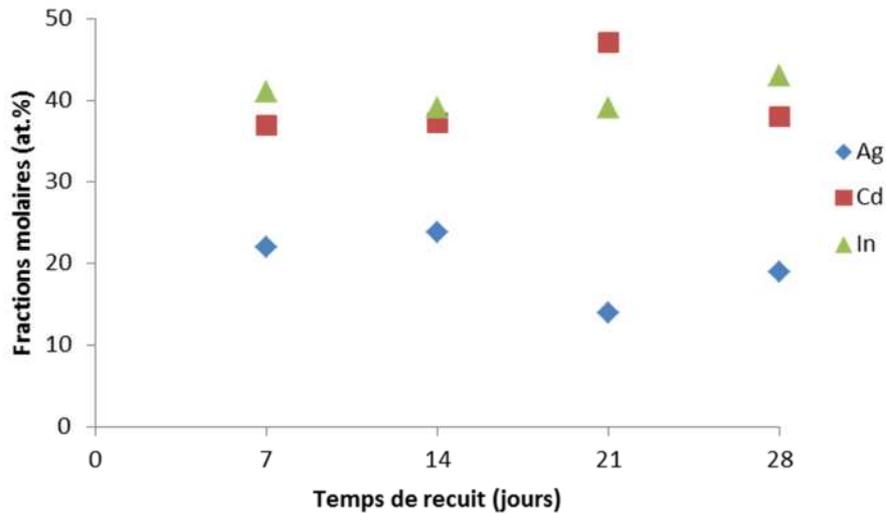


Figure 93 : Composition de la phase L dans quatre échantillons de même composition moyenne 25 at.% Ag, 40 at.% Cd, 35 at.% In soumis à des temps de recuit différents à 450°C puis trempés

Lorsque la phase liquide est très majoritaire, une sédimentation des grains globulaires est observée (Figure 94). La répartition des phases étant inhomogène, la composition moyenne de l'échantillon établie par pesées des éléments purs ne peut pas être confirmée par analyse chimique EDS. En effet, même au grandissement le plus faible, il n'est pas possible d'observer une surface représentative de la composition moyenne.

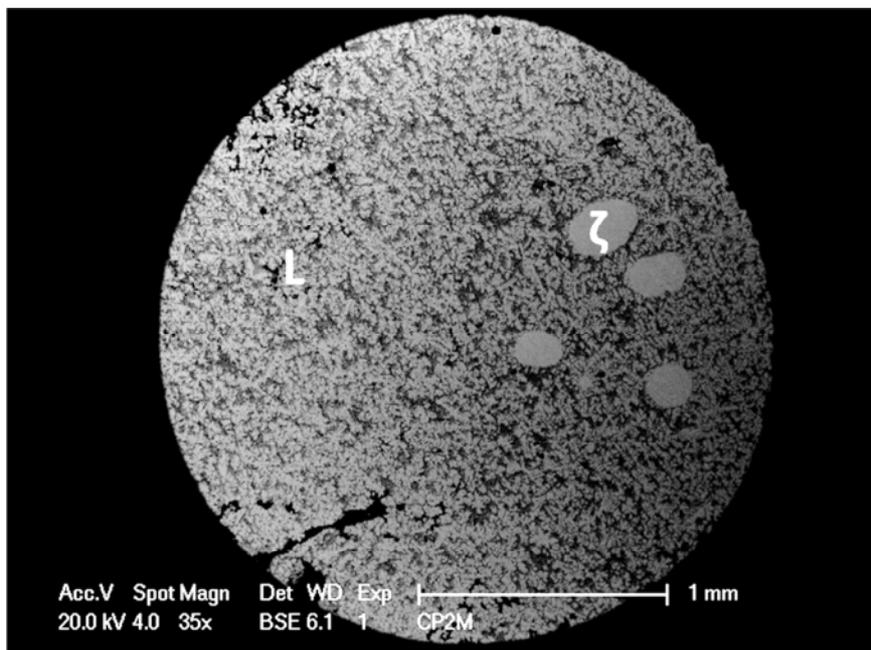


Figure 94 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $x_{Ag} = 25\%$, $x_{Cd} = 40\%$, $x_{In} = 35\%$ recuit 14 jours à 450°C. La partie inférieure de l'échantillon est à droite de l'image. Le champ d'observation, circulaire de 2 mm de diamètre, représente 15% de la surface totale de la coupe

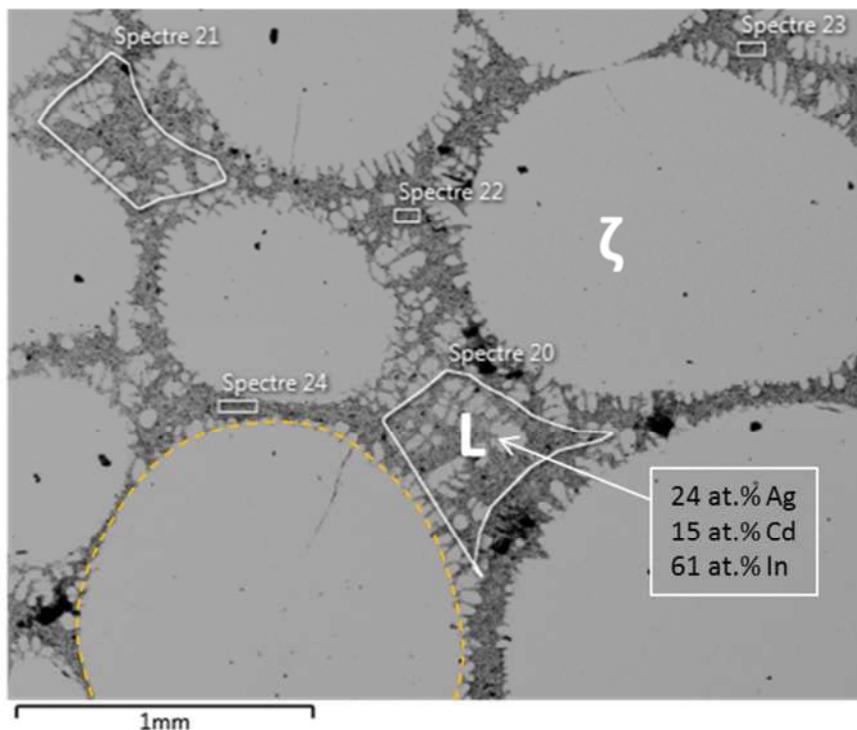


Figure 95 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $x_{Ag} = 47\%$, $x_{Cd} = 24\%$, $x_{In} = 29\%$ recuit 15 jours à 450°C

La composition de la phase solide ζ (hcp) a été mesurée dans des fenêtres intégrant la partie la plus grande possible de chaque grain. Pour un échantillon donné, cette composition est généralement identique à 1 at.% près quel que soit le grain choisi et sa position dans l'échantillon.

La composition de la phase liquide est plus difficile à mesurer. En effet, au cours de la trempe, le liquide se solidifie en un mélange multiphasé contenant notamment la phase ζ (hcp), une phase Cd-In riche en indium et de l'indium pur. Les dimensions caractéristiques de chacune des phases au sein de ce mélange sont de l'ordre de la dizaine de μm . Pour les échantillons où la phase liquide est majoritaire (Figure 94), il est possible de réaliser une analyse chimique sur une fenêtre étendue ($500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$) et d'obtenir la composition moyenne du liquide avec une précision acceptable. En revanche pour les échantillons où la phase solide est majoritaire, il est difficile de sélectionner des fenêtres représentatives de la composition moyenne du liquide. La Figure 95 illustre cette difficulté. Dans cet échantillon, on observe des grains globulaires de la phase ζ solide à l'équilibre avec la phase liquide à 450°C . Lors de la trempe, les bords de ces grains sont le lieu d'une croissance rapide de la phase ζ (hcp) qui déstabilise l'interface solide / liquide. La composition des dendrites fines est très proche de celle au cœur des grains globulaires.

Dans les espacements interdendritiques, le liquide de fin de solidification contient majoritairement de l'indium (de l'ordre de 90 at. %) et moins de 1 at.% d'argent. Il s'avère délicat de déterminer l'étendue surfacique réelle de la phase liquide à la température du recuit. Pour cela, nous avons fait l'hypothèse que la ligne en pointillés (Figure 95) représente l'interface ζ (hcp) / L avant la trempe. Par contre, pour l'échantillon $x_{Ag} = 43\%$, $x_{Cd} = 42\%$, $x_{In} = 15\%$, la fraction de liquide est trop faible pour pouvoir déterminer sa composition. Celle-ci est susceptible d'évoluer fortement lors de la trempe.

Pour chaque échantillon, les mesures EDS effectuées sont rassemblées dans le Tableau 32 et sur la Figure 96. Les compositions moyennes (en noir) visées des échantillons sont alignées avec les compositions mesurées de la phase ζ (hcp) (en bleu) et du liquide (en rouge). Ces mesures permettent de fixer l'orientation des conodes associées aux échantillons étudiés dans le domaine biphasé.

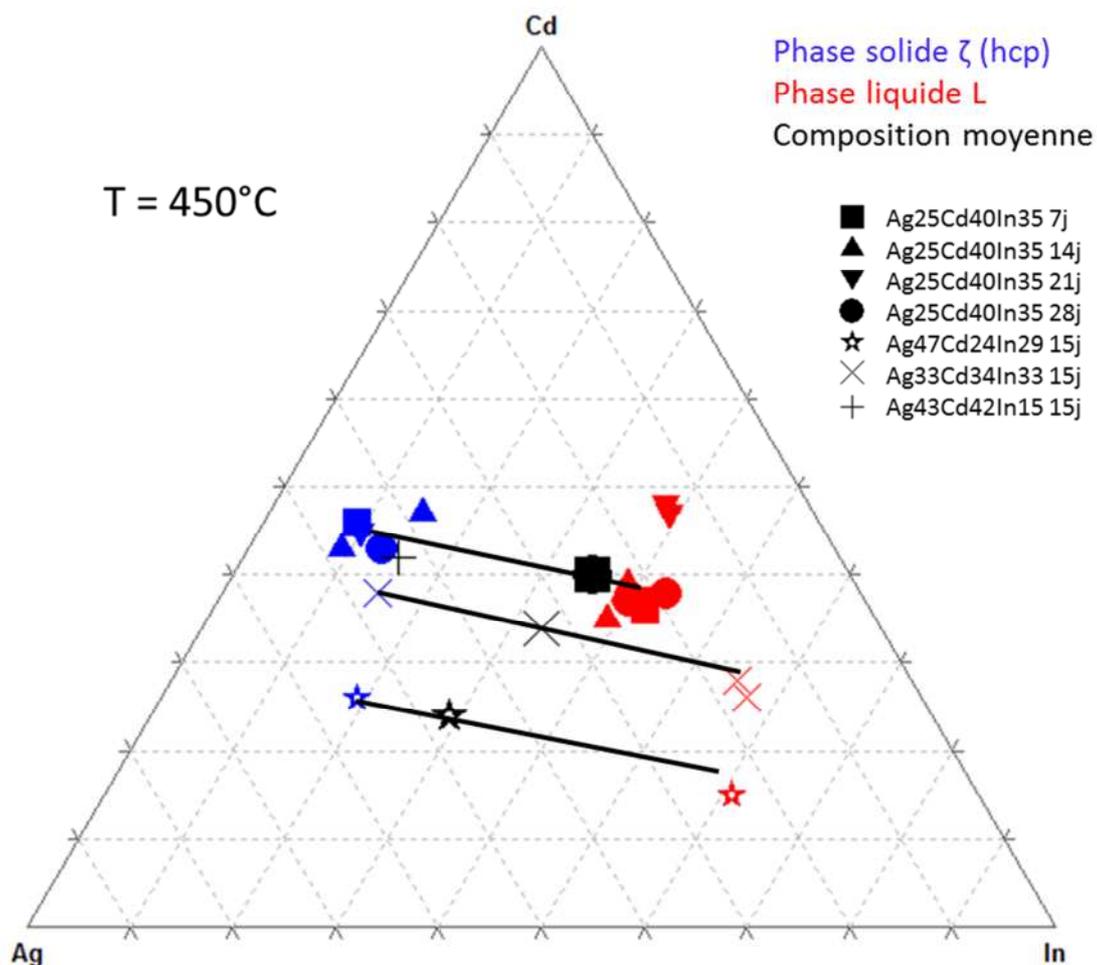


Figure 96 : Conodes expérimentales ζ (hcp) +L dans le système Ag-Cd-In à 450°C

Composition de l'alliage			Durée du recuit (jours)	Mesures de composition de la phase solide hcp ζ			Mesures de composition du liquide		
x _{Ag} (at.%)	x _{Cd} (at.%)	x _{In} (at.%)		x _{Ag} (at.%)	x _{Cd} (at.%)	x _{In} (at.%)	x _{Ag} (at.%)	x _{Cd} (at.%)	x _{In} (at.%)
25	40	35	7	45	46	9	22	36	42
				45	46	9	22	37	41
				45	46	9	22	37	41
				45	46	9	22	37	41
25	40	35	14	48	43	9	22	39	39
				44	43	13	23	38	39
				38	47	15	26	35	39
25	40	35	21	45	45	10	14	47	39
				45	45	10	14	47	39
				45	45	10	14	48	38
25	40	35	28	44	43	13	19	38	43
				44	43	13	23	37	40
				44	43	13	19	38	43
47	24	29	15	55	26	19	24 ¹	15 ¹	61 ¹
33	34	33	15	47	38	15	17	26	57
				47	38	15	17	28	55
				47	38	15	17	28	55
43	42	15	15	45	45	10	Fraction de liquide trop faible ne permettant pas de déterminer sa composition		
				45	46	9			
				45	45	10			

Tableau 32 : Analyses chimiques des phases présentes dans les échantillons Ag-Cd-In recuits à 450°C au cours de ce travail

¹ : Valeurs mesurées en faisant l'hypothèse que la ligne en pointillés (Figure 91) représente l'interface ζ (hcp) / L avant la trempe

La phase ζ (hcp) présente dans l'échantillon à 450°C sous forme de grains globulaires croît sous forme dendritique lors de la trempe à partir de la périphérie des grains ainsi qu'au cœur du liquide trempé. Dans l'échantillon de composition 47 at.% Ag, 24 at.% Cd, 29 at.% In, plusieurs pointés EDS ont été réalisés dans la phase ζ (hcp) pour trois localisations : cœur de globule, cœur de dendrite en périphérie de globule et cœur de dendrite au sein du liquide. Aucune différence quantifiable de composition de la phase ζ (hcp) n'a été mise en évidence malgré la formation de ces grains à des températures différentes. Il est donc probable que la limite en composition des domaines ζ (hcp) / ζ (hcp) + L soit peu dépendante de la température.

La composition mesurée de la phase ζ (hcp) est une donnée plus fiable que la composition du liquide, difficile à mesurer. En conclusion, en utilisant les compositions moyennes des échantillons et des phases solides, il est possible de déterminer l'orientation des conodes mais l'extension du domaine biphasé vers le liquide est plus incertaine.

5.3. Equilibres ζ (hcp) + liquide / liquide en fonction de la température

Les équilibres entre phases solide ζ (hcp) et liquide ont été étudiés par DSC. L'étude thermogravimétrique de (Ball 1991) a montré l'importance d'utiliser des creusets scellés pour éviter la vaporisation du cadmium. L'élaboration de nos échantillons, le traitement thermique d'homogénéisation et les analyses DSC ont été réalisés en ampoules de silice scellées sous argon. Nous n'avons pas observé de métallisation des ampoules ni de perte de masse à l'issue des analyses DSC.

Les mesures préliminaires effectuées sur un échantillon binaire 40 at.% Ag, 60 at.% In font apparaître les transformations attendues selon le diagramme de phases de (Moser 2001) (Figure 17), ainsi qu'une transformation supplémentaire à 144°C correspondant à la transformation eutectique $AgIn_2 + In \rightarrow L$, y compris à une vitesse de chauffage de 0,5°C.min⁻¹. Le fait que cette transformation se produise systématiquement est un signe qu'au cours des cycles de chauffage et de refroidissement, les échantillons n'atteignent pas l'équilibre thermodynamique à température ambiante.

De plus pour certains échantillons ternaires, de faibles effets exothermiques sont visibles au chauffage et disparaissent au fil des cycles thermiques. Il est possible que ces échantillons ne soient pas complètement équilibrés, avec encore des fragments d'éléments purs qui réagissent au chauffage pour former des phases intermétalliques, avec un effet exothermique. La mise en évidence de fragments d'argent pur sur des échantillons de calorimétrie n'ayant pas dépassé 450°C (Benigni 2011) confirme la difficulté d'atteindre l'équilibre. Afin de favoriser l'homogénéisation des échantillons, nous avons augmenté la

température maximale atteinte lors des cycles DSC jusqu'à 600, voire 700 °C suivant les échantillons. Dans ces conditions, nous considérons que lors du franchissement du liquidus à des températures de l'ordre de 400 à 450 °C, les phases solide et liquide sont à l'équilibre. Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'aucun effet thermique n'est observé sur le signal DSC au-dessus de la température de liquidus.

L'objectif de notre étude est la détermination du liquidus. Pour cette raison, le mode opératoire retenu ne permet pas de déterminer avec précision les équilibres en phase solide. Il aurait été préférable pour cela de procéder à des recuits très longs à basse température suivis d'une seule analyse au chauffage. Cette méthodologie avait été adoptée dans l'étude du binaire Ag-In par (Bahari 2008). Les échantillons avaient été refroidis lentement depuis 1150 °C puis maintenus à 150 °C pendant une semaine minimum.

Pour la mesure du liquidus, il est préférable de répéter les cycles thermiques à quatre ou cinq vitesses comprises entre 0,5 et 5 ou 10 °C.min⁻¹ puis de déterminer le liquidus d'équilibre (Figure 98) par extrapolation à vitesse nulle des températures de transition de phases mesurées. L'adoption de cette procédure est indispensable pour ce système dans lequel les températures de liquidus varient fortement avec la vitesse. Comparativement, cette dépendance est beaucoup moins marquée dans le cas de l'indium pur utilisé pour l'étalonnage (Figure 30).

Le mode de dépouillement de la température de liquidus est illustré sur la Figure 97. Au refroidissement, le liquidus correspond au début du premier pic de cristallisation. Au chauffage, elle correspond à une rupture de pente du signal suivi d'un retour en décroissance exponentielle à la ligne de base. Cette rupture de pente au chauffage peut être difficile à repérer lorsqu'elle est peu marquée. L'incertitude de mesure liée à l'appréciation de l'expérimentateur est dans ce cas de l'ordre de 2 à 3 °C.

La valeur d'équilibre du liquidus est encadrée par les bornes inférieure et supérieure que représentent les températures extrapolées respectivement à partir des mesures au refroidissement et au chauffage. Les températures de liquidus mesurées au chauffage sont considérées comme plus représentatives de la thermodynamique du système que celles mesurées au refroidissement. En effet, au refroidissement, le liquide est systématiquement sous-refroidi. La solidification est initiée par un phénomène de germination, qui peut être liée à des paramètres non thermodynamiques comme l'état de surface de l'ampoule contenant l'échantillon.

Pour cette raison, les températures de liquidus reportées dans le Tableau 33 et en annexe dans le Tableau 39 sont déterminées par extrapolation des mesures effectuées au chauffage. La source d'erreur principale est liée au choix de l'expression analytique utilisée dans l'extrapolation. Pour une forme analytique donnée, les écarts-types sur les

coefficients du polynôme, en particulier l'ordonnée à l'origine, sont généralement inférieurs à 1°C. Par comparaison, les différences d'ordonnées à l'origine entre deux formes analytiques (une droite et un polynôme de degré 2 par exemple) peuvent atteindre jusqu'à 3°C. Cette incertitude a été retenue pour toutes nos mesures de liquidus.

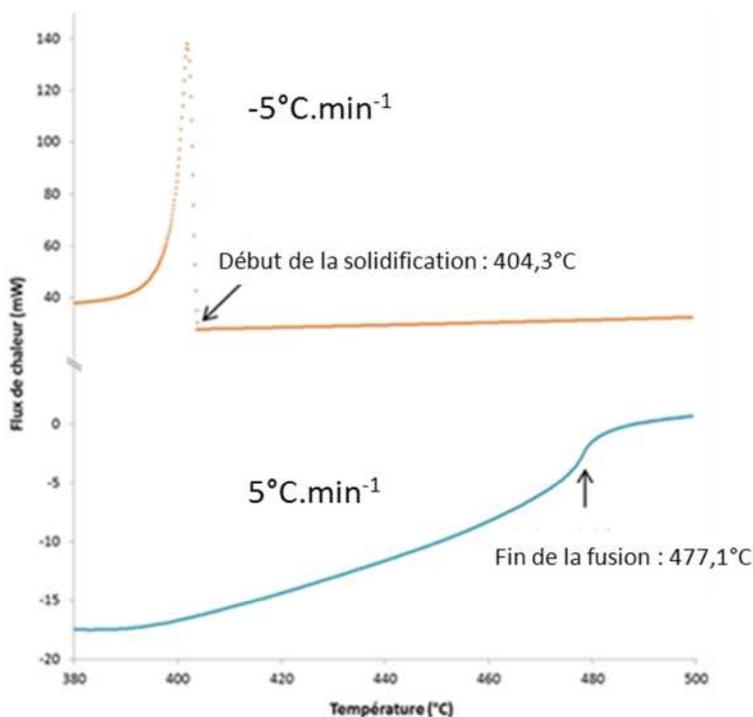


Figure 97 : Thermogrammes DSC d'un échantillon de composition 35 at.% Ag, 5 at.% Cd, 60 at.% In en ampoule de silice scellée au refroidissement et au chauffage à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

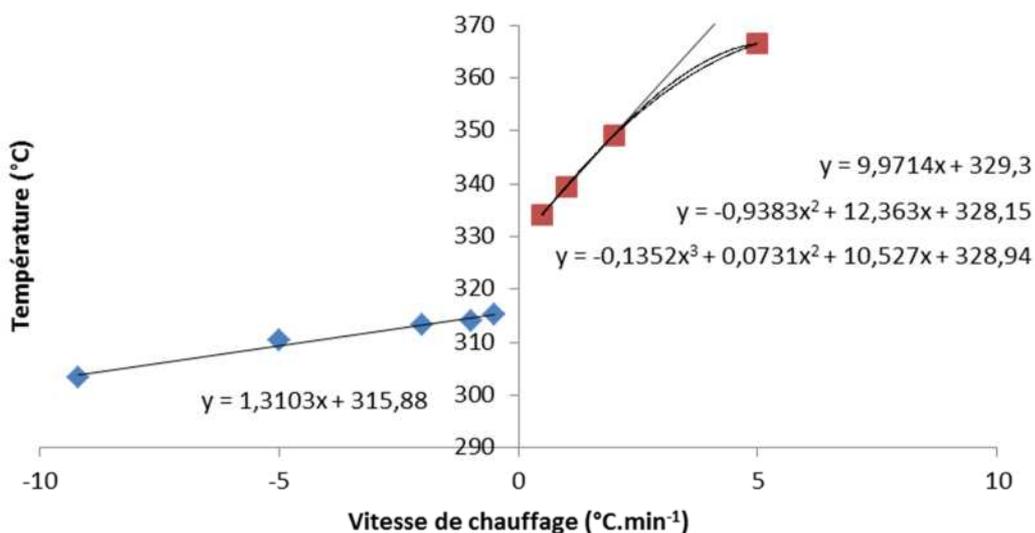


Figure 98 : Températures de liquidus mesurées par DSC aux différentes vitesses de chauffage et de refroidissement pour un échantillon de composition $x_{\text{Ag}} = 7,5 \text{ at.}\%$, $x_{\text{Cd}} = 23,1 \text{ at.}\%$ et $x_{\text{In}} = 69,4 \text{ at.}\%$

Composition de l'échantillon			Excursion maximale en température	Température de liquidus (°C) extrapolée à vitesse de chauffage nulle
x_{Ag} (at.%)	x_{Cd} (at.%)	x_{In} (at.%)		
15	30	55	650°C	400±3
7,5	23,1	69,4	700°C	329±3
40	0	60	530°C	457±3
35	5	60	700°C	443±3
32	8	60	700°C	435±3
28	12	60	700°C	412±3

Tableau 33 : Températures de liquidus des échantillons Ag-Cd-In par DSC corrigées de l'étalonnage et extrapolées à vitesse de chauffage nulle

Les températures de liquidus des échantillons dans la section isoplèthe $x_{In} = 60$ at.% sont comparées aux mesures de Robinson (Figure 108) (Horrocks 1991).

En ce qui concerne l'échantillon binaire $x_{Ag} = 40$ at.% et $x_{In} = 60$ at.%, notre valeur de 457 ± 3 °C est confirmée par les mesures de (Moser 2001) : 455 °C et (Horrocks 1991) : 455,9 °C. La valeur de Robinson : 479 °C et celle de (Bahari 2008) : 446,5 °C sont éloignées de ce groupe de mesures.

Nos liquidus expérimentaux pour $x_{Cd} = 5$ et 8 at.% sont en bon accord avec les valeurs de Robinson pour $x_{Cd} = 3, 6$ et 9 at.%. Dans ce domaine de composition, les températures de liquidus varient peu avec la composition, indiquant une tendance à la démixtion du liquide.

Pour $x_{Cd} = 12\%$, notre mesure est inférieure de 11 °C à celle de Robinson.

Nous avons étudié un seul échantillon dans la section isoplèthe étudiée par Jones (Horrocks 1991), avec $x_{Cd} = 7,5$ at.%. La comparaison (Figure 109) met en évidence un désaccord majeur. La température de transformation de phase la plus élevée reportée par Jones pour un échantillon de même composition, 242 °C, ne correspond à aucun événement thermique observable sur nos thermogrammes. D'après notre étude, la borne inférieure que constitue l'extrapolation de la température de liquidus à vitesse nulle à partir des mesures au refroidissement est de 316 ± 3 °C (Figure 98) et la valeur d'équilibre est de 329 ± 3 °C.

En conclusion, notre étude DSC :

- ❖ précise la nappe de liquidus représentant l'équilibre ζ (hcp) + L \rightarrow L en fonction de la température et de la composition,
- ❖ confirme globalement les mesures de liquidus de Robinson (Horrocks 1991) dans le ternaire,
- ❖ invalide celles de Jones (Horrocks 1991).

5.4. Modélisation et discussion

Une optimisation CALPHAD du système Ag-Cd-In a été proposée par (Fischer 2015). La modélisation est basée sur la combinaison des trois binaires constitutifs, avec addition de paramètres ternaires pour les solutions.

Les modélisations des diagrammes binaires Ag-Cd, Ag-In et Cd-In sont issues de différents travaux que nous nous proposons de décrire très succinctement ci-après. Les modifications effectuées pour le compte de ce travail de thèse avaient pour vocation essentielle de réactualiser des modélisations déjà disponibles dans la littérature, mais avec une mise à jour des énergies des lattices stabilisées à partir desquelles les énergies libres de Gibbs des phases solutions sont construites.

Un modèle de substitution a été utilisé pour les solutions solides et pour la phase liquide. Les paramètres d'interaction binaires et ternaires sont décrits par un polynôme de Redlich-Kister-Muggianu (Redlich 1948, Muggianu 1975) et sont optimisés par le programme de (Lukas 1977).

L'expression de l'enthalpie libre d'une phase ϕ est donnée par :

$$G^\phi = G^{\phi,ref} + G^{\phi,id} + G^{\phi,exbin} + G^{\phi,exter} \quad (5.2)$$

$$G^{\phi,ref} = x_{Ag} {}^0G_{Ag}^\phi + x_{Cd} {}^0G_{Cd}^\phi + x_{In} {}^0G_{In}^\phi \quad (5.3)$$

$$G^{\phi,id} = RT(x_{Ag} \ln x_{Ag} + x_{Cd} \ln x_{Cd} + x_{In} \ln x_{In}) \quad (5.4)$$

$$G^{\phi,exbin} = x_{Ag} x_{Cd} \sum_v {}^vL_{Ag,Cd}^\phi (x_{Ag} - x_{Cd})^v + x_{Ag} x_{In} \sum_v {}^vL_{Ag,In}^\phi (x_{Ag} - x_{In})^v + x_{Cd} x_{In} \sum_v {}^vL_{Cd,In}^\phi (x_{Cd} - x_{In})^v \quad (5.5)$$

$$G^{\phi,exter} = x_{Ag} x_{Cd} x_{In} \left(x_{Ag} {}^{Ag}L_{Ag,Cd,In}^\phi + x_{Cd} {}^{Cd}L_{Ag,Cd,In}^\phi + x_{In} {}^{In}L_{Ag,Cd,In}^\phi \right) \quad (5.6)$$

où ${}^0G_i^\phi$ est l'enthalpie libre de l'élément pur i dans le même état que la phase considérée. $G^{\phi,exbin}$ et $G^{\phi,exter}$ sont les enthalpies libres binaires et ternaires d'excès. Les paramètres d'interaction binaires peuvent avoir une dépendance linéaire en température.

Système binaire Ag-In

L'optimisation Calphad qui a été retenue pour le système Ag-In (Figure 99) est basée sur celle figurant dans le Landolt-Börnstein (SGTE 2005). Elle est issue d'un travail réalisé par (Chevalier 2001). Les phases à l'équilibre sont :

- ❖ la phase liquide,
- ❖ la solution terminale en Ag dénommée α de structure FCC_A1 avec une solubilité limitée en indium,
- ❖ la solution terminale en In de structure quadratique (A6) avec une solubilité négligeable en argent,
- ❖ deux solutions intermédiaires, une dénommée B de structure BCC_A2 stable à haute température mais avec un faible intervalle de stabilité tant en terme de composition qu'en terme de température et une phase de structure HCP_A3 compacte dénommée ζ avec un large domaine d'existence
- ❖ trois composés intermétalliques, AgIn_2 (structure C16), Ag_2In (D8_3) et Ag_3In (L1_2), les deux derniers composés admettant un domaine de non-stœchiométrie étroit mais étant considérés comme stœchiométriques dans la modélisation.

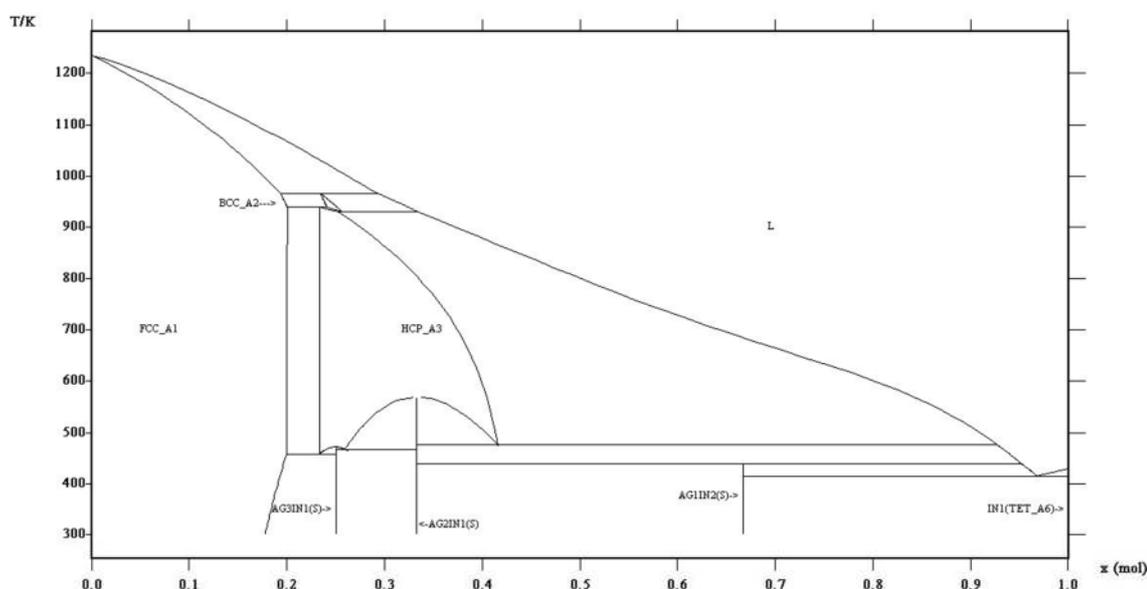


Figure 99 : Modélisation du diagramme de phase binaire Ag-In (Fischer 2015)

Dans le cadre de cette thèse, des modifications ont été apportées par (Fischer 2015). La modélisation initiale avait été conduite en choisissant, pour In (FCC_A1), le

« lattice-stability » préconisé par (Dinsdale 1991). Elle a été reportée dans le Landolt-Börnstein (SGTE 2005) en actualisant ce « lattice-stability », se conformant ainsi à (Dinsdale 1999), mais en conservant l'ensemble des paramètres de l'énergie de Gibbs des phases du système. L'optimisation de l'ensemble de ces paramètres a donc été reprise de façon cohérente.

Système binaire Cd-In

L'optimisation Calphad qui a été retenue pour le système Cd-In (Figure 100) est basée sur celle figurant dans la publication de (Dutkiewicz 1992). Les phases à l'équilibre sont :

- ❖ la phase liquide,
- ❖ la solution terminale en Cd dénommée η de structure hexagonale compacte,
- ❖ la solution terminale en In de structure quadratique (TET_A6),
- ❖ la solution intermédiaire de structure FCC_A1 dans le domaine riche en In,
- ❖ le composé intermétallique Cd_3In (structure D82), admettant un domaine de non-stœchiométrie étroit mais étant considéré comme stœchiométrique dans la modélisation.

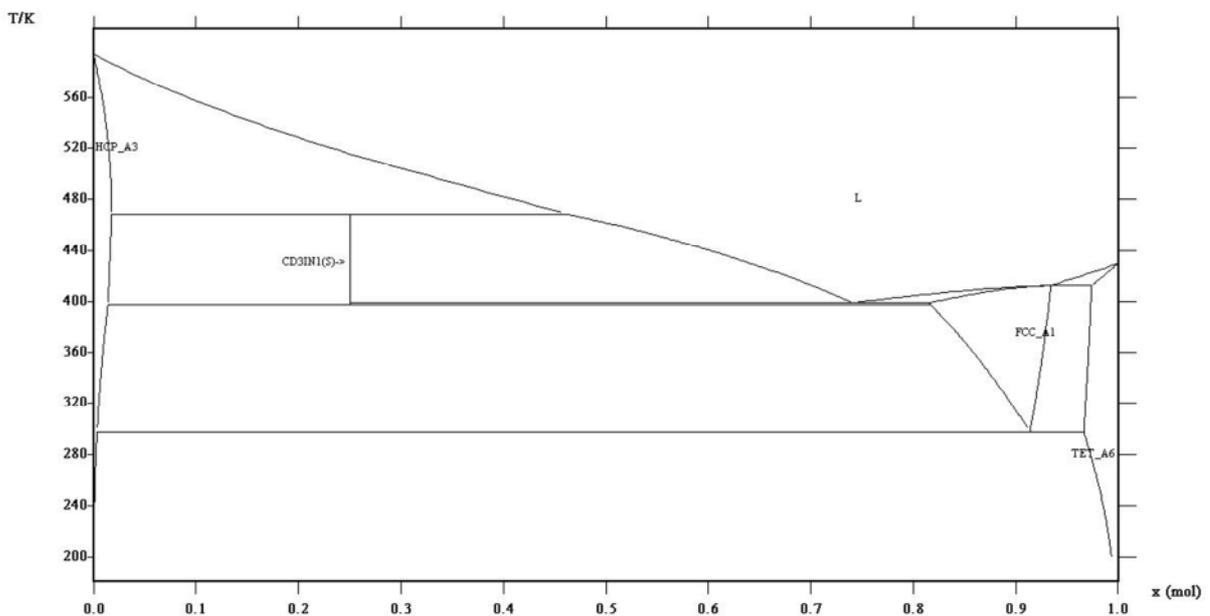


Figure 100 : Modélisation du diagramme de phase binaire Cd-In (Fischer 2015)

Dans le cadre de cette thèse, des modifications ont été apportées par (Fischer 2015) à la modélisation de (Dutkiewicz 1992). Le travail initial avait été conduit en choisissant notamment, pour In (FCC_A1), le lattice-stability préconisé par (Dinsdale 1991). L'optimisation des paramètres des énergies du système a été reprise en se conformant à (Dinsdale 1999) quant au choix du lattice stability pour In (FCC_A1). Seuls les paramètres d'interactions des phases FCC_A1 et TET_A6 ont été réoptimisés par rapport au travail de (Dutkiewicz 1992) et les énergies des autres phases ont été conservées. Il est à noter que la nouvelle modélisation, pour ce qui de la topologie du diagramme de phase, est un peu dégradée par rapport à celle figurant dans la publication de (Dutkiewicz 1992), notamment dans le domaine de composition riche en In pour la description du domaine biphasé (TET_A6+ FCC_A1).

Système binaire Ag-Cd

L'optimisation Calphad qui a été retenue (Figure 101) est basée sur celle figurant dans le Landolt-Börnstein (SGTE 2005) et issue d'un travail réalisé par (Chevalier 2001). Les phases à l'équilibre sont :

- ❖ la phase liquide,
- ❖ la solution terminale en Ag dénommée α de structure FCC_A1,
- ❖ la solution terminale en Cd de structure hexagonale compacte (HCP_A3) dénommée η ,
- ❖ les solutions intermédiaires de structure cubique (BCC_A2) respectivement dénommées β , stable à haute température de structure hexagonale compacte (HCP_A3), ζ , stable à température intermédiaire dans la zone de composition autour de 50 % et de structure hexagonale compacte (HCP_A3) et ϵ , dans le domaine de composition autour de 67-80% Cd,
- ❖ les composés intermétalliques AgCd et Ag₂Cd₃ de structure D82 et B2 respectivement, modélisés comme étant stœchiométriques.

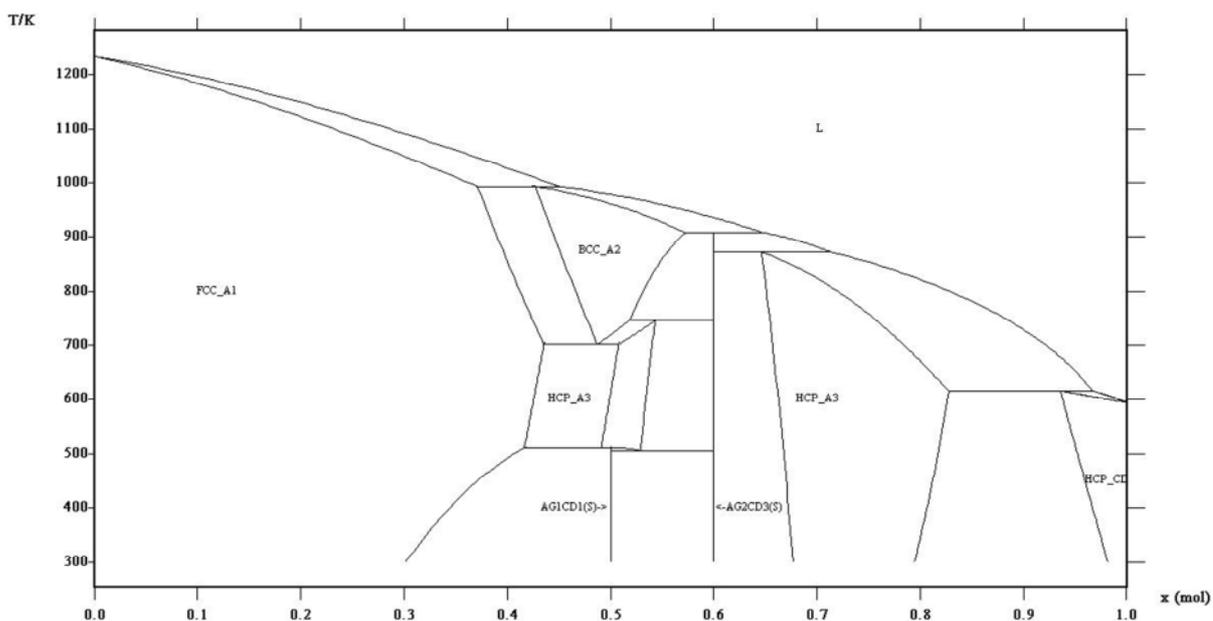


Figure 101 : Modélisation du diagramme de phase binaire Ag-Cd (Fischer 2015)

Pour cette thèse, des modifications ont été apportées par (Fischer 2015) à ce travail initial de modélisation. Les travaux de (Snyder 1967) ont montré que dans le ternaire Ag-Cd-In, la phase HCP_A3 forme une solution solide continue entre la phase HCP_A3 du binaire Ag-Cd et la phase HCP_A3 du binaire Ag-In. Or la phase ζ du binaire Ag-Cd avait été décrite initialement comme une phase de structure bcc_A2, ne permettant pas de décrire l'extension dans le ternaire. La nouvelle modélisation considérant la phase ζ comme une phase HCP_A3 rend possible cette extension.

Système ternaire Ag-Cd-In

L'approche retenue pour l'optimisation ternaire consiste à tenter de rendre compte au mieux des mesures expérimentales de la littérature et de cette étude au moyen d'un nombre le plus limité possible de paramètres d'interaction ternaires.

Enthalpie de mélange de la phase liquide

Pour la phase liquide, les paramètres d'interaction ternaires d'excès ont été évalués sur la base des mesures calorimétriques d'enthalpies de mélange, puis fixés. Les enthalpies intégrales et partielles de mélange calculées à 450°C reproduisent très bien les valeurs mesurées. Les mesures sont donc au minimum auto-cohérentes.

Dans les sections isoplèthes explorées par chutes de cadmium avec x_{Ag}/x_{In} constant (Figure 102), les courbes modélisées d'enthalpies intégrales et partielles de mélange sont en bon accord avec les points expérimentaux.

Dans les sections isoplèthes explorées par chutes d'argent avec x_{Cd}/x_{In} constant (Figure 103), les courbes d'enthalpie partielle de mélange dans le liquide issues de la modélisation sont en accord avec les mesures expérimentales de $x_{Ag} = 0$ jusqu'à la solubilité de l'argent dans le liquide. Par exemple, dans la section $x_{Cd}/x_{In} = 1$ (Figure 103b), la courbe modélisée s'éloigne des points expérimentaux à partir de $x_{Ag} = 12$ at.%, ce qui est en bon accord avec la valeur de solubilité déterminée à partir de ces mêmes points expérimentaux. Un accord correct est aussi observé dans les deux autres sections isoplèthes.

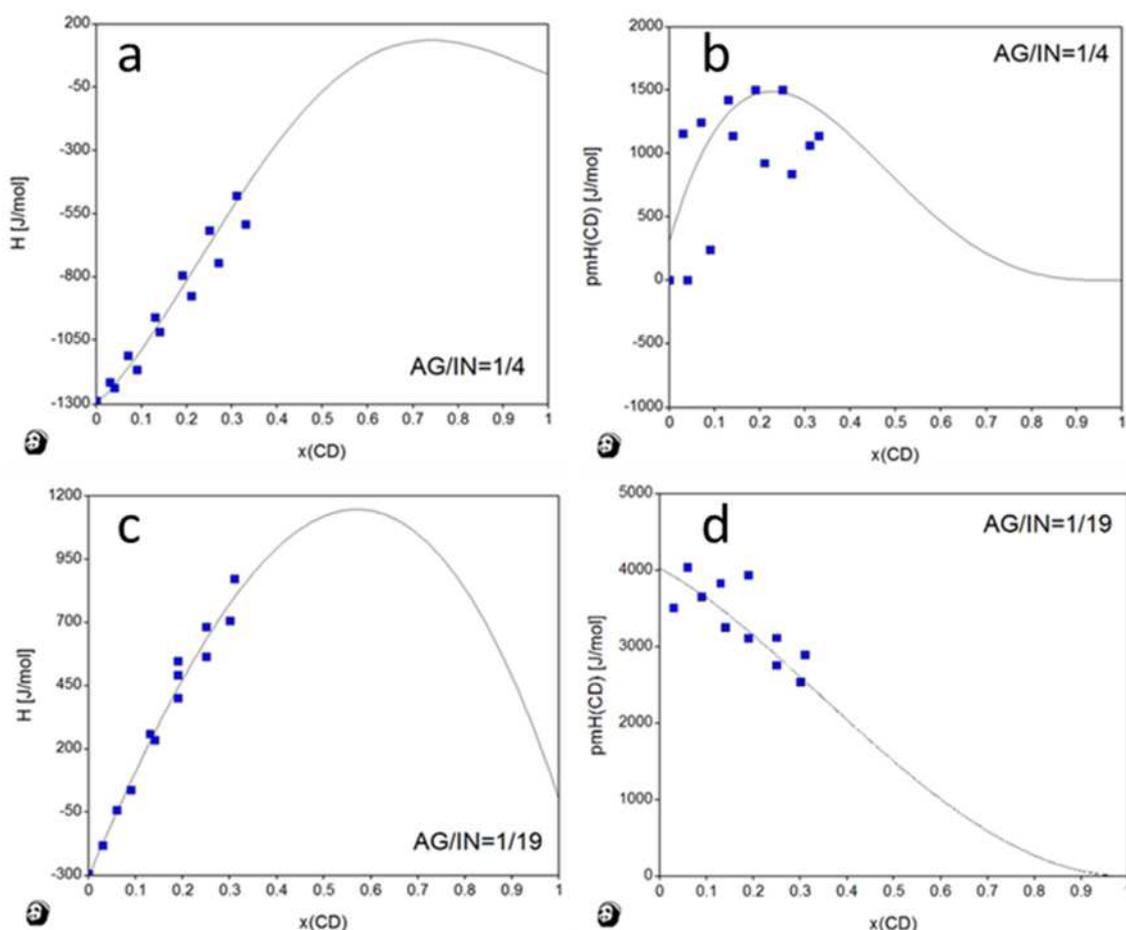


Figure 102 : Enthalpies intégrales et partielles de mélange du cadmium dans le liquide Ag-Cd-In à 450°C modélisées par E. Fischer à partir des points expérimentaux de (Benigni 2011) dans les sections $x_{Ag}/x_{In} = 1/4$ et $1/19$

A 450°C, l'enthalpie binaire de mélange est faiblement exothermique dans le système Ag-In (Moser 2001) et faiblement endothermique dans le système Cd-In

(Dutkiewicz 1992). Une ligne d'enthalpie de mélange nulle est donc attendue dans le ternaire et des valeurs faibles du terme de mélange ne sont pas surprenantes. De plus, dans la section isoplèthe $x_{In} = 60$ at.%, le liquidus modélisé est plat autour de $x_{Cd} = 10$ at.%. Ces éléments indiquent une tendance à la démixtion dans la phase liquide. Cette tendance n'est pas incompatible avec les observations métallographiques, qui ont montré une plus grande variabilité des mesures de composition du liquide en fonction de l'emplacement et de la taille de la fenêtre d'analyse comparativement aux mesures de composition effectuées dans la phase ζ .

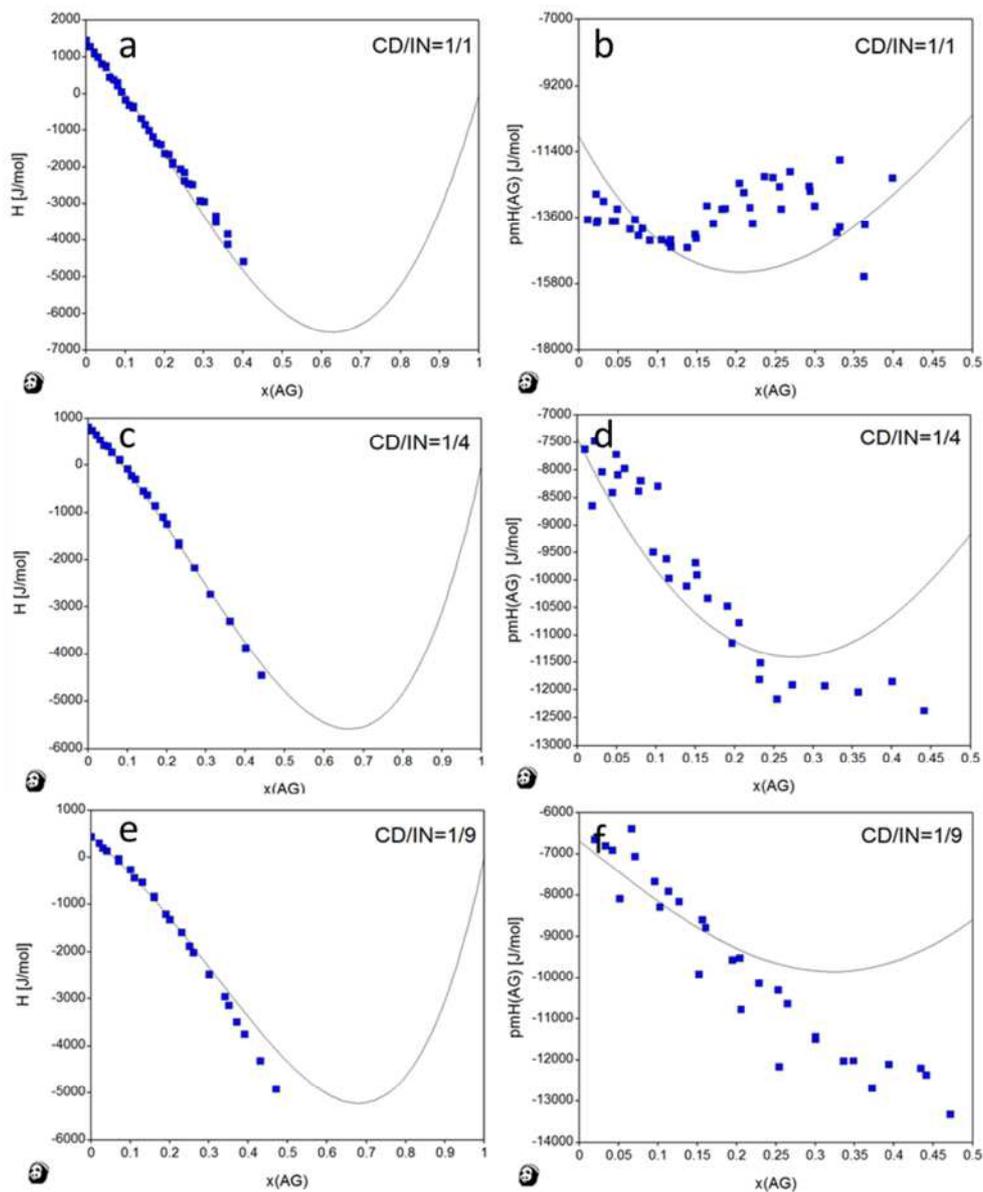


Figure 103 : Enthalpies intégrales et partielles de mélange dans le liquide Ag-Cd-In à 450°C modélisées par E. Fischer à partir des points expérimentaux de (Benigni 2011) dans les sections $x_{\text{Cd}}/x_{\text{In}} = 1, 1/4$ et $1/9$

Sections isothermes du diagramme de phases

La section isotherme calculée à 450°C en ajoutant les paramètres enthalpiques d'excès uniquement dans la phase liquide (Figure 104) ne permet pas de reproduire la ligne d'équilibre séparant les domaines liquide et ζ (hcp) + liquide établie dans notre étude. De plus, la forme de la ligne d'équilibre séparant les domaines α (fcc) et $\alpha + \zeta$ (hcp) ne suit pas celle établie par (Snyder 1967) à 315°C. Pour corriger cet écart, il est donc nécessaire (Figure 105) d'introduire un paramètre enthalpique ternaire d'excès dans la description de la phase α (fcc).

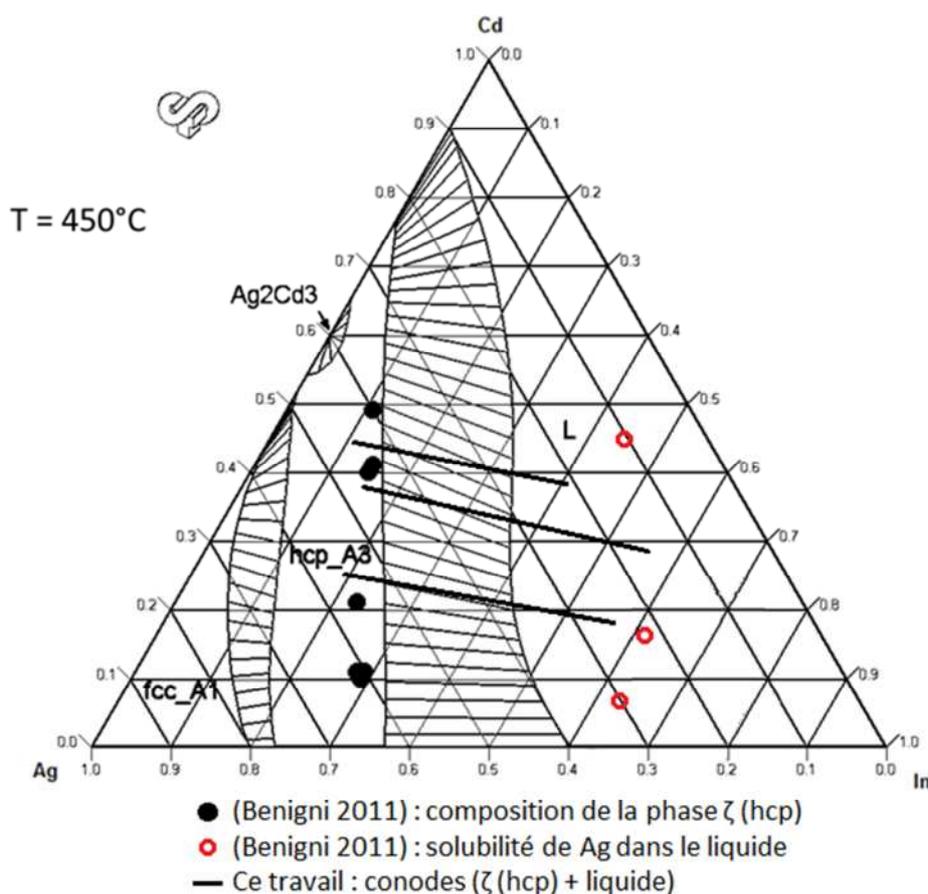


Figure 104 : Section isotherme calculée à 450°C avec des paramètres ternaires d'excès dans la phase liquide optimisés par rapport aux mesures issues de cette étude et de celle de (Benigni 2011)

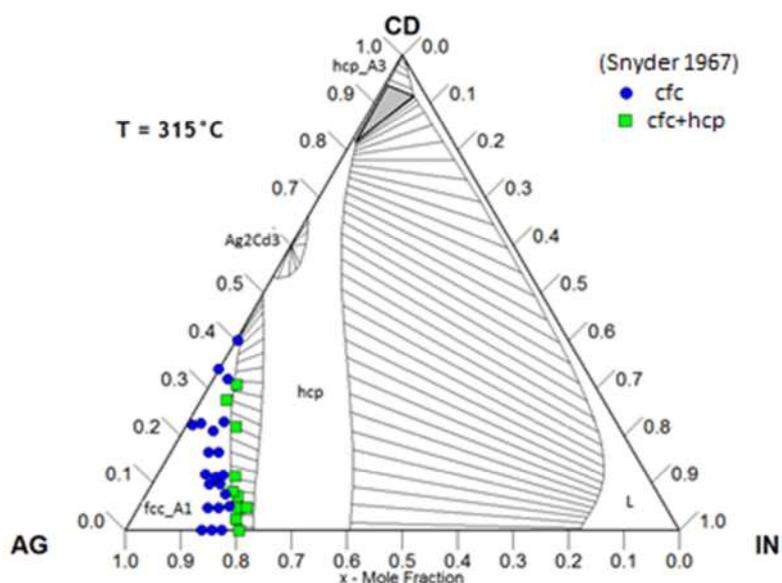


Figure 105 : Section isotherme à 315°C du diagramme ternaire Ag-Cd-In modélisé par E. Fischer. Les phases présentes sont α (cfc), ζ (hcp), une solution solide hexagonale basée sur le cadmium pur notée hcp_A3, le composé défini Ag_2Cd_3 et le liquide.

L'extension du domaine liquide (Figure 104) est trop importante par rapport aux solubilités expérimentales. Des paramètres entropiques d'excès ont donc été ajoutés dans la phase liquide pour restreindre sa stabilité. La section isotherme à 450°C du diagramme ternaire ainsi modélisée est comparée aux données expérimentales sur la Figure 106.

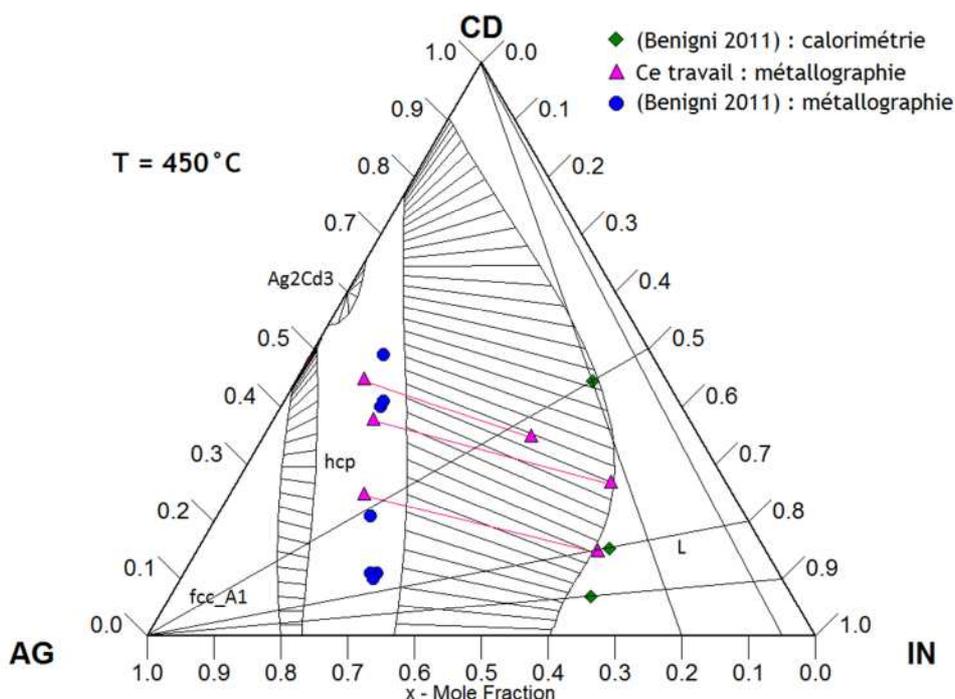


Figure 106 : Section isotherme à 450°C du diagramme ternaire Ag-Cd-In modélisé par E. Fischer

La modélisation représente correctement la ligne d'équilibre entre les domaines ($\zeta + L$) et L à 450°C (Figure 106) telle qu'établie de manière conjointe par calorimétrie (Benigni 2011) et par métallographie. De plus, les compositions ternaires étudiées par DSC ont toutes des températures de liquidus inférieures à 450°C. Ces compositions sont toutes situées dans le domaine liquide sur la section isotherme modélisée.

Sans introduire de paramètre d'excès ternaire dans la solution solide ζ (hcp), on constate que le domaine de stabilité modélisé de la phase ζ (hcp) est plus étendu que ne l'indiquent les mesures de composition par MEB/EDS de la phase ζ (hcp) en équilibre avec le liquide.

Sections isoplèthes du diagramme de phases

Avec le jeu de paramètres ternaires d'excès ajusté pour les phases liquide et α (cfc), la modélisation est comparée avec les mesures d'analyse thermique pour différentes sections isoplèthes.

Dans la section $x_{Cd}/x_{In} = 0,345$, à la composition de l'alliage absorbant du crayon de contrôle : 80,9 at.% Ag, 14,2 at.% In, 4,9 at.% Cd :

- ❖ la température de liquidus calculée est de 816°C (Figure 107), ce qui est en accord correct avec les mesures expérimentales de (Horrocks 1991) : 825,5°C, (Bowsher 1986) : 827°C et (Steinbrück 2010) : 831°C. Sans ajout de paramètres ternaires d'excès, cette même température serait calculée à 802°C.

- ❖ la température de solidus calculée est de 734°C. La mesure correspondante de (Steinbrück 2010) est de 743°C.

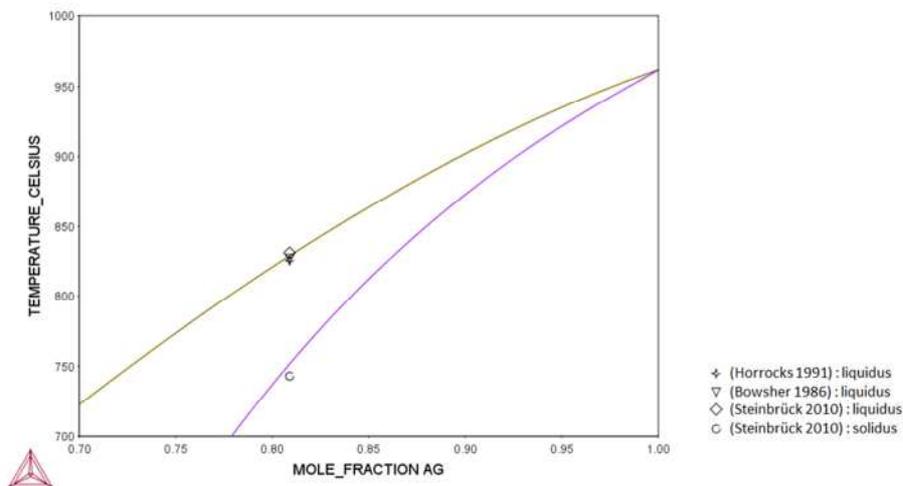


Figure 107 : Section isoplèthe $x_{Cd}/x_{In} = 0,345$ du diagramme ternaire Ag-Cd-In modélisé par E. Fischer

La section isoplèthe $x_{In} = 60$ at.% étudiée à la fois par Robinson (Horrocks 1991) et lors de ce travail est tracée sur la Figure 108. Le liquidus décroît avec l'ajout de cadmium. La pente du liquidus modélisé est faible entre 5 et 20 at.% Cd. Cette allure est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons ternaires jusqu'à $x_{Cd} = 10$ at.%. Cependant, aux plus hautes concentrations en cadmium, la modélisation s'écarte des résultats expérimentaux. A 12 at.% Cd, la mesure de Robinson (423°C) et de notre étude (412°C) sont toutes deux inférieures à la température de liquidus calculée.

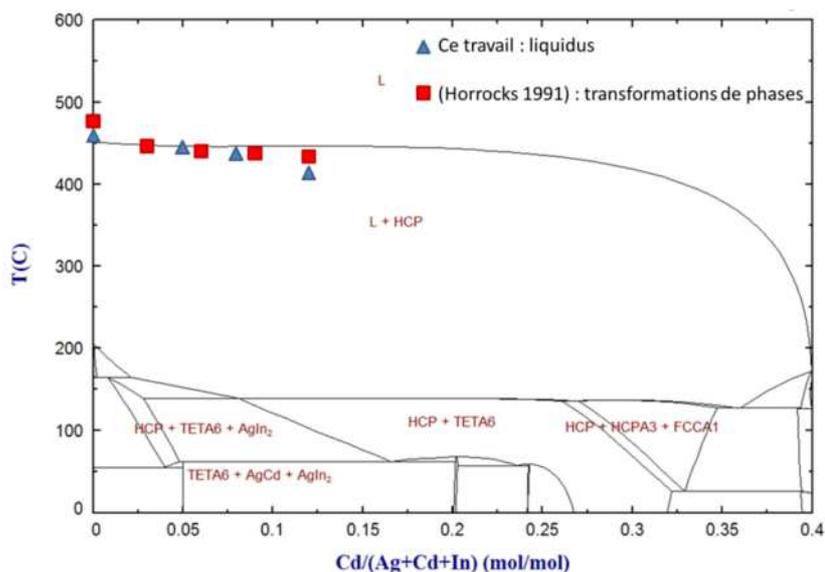


Figure 108 : Section isoplèthe $x_{In} = 60$ at.% du diagramme ternaire Ag-Cd-In modélisé par E. Fischer

Dans la section $x_{Cd}/x_{In} = 1/3$ (Figure 109), les transformations de phases observées par Jones (Horrocks 1991) autour de 140°C sont reproduites par la modélisation. Au niveau du liquidus, notre mesure pour $x_{Ag} = 7,5$ at.% est en désaccord avec celles de Jones. Bien que le liquidus de Jones ait été retenu en tant que paramètre d'optimisation, la modélisation ne permet pas de le reproduire de manière satisfaisante. Dans cette section isoplèthe, pour $x_{Ag} = 7,5$ at.%, la valeur du liquidus modélisé est de 378°C, ce qui est nettement supérieur aux mesures expérimentales, mais néanmoins plus proche de notre mesure (328±3°C) que de celle de Jones (244°C).

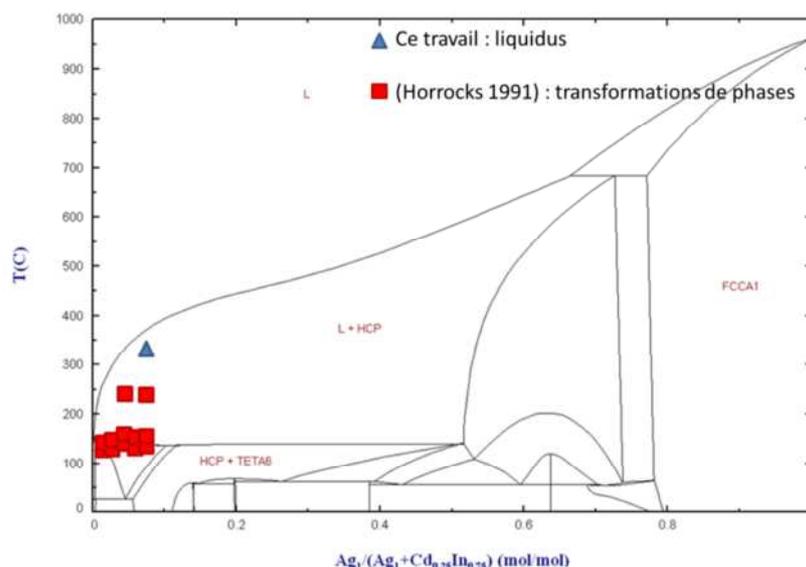


Figure 109 : Section isoplèthe $x_{Cd}/x_{In} = 1/3$ du diagramme ternaire Ag-Cd-In modélisé par E. Fischer

En conclusion, au niveau des données diagrammatiques, le jeu de données expérimentales établies dans un domaine de température variant entre 315 et 830°C et établissant les lignes d'équilibres entre les phases α (cfc), ζ (hcp) et le liquide est globalement cohérent. En particulier, nos mesures de la ligne d'équilibre ζ (hcp) + L / L à 450°C par calorimétrie et étude métallographique sont validées par la modélisation. Nos mesures par DSC, en accord avec Robinson et en désaccord avec Jones, sont également validées par l'optimisation CALPHAD du système.

5.5. Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, le système Ag-Cd-In a été étudié par plusieurs techniques expérimentales complémentaires. Nous nous sommes focalisés sur le liquide, qui est la phase la plus importante pour la problématique des accidents graves de réacteurs à eau sous pression.

Les nouveaux résultats expérimentaux sur ce système sont :

- ❖ les mesures d'enthalpies de mélange dans le liquide à 450°C réalisées par notre équipe (Benigni 2011) le long de cinq sections isoplèthes,
- ❖ une étude métallographique définissant l'extension en composition du domaine liquide et du biphasé adjacent à 450°C,
- ❖ les mesures de températures de liquidus par DSC pour des échantillons riches en indium

Parallèlement à ces résultats expérimentaux, une optimisation CALPHAD a été proposée par E. Fischer. Il s'agit de la première optimisation du diagramme Ag-Cd-In présentée avec une cohérence entre les expériences et la modélisation, en particulier pour le domaine liquide.

La modélisation actuelle du système ternaire Ag-Cd-In est dépendante des modèles choisis pour les sous-systèmes binaires, en particulier pour la description de la phase ζ (hcp) dont le domaine d'homogénéité ternaire est vaste. Deux phases hcp distinctes sont présentes dans la description du binaire Ag-Cd, donc par extension également dans l'optimisation du système ternaire Ag-Cd-In. Cependant, il est possible que les domaines d'homogénéité ternaires de ces deux phases soient confondus.

Afin d'approfondir la connaissance du système Ag-Cd-In, des manipulations complémentaires peuvent être proposées en fonction des domaines de composition et de température d'intérêt :

- ❖ des mesures d'activité du cadmium dans le liquide peuvent être réalisées par effusion de Knudsen afin de valider le terme entropique du liquide,
- ❖ des mesures calorimétriques supplémentaires peuvent également être envisagées afin d'affiner la description thermodynamique des phases ζ et L et la limite des domaines de phases ζ , ($\zeta + L$) et L.
- ❖ l'étude d'une section isoplèthe supplémentaire qui serait alignée avec une conode ($\zeta + L$) pourrait mettre en évidence de manière plus nette la solubilité de l'argent dans le liquide
- ❖ des mesures d'enthalpies de mélange dans la solution solide ζ à 450°C pourraient être réalisées par le biais d'expériences intégrales.

Conclusion

Le contexte de cette thèse était l'étude des accidents graves dans les réacteurs à eau sous pression, qui constituent la totalité des réacteurs de puissance du parc électronucléaire français, et plus particulièrement l'étude de la dégradation des crayons absorbants au cours d'une séquence accidentelle. Durant une telle séquence, l'alliage absorbant en Ag-In-Cd est susceptible de fondre, d'interagir avec le gainage du crayon en zircaloy, de se vaporiser partiellement et/ou de se relocaliser au fond de la cuve du réacteur. Les gaz produits riches en Ag, Cd et In sont susceptibles d'interagir avec les produits de fission (notamment l'iode) et de modifier leur forme chimique et leur devenir dans le circuit primaire et dans l'enceinte de confinement du réacteur.

L'objectif de cette thèse était d'apporter une contribution à l'étude expérimentale des diagrammes de phases Ag-Zr et Ag-Cd-In à haute température avec une attention particulière aux équilibres impliquant la phase liquide.

Concernant le premier système, s'il a beaucoup été étudié expérimentalement par le passé, l'analyse de la bibliographie a montré que ces études ne permettaient pas de lever l'incertitude notamment sur la nature des transformations des composés AgZr et AgZr_2 et sur la forme du liquidus dans la partie riche en zirconium. Comme de nombreux systèmes à base zirconium, le diagramme de phase Ag-Zr s'est avéré délicat à étudier en raison des difficultés inhérentes à la manipulation de cet élément à haute température, à savoir son affinité avec l'oxygène et son interaction avec la plupart des creusets classiquement utilisés. Pour s'affranchir de ces difficultés, les élaborations des échantillons ont été effectuées par fusion à arc avec un protocole dédié permettant de minimiser les contaminations, qui ont été quantifiées et se sont avérées faibles. Pour les analyses thermiques, différents creusets ont été testés et nous avons montré que parmi le tungstène, le nitrure de bore, l'alumine et l'yttrine, ce dernier était le meilleur candidat pour minimiser l'interaction avec le liquide même s'il n'était pas possible de complètement l'éviter. **D'autres choix de matériaux pourraient être considérés dans l'avenir comme le carbure de tantale notamment pour la partie la plus riche en zirconium.** L'étude combinant les observations microstructurales et l'analyse thermique différentielle nous a permis de conforter l'ensemble des lignes d'équilibre qui faisaient l'objet d'un consensus, à savoir la température de palier eutectique et le liquidus dans la partie $x_{\text{Zr}} < 50$ at.%, et d'établir les natures péritectique de la décomposition de AgZr_2 et congruente de AgZr ainsi que la présence d'une transformation eutectique entre AgZr et AgZr_2 . Un diagramme de phase Ag-Zr est proposé sur la base des résultats obtenus. **Le liquidus dans la partie riche en Zr reste à étudier.** En parallèle, des mesures de calorimétrie de dissolution en bain d'aluminium à 723°C ont été réalisées dans le but de

déterminer l'enthalpie de formation des composés AgZr et AgZr₂. Les mesures d'enthalpies partielles à dilution infinie des éléments purs Ag et Zr sont en accord semi-quantitatifs avec les données de la littérature. **Pour l'argent, des mesures supplémentaires à forte dilution à 900°C seraient nécessaires pour confirmer ou infirmer la possible dépendance en température de l'enthalpie à dilution infinie.** Pour le zirconium, nos mesures ont mis en évidence la difficulté à le dissoudre dans l'aluminium liquide, notamment à cause de la formation probable d'une couche de Al₃Zr à l'interface entre l'échantillon solide et le bain, couche qui pourrait bloquer ou ralentir considérablement le processus de dissolution. Nous avons développé un modèle cinétique pour la dissolution du zirconium dans l'aluminium liquide. Ce modèle nous a permis non seulement d'interpréter nos expériences mais également de faire une analyse critique des données obtenues antérieurement par d'autres équipes. Il permet également de faire des recommandations en termes de conditions expérimentales afin d'accélérer le processus. Des expériences préliminaires à 900°C ont été conduites et donnent des résultats prometteurs. **Elles demandent à être complétées notamment pour pouvoir établir de manière formelle la forte dépendance en température de l'enthalpie partielle à dilution infinie du zirconium dans l'aluminium liquide.** Compte-tenu de cette difficulté, nous nous sommes orientés vers la calorimétrie de dissolution en bain acide HF-HNO₃ à température ambiante. Par cette technique, nous avons réussi à déterminer l'enthalpie standard de formation de AgZr. Cette valeur est plus exothermique que celle obtenue antérieurement par (Fitzner 1992). Elle est en accord avec celle obtenue en calcul *ab initio* par (Curtarolo 2005). **Ces calculs demandent à être affinés compte-tenu du fait qu'ils prédisent des phases stables supplémentaires à température ambiante.** Pour AgZr₂, la valeur obtenue est affectée d'une très forte incertitude en raison du temps d'agitation qu'il a fallu appliquer pour parvenir à la dissolution complète de l'échantillon. **Une étude plus systématique de la dissolution des éléments purs, Ag et Zr, devra être conduite afin d'optimiser la composition du solvant pour réduire la durée d'agitation nécessaire, le temps de dissolution et *in fine* l'incertitude de mesure.** L'ensemble des données diagrammatiques et calorimétriques obtenues seront utilisées **pour faire une modélisation CALPHAD** du système Ag-Zr. Néanmoins l'incertitude actuelle sur l'enthalpie standard de formation de AgZr de l'ordre de 10 kJ.mol⁻¹ et l'indétermination de l'enthalpie standard de formation de AgZr₂ ne permettront certainement pas de fixer de manière univoque les fonctions thermodynamiques des différentes phases, notamment du liquide. **Il est envisagé de conduire des mesures de pression partielle de l'argent par effusion de Knudsen pour déterminer les activités dans le liquide.**

L'analyse bibliographique a montré que le système Ag-Cd-In a fait l'objet d'études expérimentales portant principalement sur la solution solide basée sur l'argent dont le domaine de stabilité ternaire inclut la composition des crayons absorbants, fusibles au-delà de 700°C. A des températures plus faibles, le liquide est en équilibre avec une autre solution solide ternaire, notée ζ , dont les extrémités binaires correspondent aux solutions solides centrées sur les stœchiométries AgCd, Ag₂Cd₃ et Ag₃In. Les équilibres entre cette phase et le liquide n'ont été que peu étudiés. Par ailleurs, aucune grandeur thermodynamique expérimentale n'a été publiée. Pour combler ces lacunes, nous nous sommes notamment attachés à déterminer les lignes d'équilibre solide-liquide à la température de 450°C, choisie car les équilibres y sont atteints rapidement et l'évaporation du cadmium y reste modérée. L'enthalpie de mélange dans la phase liquide a été mesurée à cette température par calorimétrie de chutes d'argent et de cadmium. L'extension du domaine de stabilité du liquide à 450°C a également pu être estimée à partir des mesures calorimétriques. Parallèlement, les extrémités des conodes dans le domaine biphasé solide + liquide ont été déterminées par l'observation métallographique d'échantillons recuits puis trempés, associée à des mesures locales de composition. En complément à cette étude isotherme, les températures de liquidus ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage pour une série d'alliages ternaires. En appui des mesures, une optimisation thermodynamique a été réalisée suivant la méthode CALPHAD. Cette optimisation a vérifié la cohérence globale interne des nouveaux résultats et vis-à-vis des données de la littérature. Pour améliorer la description thermodynamique actuelle de ce système, **des mesures d'activité du cadmium par effusion de Knudsen sont envisagées pour préciser s'il est nécessaire de prendre en compte une dépendance en température de l'énergie du liquide. Des expériences intégrales de calorimétrie de dissolution sont également envisagées pour mesurer l'enthalpie de mélange dans la solution solide ζ .**

L'étude de la dégradation des crayons absorbants en cas d'accident grave de réacteur à eau sous pression sera poursuivie dans le cadre d'une nouvelle thèse qui vient de débiter à l'IRSN portant sur **l'étude expérimentale des systèmes très peu connus In-Zr et Ag-In-Zr.**

Conclusion

Références bibliographiques

Akers D.W., Jensen S.M., Pregger B.A. *OECD LOFT Project Post Irradiation Examination Data and Analysis for OECD LOFT Fission Product Experiment LP-FP-2, Volume 2*. OECD Nuclear Energy Agency, 1989.

Alcock J., Jacob K., Zador S. « Zirconium - Physicochemical Properties of its Compounds and Alloys 1. Thermochemical Properties » *Atom Energy Rev* 14 (1976): 7-65.

Andersson J.O., Guillermet A.F., Gustafson P., Hillert M., Jansson B., Jönsson B., Sundman B., Ågren J. « A new method of describing lattice stabilities » *Calphad* 11 (1987): 93-98.

Andreescu T, Mushkarov O, Stoyanov L. « *Geometric problems on maxima and minima* » Birkhauser; 2013

Ansara I., Pasturel A., Buschow K.H.J. « Effects in Amorphous Alloys and Intermetallic Compounds in the System Zr-Cu » *Phys. Stat. Sol. (A)* 69 (1982): 447-453.

Archer, D.G. « Thermodynamic Properties of Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃), Standard Reference Material 720 and the Effect of Temperature-Scale Differences on Thermodynamic Properties » *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 1441.

Arpshofen I., Lück R., Predel B., Smith J.F. « Calorimetric Determination of the Enthalpies of Formation of Liquid Ni-Zr Alloys » *J Phase Equilib* 12(2) (1991): 141-147.

ASM Handbook, Volume 3 Alloy Phase Diagrams (1992)

Assael M., Kakosimos K., Banish R., Brillo J., Egry I., Brooks R., Quedsted P., Mills K., Nagashima A., Sato Y., Wakeham W. « Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Aluminum and Liquid Iron » *J Phys Chem Ref Data* 35(1) (2006).

Badawi W., El-Talbi M., Oun A.M. « Energetics of Silver Alloys. Enthalpies of Mixing and Formation in the Systems Silver-Aluminium and Silver-Tin » *Bull Chem Soc Jpn* 63(6) (1990) 1788-1794.

Bahari Z., Elgadi M., Rivet J., Dugué J. « Experimental Study of the Ternary Ag-Cu-In Phase Diagram » *J Alloy Compd* 477 (2009) 152-165.

Baier M., Chatillon-Colinet C., Mathieu J.C. « Détermination de l'Enthalpie de Formation de la Phase β du Système Ag-Al Pur par Calorimétrie de Dissolution dans l'Aluminium Liquide » *Ann Chim Fr* 6 (1981): 291-299.

Bailly H., Ménessier D., Prunier C. *Le Combustible Nucléaire des Réacteurs à Eau sous Pression et des Réacteurs à Neutrons Rapides : Conception et Comportement*. Eyrolles Editions, 1996.

Ball R.G.J., Bowsher B.R., Dickinson S., Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M., Rand M.H. *Reactor Safety Programme 1988-1991 - Thermochemical Data Acquisition. Joint Final Report*. Joint Research Centre, 1991.

- Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances. 2nd Edition*. VCH Weinheim Germany, 1989.
- Batalin G.I., Belobodorova E.A., Nerubaschenko V.V., Shlapak A.N. « Heats of Solution of Titanium, Zirconium and Boron in Liquid Aluminium » *Russ Metall* 1 (1981): 61-63.
- Béja R. *Alliages Binaires Liquides des Métaux Nobles avec les Métaux B*. Thèse de doctorat. Univ Aix-Marseille, France, 1969.
- Bejan A. *Convection Heat Transfers, Fourth Edition*. Wiley, 2013.
- Benigni P., Hassam S., Barrachin M., Dubourg R., Rogez J. « Enthalpy of mixing of the Ag-Cd-In ternary liquid » *non publié* (2011).
- Betterton J.O. Jr, Easton D.S. « The Silver-Zirconium System » *T Metall Soc AIME* 212 (1958): 470-475.
- Boettinger W.J., Kattner U.R., Moon K.W., Perepezko J.H. *NIST Recommended Practice Guide : DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*. 2006.
- Bowsher B.R., Jenkins R.A., Nichols A.L., Rowe N.A., Simpson J.A.H. *Silver-Indium-Cadmium Control Rod Behaviour during a Severe Accident*. United Kingdom Atomic Energy Authority, 1986.
- Brandes E.A., Brook G.B. *Smithells Metals Reference Book (Seventh Edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- Chatain S., Larousse B., Maillault C., Guéneau C., Chatillon C. « Thermodynamic Activity Measurements of Iron in Fe-Zr Alloys by High Temperature Mass Spectrometry » *J Alloy Compd* 457(1-2) (2008): 157-163.
- Chevalier P.Y., Fischer E. *Journées d'Etude des Equilibres entre Phases*, 1996.
- Chevalier P.Y., Fischer, E. *Communication privée*, 2001.
- Cheyne B., Chaud P., Chevalier P.Y., Fischer E., Mason P., Mignanelli M. « NUCLEA : Propriétés Thermodynamiques et Equilibres de Phases dans les Systèmes d'Intérêt Nucléaires » *J Phys-Paris IV* 113 (2004): 61-64.
- Chiotti P., Woerner P.F. « Metal Hydride Reactions: I. Reaction of Hydrogen with Solutes in Liquid Metal Solvents » *J Less-Common Met* 7(2) (1964): 111-119.
- Churchill S. « Comprehensive, Theoretically Based, Correlating Equations for Free Convection from Isothermal Spheres » *Chem Eng Commun* 24 (1983): 339-352.
- Clyne T.W., Robert M. H. « Stability of Intermetallic Aluminides in Liquid Aluminium and Implications for Grain Refinement » *Met Technol* 7(1) (1980) 177-185.
- Computherm LLC, *PanSolution - Thermodynamic Database for Multiple Binary Systems*, 2015.
- Curtarolo S., Morgan D., Ceder G. « Accuracy of Ab Initio Methods in Predicting the Crystal Structure of Metals: a Review of 80 Binary Alloys » *Calphad* 29(3) (2005): 163-211.

- Darby J., Jugle D., Kleppa O. « The Rate of Solution of Some Transition Elements in Liquid Aluminum » *T Metall Soc AIME* 227 (1963) 179-185.
- Desgranges C. *Compréhension et Prédiction du Comportement sous Irradiation Neutronique d'Alliages Absorbants à Base d'Argent*. Université Paris XI - Orsay, 1998.
- Dezellus O., Gardiola B., Andrieux J. « On the Solubility of Group IV Elements (Ti, Zr, Hf) in Liquid Aluminum Below 800°C » *J Phase Equilib Diff* 35(2) (2014): 120-126.
- Dinsdale A.T. « SGTE Data for Pure Elements » *Calphad* 15 (1991): 317-425.
- Dinsdale A.T. *SGTE unary database ver. 4.4*, 1999.
- Domagala R.F., McPherson D.J., Hansen M. *Phase Diagrams of Zirconium-Base Binary Alloys, Final Report C00 89*. Armour Research Foundation, 1952.
- Drotning, W.D. « Thermal Expansion of Iron, Cobalt, Nickel, and Copper at Temperatures up to 600 deg K Above Melting » *High Temp High Pres* 13(4) (1981) 441-458.
- Dulski T.R. *A Manual for the Chemical Analysis of Metals. Vol. 25*. ASTM International, 1996.
- Dutkiewicz J., Zabdyr L., Zakulski W., Moser Z., Salawa J., Horrocks P.J., Hayes F.H., Rand M.H. « Cd-In (Cadmium-Indium) » *J Phase Equilib* 13(3) (1992): 261-269.
- Eremenko V., Natanzon Y., Dybkov V. « Physicochemical Processes on the Solid Metal-Molten Interface » *Fiz-Khim Mekh Mater* 20(6) (1984): 3-9.
- Eremenko V., Natanzon Y., Titov V. « Dissolution Kinetics of the Compound $ZrAl_3$ in Liquid Aluminum » *Russ Metall* 6 (1981): 204-208.
- Esin Y., Bobrov N., Petrusevski M., Gel'd P. « Enthalpies of Formation of Liquid Aluminum with Titanium and Zirconium » *Izv Akad Nauk SSSR, Metall* 5 (1974): 104-109.
- Esin Y., Serebrennikov N., Pletneva E., Kapustkin V. « Temperature Dependence of the Enthalpy and Specific Heat of Zirconium Aluminides in the Solid and Liquid States » *Izv VUZ Chernaya Metall* 10 (1987) 1-3.
- Fan Y. *Precipitation Strengthening of Aluminum by Transition Metal Aluminides. PhD Thesis*. Worcester Polytechnic Institute, 2012.
- Fink W.L., Willey L.A. « Equilibrium Relation in Al-Zr Alloys » *Trans Met Soc AIME* 133 (1939): 69-80.
- Fischer E. *Communication privée*, 2015.
- Fischer E., Colinet C. « An Updated Thermodynamic Modeling of the Al-Zr System » *J Phase Equilib* 36(5) (2015) 404-413.
- Fitzner K., Kleppa O.J., James F. « Thermochemistry of Binary Alloys of Transition Metals: the Me-Titanium, Me-Zirconium and Me-Hafnium (Me = silver, gold) Systems » *Metall Trans A* 23(3) (1992): 997-1003.

- Gomozov P., Zasyalov Y., Mogutnov B. « Enthalpies of Formation of Intermetallic Compounds with the CsCl Structure (CoTi, CoZr, CoAl, NiTi) » *Russ J Phys Chem* 60(8) (1986): 1122-1124.
- Gosset D., Herter P. *Matériaux Absorbants Neutroniques pour le Pilotage des Réacteurs*. Techniques de l'Ingénieur, 2013.
- Gschneidner K.A. Jr., Calderwood F.W.. « The Ag-Y (Silver-Yttrium) System » *Bull Alloy Phase Diag* 4(4) (1983): 377-379.
- Hansen M., Anderko K. *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958.
- Hayward P.J., Hofmann P., Stuckert J., Veshchunov M.S., Berdyshev A.V. *UO₂ Dissolution by Molten Zircaloy. New Experimental Results and Modelling*. Report FZKA 6379, Forschungszentrum Karlsruhe, 1999.
- Heumann T., Predel B. « Observation of the Cubic and Tetragonal Phase Transitions in the Indium-Cadmium Solid Solution and Existing Transformation Plasticity » *Z Metallkd* 53 (1962): 240-248.
- Heumann T., Predel B. « Thermodynamic Activities of the Liquid Indium-Cadmium Solutions and Enthalpy of Formation and Intermetallic Compound In₃Cd » *Z Metallkd* 50 (1959): 396-402.
- Hixson R.S., Winkler M.A., Hodgdon M.L. « Sound Speed and Thermophysical Properties of Liquid Iron and Nickel » *Phys Rev B* 42(10) (1990) 6485.
- Hofmann P., Markiewicz M. « Liquefaction of Zircaloy-4 by Molten (Ag, In, Cd) Absorber Alloy » *J Nucl Mater* 209 (1994): 92-106.
- Horrocks P.J. *Phase Diagram and Thermodynamics of the Ag-Cd-In Ternary Alloy System*. Thesis. University of Manchester, 1991.
- Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. American Society of Metals, Metals Park, 1973.
- Hultgren R., Orr R., Anderson P.D., Kelley K.K. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. J. Wiley and Sons, New York, London, 1963.
- Ishikawa T., Paradis P., Itami T., Yoda S.. « Non-contact Thermophysical Property Measurements of Refractory Metals using an Electrostatic Levitator » *Meas Sci Technol* 16 (2005): 443-451.
- Itagaki K., Yazawa A. « Heats of Mixing in Liquid Copper or Gold Binary Alloys » *Trans JIM* (1975) 679-686.
- Karlsson N. « An X-Ray Study of the Phases in the Silver-Zirconium System » *Acta Chem Scand* 6 (1952): 1424-1430.

- Kawakami M. « A Further Investigation of the Heat of Mixture in Molten Metals » *Sci Rep Res Inst Tohoku Univ* 19 (1930) 521-549.
- Kematic R.J., Franzen H.F. « Thermodynamic Study of the Zirconium-Aluminum System » *J Solid State Chem* 546 (1984) 226-234.
- Kemper R.S., Jr. *The Zirconium-Silver System*. Thesis for the degree of Master of Sciences. Oregon State College, 1952.
- Kidson G.V., Miller G.D. « A Study of the Interdiffusion of Aluminum and Zirconium » *J Nucl Mater* 12(1) (1964): 61-69.
- Kirshenbaum A., Cahill J. « The Densities of Liquid Nickel and Cobalt and an Estimate of their Critical Constants » *T ASM* 56 (1963) 281-286.
- Klein R., O'Hare P.A.G., Jacob I. « Standard Molar Enthalpies of Formation of Alloys in the Pseudobinary System $Zr(Al_xCo_{1-x})_2$ at the Temperature 298,15 K » *J Alloy Compd* 261 (1997): 204-208.
- Kleppa O.J. « Thermodynamic Analysis of Binary Liquid Alloys of Group II B Metals—II The Alloys of Cadmium With Gallium, Indium, Tin, Thallium, Lead and Bismuth » *Acta Metall* 6(4) (1958): 233-242.
- Kleppa O.J. « A Calorimetric Investigation of Some Binary and Ternary Liquid Alloys Rich in Tin » *J Phys Chem* 60(70) (1956): 842-846.
- Kneip G.D., Jr, Betterton J.O., Jr, Scarbrough J.O. « Specific Heats of Zirconium Alloys at Low Temperatures » *Phys Rev* 131(6) (1963): 2425-2432.
- Kolthoff I.M, Elving P.J. *Treatise of Analytical Chemistry Part I Theory and Practice Volume 2*. Interscience Publishers, New York-London, 1961.
- Krishnan R.G., Gupta R.K., Rao P. « Lattice Spacings and Stacking Fault Probabilities in Ag-Cd- In Alloys » *Metall Trans* 2(12) (1971): 3373-3375.
- Kurz W., Fisher D. *Fundamentals of Solidification*. Trans Tech Publications, 1986.
- Loboda T.P., Pyatnitskii V.N., Raevskaya M.V., Sokolovskaya E.M. « Study of the Zirconium-Silver System by Differential Thermal Analysis » *Vestn Mosk U Khim+* 19(3) (1978): 298-301.
- Loehman R.E., Gauntt B.D., Hosking F.M., Kotula P.G., Rhodes S., Stephens J.J. « Reaction and Bonding of Hf and Zr Containing Alloys to Alumina and Silica » *J Eur Ceram Soc* 23 (2003): 2805-2811.
- Loehman R.E., Hosking F.M., Gauntt B., Lu P., Kotula P.G. « Reactions of Hf-Ag and Zr-Ag Alloys with Al_2O_3 at Elevated Temperatures » *J Mater Sci* 40 (2005): 2319-2324.
- Lomello-Tafin M., Galez P., Gachon J.C., Feschotte P., Jorda J.L. « The Zr-Au System » *J Alloy Compd* 257(1-2) (1997): 215-223.
- Lu X., Selleby M., Sundman B. « Assessments of Molar Volume and Thermal Expansion for Selected bcc, fcc and hcp Metallic Elements » *Calphad* 29(1) (2005): 68-89.

Lukas H., Henig E., Zimmerman, B. « Optimization of Phase Diagrams by a Least Squares Method Using Simultaneously Different Types of Data » *Calphad* 1 (1977): 225-236.

Lustman B., Eggleton R.R., Losco E.F., Snyder H.J. *Alloy Composition for Neutronic Reactor Control Rods*. Brevet US 3074871 A. 1963.

Massart G., Desré P., Bonnier E. « Thermodynamics of Al-Ag Alloys » *J Chim Phys* 67(7) (1970) 1485-1488.

Mathieu J.C., Jounel B., Desré P., Bonnier E. « Chaleurs de dissolution de l'étain, de l'argent, du silicium et du fer dans l'aluminium liquide » *Proceedings of the Thermodynamics of Nuclear Materials Symposium, Vienna, International Atomic Energy Agency, 1967*: 767-776.

McDeavitt S.M., Billings G.W., Indacochea J.E. « High Temperature Interaction Behavior at Liquid Metal-Ceramic Interfaces » *J Mater Eng Perform* 11(4) (2002a): 392-401.

McDeavitt S.M., Billings G.W., Indacochea J.E. « Interfacial Reactions of Zirconium and Zirconium-Alloy Liquid Metals With Beryllia at Elevated Temperatures » *J Mater Sci* 37(17) (2002b): 3765-3776.

Meschel S., Kleppa O. « Standard Enthalpies of Formation of 4d Aluminides By Direct Synthesis Calorimetry » *J Alloy Compd* 191(1) (1993): 111-116.

Moser Z., Gasior W., Pstrus J., Zakulski W., Ohnuma I., Liu X.J., Inohana Y., Ishida K. « Studies of the Ag-In Phase Diagram and Surface Tension Measurements » *J Electron Mater* 30(9) (2001): 1120-1128.

Muggianu Y.-M., Gambino M., Bros J.-P. « Enthalpies of Formation of Liquid Alloys Bismuth-Gallium-Tin at 723 K - Choice of an Analytical Representation of Integral and Partial Thermodynamic Functions of Mixing for this Ternary System » *J Chim Phys* 72 (1975): 83-88.

Murgatroyd R.A., Kelly B.T. « Technology and Assessment of Neutron Absorbing Materials » *Atom Energy Rev* 15 (1977): 3-74.

Murray J., Peruzzi A., Abriata J. « The Al-Zr (Aluminum-Zirconium) System » *J Phase Equilib* 13(3) (1992): 277-291.

Nagarajan K., Babu R., Mathews C.K. « Enthalpy of Formation of UZr_2 by Calorimetry » *J Nucl Mater* 203(3) (1993): 221-223.

Natanzon Y., Petrishchev V. « Interaction of Zirconium With Liquid Aluminum Saturated With Zirconium » *Poroshk Metall* 8(356) (1992): 80-85.

Nevitt M.V., Downey J.W. « A Family of Intermediate Phases Having the Si_2Mo -type Structure » *Trans Am Inst Min Metall Pet Eng* 224 (1963): 195-196.

Newbury D.E., Swyt C.R., Myklebust R.L. « 'Standardless' Quantitative Electron Probe Microanalysis with Energy-Dispersive X-ray Spectrometry: Is It Worth the Risk? » *Anal Chem* 67 (1995): 1866-1871.

Paradis P.F., Ishikawa T., Aoyama T., Yoda, S. « Thermophysical Properties of Vanadium at High Temperature Measured With an Electrostatic Levitation Furnace » *J Chem Thermodyn* 34(12) (2002) 1929-1942.

Paradis P.F., Ishikawa T., Yoda S. « Experiments in Materials Science on the Ground and in Reduced Gravity Using Electrostatic Levitators » *Adv Space Res* 41(12) (2008) 2118-2125.

Plevacova K., Journeau C., Piluso P., Zhdanov V., Baklanov V., Poirier J. « Zirconium Carbide Coating for Corium Experiments Related to Water-Cooled and Sodium-Cooled Reactors » *J Nucl Mater* 414(1) (2011): 23-31.

Pontillon Y., Ducros G. « Behaviour of Fission Products under Severe PWR Accident Conditions, the VERCORS Experimental Programme - Part 2: Release and Transport of Fission Gases and Volatile Fission Products » *Nucl Eng Des* 240 (2010): 1853-1866.

Pravoverov N., Kolonin Y. « Solubility of Zirconium in Silver » *Izv Akad Nauk SSSR, Metall* 2 (1969): 188-190.

Prosen E.J., Kilday M.V. « Enthalpies of Reaction of Tris(hydroxymethyl)aminomethane in $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ and in $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ » *J Res NBS A Phys Ch* 77A (1973): 581-597.

Raub E., Engel M. « Alloys of Zirconium with Copper, Silver, and Gold » *Z Metallkd* 39 (1948): 172-177.

Redlich O., Kister A. « Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions » *Ind Eng Chem* 40(2) (1948): 345-348.

Robie R.A., Hemingway B.S. *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures*. U.S. Geological Survey Bulletin 2131, 1995.

Rösner-Kuhn M., Qin J., Schaefers K., Thiedemann U., Froberg M.G. « Temperature Dependence of the Mixing Enthalpy and Excess Heat Capacity in the Liquid System Nickel-Zirconium » *Int J Thermophys* 17(4) (1996): 959-966.

Sadrnezhaad S., Ahmadi E., Mozammel M. « Kinetics of Silver Dissolution in Nitric Acid from $\text{Ag-Au}_{0,04}\text{-Cu}_{0,0}$ and $\text{Ag-Cu}_{0,23}$ Scraps » *J Mater Sci Technol* 22(5) (2006): 696-700.

Scott J.L. *A Calorimetric Investigation of Zirconium, Titanium, and Zirconium Alloys from 60 to 960°C*. Oak Ridge National Laboratory, 1957.

Scientific Group Thermodata Europe. *SSOL Database*, 2004.

Scientific Group Thermodata Europe. *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Thermodynamic Properties of Inorganic Materials: Binary Systems. Phase Diagrams, Phase Transition Data, Integral and Partial Quantities of Alloys, Part 5: Binary Systems Supplement 1*. 2007.

Seghal B.R. *Nuclear Safety in Light Water Reactors, Severe Accident Phenomenology*. Elsevier Editions, 2012.

- Serebrennikov N., Pletneva E.D., Esin Y. « High-Temperature Enthalpy and Heat Capacity of Zirconium Aluminide $ZrAl_3$ » *Izv VUZ Chernaia Metall* 2 (1987) 133-134.
- Shujuan X., Yong C., Shaoyu Q. « Thermal Property Measurement of Reactor Control Material Rod Ag-In-Cd » *Chinese Journal of Nuclear Power Engineering* 25(6) (2004): 522-524.
- Simensen C.J. « Comments on the Solubility of Carbon in Molten Aluminum » *Metall Trans A* 20A (1991): 191.
- Snyder H.J. « Primary Solid-Solution Phase Boundary in Silver Corner of Silver-Cadmium-Indium Ternary System » *Trans Met Soc AIME* 239(9) (1967): 1385-1391.
- Stankus S. « Density of Vanadium and Chromium at High Temperatures » *High Temp* 31 1993 684-689
- Steinbrück M., Stegmaier U. « Experiments on Silver-Indium-Cadmium Control Rod Failure during Severe Accident Sequences » *Annual Meeting on Nuclear Technology*. Berliner Congress Center: Jahrestagung Kerntechnik, 2010. .
- Sudavtsova V.D., Batalin G.I., Tutevich V.S. « Thermodynamic Properties of Molten Binary Alloys in Systems Al-Zr(Nb,Mo) » *Russ Metall* 1985: 183-185.
- Sudavtsova V.S., Podoprigora N.V. « Thermodynamic Properties of Melts in Al-Ti(Zr,Hf) Binary Systems » *Powder Metall Met Ceram* 48(1-2) (2009): 83-87.
- Sujata M., Barghava S., Sangal S. « Microstructural Features of $TiAl_3$ Base Compounds Formed by Reaction Synthesis » *ISIJ Int* 36(3) (1996): 255-262.
- Sykes C. « Alloys of Zirconium, II » *J I Met* 492(11) (1929): 179-190.
- Taguchi O., Iijima Y. « Reaction Diffusion in Silver-Zirconium System » *Mater T JIM* 35(10) (1994): 673-678.
- Turchanin A.A., Tomilin I.A. « Experimental Investigations of the Enthalpies of Formation of Zr-Based Metallic Amorphous Binary and Ternary Alloys » *Ber Bunsenges Phys Chem* 102(9) (1998a): 1252-1258.
- Turchanin A.A., Tomilin I.A., Inoue A., Zubkov A.A. « Experimental Determination of the Enthalpies of Formation of the Copper-Zirconium Amorphous Alloys » *Mater Sci Forum* 269 (1998b): 565-570.
- Turchanin A.A., Tomilin I.A., Inoue A., Zubkov A.A. « Experimental Determination of the Formation Enthalpies of Zirconium-Nickel-Aluminium Amorphous Alloys » *Mater Sci Eng A* 226 (1997): 487-490.
- Valentiner S. « On the Indium-Zinc and Indium-Cadmium Systems » *Z Metallkd* 35 (1943): 250-253.
- Venkat Reddy S., Suryanarayana S.V. « An X-Ray Diffraction Study on the Microstructure of Ag-Cd-In (α -phase) alloys » *J Appl Phys* 54(11) (1983): 6317-6320.

Venkat Reddy S., Suryanarayana S.V. « X-Ray Line Profile Analysis of Silver Base Ag-Cd-In Alloys » *B Mater Sci* 8(1) (1986): 61-69.

Venkat Reddy S., Suryanarayana S.V. « X-Ray Determination of the Mean Debye-Waller Factors, Amplitudes of Vibration and Debye Temperatures of some Ternary Silver-Base Alloys » *Indian J Pure Ap Phy* 22(3) (1984): 161-163.

Wang T., Jin Z., Zhao J.C. « Thermodynamic Assessment of the Al-Zr Binary System » *J Phase Equilib* 22(5) (2001): 544-551.

Wang S., Wang C., Liu X., Ishida K. « Thermodynamic Assessments of the Ag-Y and Sc-Y systems » *J Alloy Compd* 476 (1-2) (2009) 187-192.

Wilder T.C., Elliott J.F. « Thermodynamic Properties of the Aluminum-Silver System » *J Electrochem Soc* 107(7) (1960) 628-635.

Witusiewicz V.T., Stolz U., Arpshofen I., Sommer F. « Thermodynamics of Liquid Al-Cu-Zr Alloys » *Z Metallkd* 89 (1998): 704-713.

Witusiewicz V.T., Hecht U., Fries S.G., Rex S. « The Ag-Al-Cu System: Part I: Reassessment of the Constituent Binaries on the Basis of New Experimental Data » *J Alloy Compd* 385(1) (2004) 133-143.

Yatsenko S., Sabirzyanov N., Yatsenko A. « Dissolution Rates and Solubility of Some Metals in Liquid Gallium and Aluminum » *J Phys: Conf Ser* 98 (2008): 062032.

Yovanovich M. « On the Effect of Shape, Aspect Ratio and Orientation upon Natural Convection from Isothermal Bodies of Complex Shape » *ASME HTD* 82 (1987): 121-129.

Zakulski W., Moser Z., Rzyman R., Lukas H.L., Fries S.G., Sukiennik M., Kaczmarczyk R., Castanet R. « Thermodynamic Studies and Phase Diagrams of the Cd-Ga-In System » *J Phase Equilib* 14(2) (1993): 184-196.

Zhang K., Zhao H., Zhou Y. « An Investigation of the Silver-Zirconium Phase Diagram » *J Less-Common Met* 138(2) (1988): 173-177.

Zhou Y., Zhao H., Zhang K. « Investigation of the Ag-Cu-Zr Ternary Diagram » *J Less-Common Met* 138(1) (1988): 7-10.

Index des figures

Figure 1 : Structure d'un crayon de contrôle en AIC pour un réacteur de 900 MWe	11
Figure 2 : Représentation schématique de la phénoménologie d'un accident grave dans un REP	16
Figure 3 : Dégradation du crayon de contrôle dans un scénario d'accident grave à basse pression du circuit primaire.(a) crayon en conditions nominales (b) augmentation de la pression interne dans le crayon suite à la perte du refroidissement et gonflement progressif de la gaine en acier inoxydable (c) rupture du crayon (d) relocalisation des matériaux absorbants.....	18
Figure 4 : Maille élémentaire de a) $AgZr$ b) $AgZr_2$. Les atomes d'argent sont représentés en jaune et les atomes de zirconium en rouge	24
Figure 5 : Diagramme Ag-Zr faisant apparaître les points expérimentaux de (Raub 1948, Betterton 1958, Loboda 1978, Zhang 1988). Les lignes d'équilibre sont données à titre indicatif.....	27
Figure 6 : Représentations schématiques des transformations proposées a) par (Zhang 1988) et (Kemper 1952) b) par (Betterton 1958) et (Loboda 1978) pour la réaction entre $AgZr_2$, (βZr) et le liquide.....	29
Figure 7 : Métallographie optique x750 réalisée par (Kemper 1952) après attaque chimique : échantillon Ag-Zr contenant 86,1 at.% Zr.....	30
Figure 8 : Représentations schématiques des transformations proposées a) par (Betterton 1958) b) par (Loboda 1978) c) par (Zhang 1988) pour la fusion du composé AgZr.....	32
Figure 9 : Enthalpies intégrales de mélange Ag(l) + Zr(l) mesurées à 1200°C (Fitzner 1992)	35
Figure 10 : Enveloppe convexe reliant les structures stables du système Ag-Zr à 0 K d'après (Curtarolo 2005).....	38
Figure 11 : Superposition des données expérimentales issues de la littérature sur le système Ag-Cd-In obtenues à différentes températures	40
Figure 12 : Diagramme Ag-Cd calculé (SGTE 2005)	42
Figure 13 : Section isotherme partielle du diagramme Ag-Cd-In à 450°C. Les contours des domaines monophasés sont indicatifs.....	43
Figure 14 : Mesures d'analyse thermique par Jones dans la section isoplèthe $x_{Cd}/x_{In} = 1/3$	44
Figure 15 : Diagramme de phases Cd-In d'après (Dutkiewicz 1992).....	45
Figure 16 : Mesures d'analyse thermique par Robinson dans la section isoplèthe $x_{In} = 60\%$	46
Figure 17 : Diagramme de phases Ag-In d'après (Moser 2001)	47
Figure 18 : Section isotherme à 350°C du diagramme Ag-Cd-In calculée par Ansara (Desgranges 1998)	48
Figure 19 : Projections polythermes du solidus et du liquidus dans le coin riche en argent d'après (Chevalier 1996)	48
Figure 20 : Enthalpies libres de formation de divers oxydes en fonction de la température calculées par (McDeavitt 2002a)	53

Figure 21 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion $x_{Zr} = 50$ at.%	58
Figure 22 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $x_{Zr} = 50$ at.% recuit 42 jours à 900°C	58
Figure 23 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion $x_{Zr} = 66,7$ at.%	59
Figure 24 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $x_{Zr} = 66,7$ at.% recuit 42 jours à 900°C	59
Figure 25 : Dispersion des mesures issues d'analyses EDS semi-quantitatives commerciales, d'après (Newbury 1995).....	61
Figure 26 : Schéma du calorimètre Tian-Calvet haute température utilisé	65
Figure 27 : a) Coupe du calorimètre Calsol b) Coupe d'une cellule réactionnelle	67
Figure 28 : Signal différentiel au chauffage à une vitesse de 0,5 °C/min pour un échantillon d'indium pur. La température est corrigée après étalonnage de l'appareil.	70
Figure 29 : Signal différentiel au refroidissement à une vitesse de 0,5 °C/min pour un échantillon d'indium pur. La température est corrigée de l'étalonnage.....	71
Figure 30 : Température de fusion de l'indium pur mesurée par DSC en fonction de la vitesse de chauffage.....	72
Figure 31 : Diagrammes de phases Ag-Zr calculés à partir des valeurs de la base NUCLEA (Cheynet 2004) et du logiciel Thermocalc. Les seules données thermodynamiques modifiées entre les différentes modélisations sont les enthalpies de formation des composés définis.....	74
Figure 32 : Thermogramme représentatif de la dissolution d'un échantillon d'argent dans un bain d'aluminium liquide à 723°C. Les valeurs positives de flux de chaleur correspondent à des effets endothermiques dans la cellule de mesure	76
Figure 33 : Thermogramme représentatif de la dissolution d'un échantillon de zirconium dans un bain d'aluminium liquide à 723°C. Les valeurs positives de flux de chaleur correspondent à des effets endothermiques dans la cellule de mesure	79
Figure 34 : Thermogramme représentatif de la dissolution d'un échantillon AgZr dans un bain d'aluminium liquide à 723°C. Les valeurs positives de flux de chaleur correspondent à des effets endothermiques dans la cellule de mesure	80
Figure 35 : Mesures d'enthalpies de dissolution de l'argent dans l'aluminium liquide à 723°C et comparaison avec les données expérimentales de (Mathieu 1967) à 687°C et de (Baier 1981) à 679°C. Les états de référence sont l'argent solide à 25°C et l'aluminium liquide à la température du bain...	81
Figure 36 : Enthalpie de dissolution de l'argent dans l'aluminium	83
Figure 37 : Métallographie MEB en mode BSE/EDS d'un bain Al-Zr contenant une fraction moyenne de zirconium correspondant à 330% de la solubilité à 723°C.....	86
Figure 38 : Métallographies MEB en mode BSE/EDS à différents grossissements d'un bain Al-Zr contenant une fraction moyenne de zirconium correspondant à 89% de la solubilité à 723°C. Le fond du bain apparaît à droite sur l'image. Les taches noires sont des fragments de résine carbonée.....	87
Figure 39 : Evolution de la masse dissoute et du rayon de l'échantillon en fonction du temps dans nos conditions expérimentales à 723°C. Trait plein : corrélation de Churchill, en pointillés : corrélation de Yovanovich	96

Figure 40 : Evolution du nombre de Sherwood en fonction du temps dans nos conditions expérimentales à 723°C.....	97
Figure 41 : Evolution de la masse de zirconium dissous dans les expériences de (Gomozov 1986) et (Turchanin, et al. 1997, 1998a et 1998b) en fonction du temps.....	99
Figure 42 : Influence de la température de travail sur la cinétique de dissolution de Zr dans Al	100
Figure 43 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique de dissolution de Zr dans Al.....	100
Figure 44 : Influence du rapport S/V sur la cinétique de dissolution de Zr dans Al.....	101
Figure 45 : Probabilité de non-détection de précipités en fonction de leur dimension et de leur fraction volumique	103
Figure 46 : Influence de la nature du soluté sur sa vitesse de dissolution dans l'aluminium liquide à 723°C	105
Figure 47 : Aires mesurées sur les thermogrammes en fonction de la durée d'agitation lors des manipulations CALSOL dites « à blanc »	110
Figure 48 : Thermogrammes correspondant à la dissolution à 25°C des mélanges mécaniques 50 at.% Ag, 50 at.% Zr dans 50 mL d'une solution aqueuse de HNO ₃ 10 mol.L ⁻¹ HF 2.10 ⁻² mol.L ⁻¹	112
Figure 49 : Thermogrammes correspondant à la dissolution à 25°C des alliages de composition nominale 50 at.% Zr dans 50 mL d'une solution aqueuse de HNO ₃ 10 mol.L ⁻¹ HF 2.10 ⁻² mol.L ⁻¹	112
Figure 50 : Thermogramme correspondant à la dissolution à 25°C de 0,916 mg d'un mélange mécanique 35,8 at.% Ag, 64,2 at.% Zr dans 50 mL d'une solution aqueuse de HNO ₃ 10 mol.L ⁻¹ HF 2.10 ⁻² mol.L ⁻¹	113
Figure 51 : Thermogramme correspondant à la dissolution à 25°C de 0,921 mg d'un alliage Ag-Zr avec x _{Zr} = 64,2% dans 50 mL d'une solution aqueuse de HNO ₃ 10 mol.L ⁻¹ HF 2.10 ⁻² mol.L ⁻¹	113
Figure 52 : Thermogrammes ATD a) au chauffage b) au refroidissement à 5°C/min pour un échantillon de composition 10,8 at.% Zr dans un creuset en alumine	123
Figure 53 : Image MEB en mode BSE et analyse EDS d'un échantillon de composition nominale 10,8 at.% Zr après ATD dans un creuset en alumine.....	124
Figure 54 : Thermogrammes ATD a) au chauffage b) au refroidissement à 5°C/min pour un échantillon de composition nominale 10,8 at.% Zr dans un creuset en tungstène.....	125
Figure 55 : Image MEB en mode BSE et analyse EDS d'un échantillon de composition nominale 10,8 at.% Zr après ATD dans un creuset en tungstène	126
Figure 56 : Diagramme binaire Ag-W (CompuTherm 2015).....	127
Figure 57 : Diagramme binaire W-Zr (CompuTherm 2015).....	127
Figure 58 : Thermogrammes ATD a) au chauffage b) au refroidissement à 5°C/min pour un échantillon de composition nominale 11,8 at.% Zr dans un creuset en yttrine sous-stœchiométrique.....	129
Figure 59 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon de composition nominale 10,8 at.% Zr après ATD dans un creuset en yttrine sous-stœchiométrique	130

Figure 60 : Images MEB en mode BSE et analyse EDS d'une contamination localisée en yttrium d'un échantillon de composition nominale 10,8 at.% Zr après ATD dans un creuset en yttrine sous-stœchiométrique.....	130
Figure 61 : Diagramme binaire Ag-Y (Wang 2009).....	131
Figure 62 : Thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale 40 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de 5°C/min	132
Figure 63 : Thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale 56,2 at.% Zr en creuset BN avec une vitesse de 5°C/min.....	134
Figure 64 : Observation MEB en mode BSE d'un échantillon de composition nominale 56,2 at.% Zr après ATD en creuset BN.....	134
Figure 65 : Profil des concentrations molaires d'argent, d'azote et de zirconium mesurées par EDS à travers l'interface échantillon de composition nominale 56,2 at.% Zr / creuset BN. Les concentrations sont normalisées	135
Figure 66 : Thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale 55,4 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de 5°C/min	136
Figure 67 : Observations MEB en mode BSE et analyses EDS dans plusieurs champs d'un échantillon de composition nominale 54,8 at.% Zr après ATD en creuset Y_2O_{3-x}	137
Figure 68 : Thermogrammes ATD successifs d'un échantillon de composition nominale 62,9 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.....	138
Figure 69 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 15 at.% Zr.....	140
Figure 70 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon de composition nominale 28,8 at.% Zr recuit à 900°C pendant 60 jours.....	140
Figure 71 : Thermogramme d'analyse bidifférentielle d'un échantillon de composition nominale 13,7 at.% Zr en creusets Y_2O_{3-x} avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Le creuset de référence contient Ag pur.	141
Figure 72 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $Ag_{0,5}Zr_{0,5-\epsilon}$ brut de fusion	143
Figure 73 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $Ag_{0,5}Zr_{0,5+\epsilon}$ brut de fusion.....	143
Figure 74 : Représentations schématiques de thermogrammes ATD théoriques au chauffage mettant en jeu une transformation eutectique et un liquidus (Boettinger 2006).....	144
Figure 75 : Thermogrammes ATD au chauffage d'échantillons de compositions nominales respectives 28,4, 40,0 et 45,0 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de chauffage de 5°C/min	145
Figure 76 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 56,9 at.% Zr.....	146
Figure 77 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 60,0 at.% Zr.....	147
Figure 78 : Thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale 60,0 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de 5°C/min	149

Figure 79 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 66,7 at.% Zr.....	150
Figure 80 : Thermogramme ATD d'un échantillon de composition nominale 74,9 at.% Zr en creuset Y_2O_{3-x} avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et une vitesse de refroidissement de 2°C/min. Le saut de température en fin de chauffage est dû à un incident de régulation	152
Figure 81 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 65,0 at.% Zr.....	153
Figure 82 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon brut de fusion de composition nominale 85,0 at.% Zr.....	154
Figure 83 : Images MEB en mode BSE d'un même échantillon brut de fusion de composition nominale 80,0 at.% Zr : a) microstructure globale b) joint de grains.....	155
Figure 84: Image MEB en mode BSE d'un échantillon de composition nominale 88,0 at.% Zr recuit à 1000°C pendant 28 jours.....	156
Figure 85 : Diagramme d'équilibre de phases argent-zirconium proposé.....	161
Figure 86 : Diagramme Ag-Cd-In à 450°C d'après les expériences de (Benigni 2011)	164
Figure 87 : Enthalpies de mélange intégrales dans le liquide ternaire Ag-Cd-In pour les sections isoplèthes $x_{Cd}/x_{In} = 1, 1/4$ et $1/9$ et $x_{Ag}/x_{In} = 1/4$ et $1/19$	166
Figure 88 : Enthalpies de mélange partielles de l'argent et du cadmium dans le liquide ternaire Ag-Cd-In pour les sections isoplèthes $x_{Cd}/x_{In} = 1, 1/4$ et $1/9$ et $x_{Ag}/x_{In} = 1/4$ et $1/19$	166
Figure 89 : Image MEB en mode BSE de l'échantillon issu de l'expérience calorimétrique n°4.....	170
Figure 90 : Métallographie optique de l'échantillon issu de l'expérience calorimétrique n°5 et soumis à un traitement thermique d'homogénéisation	170
Figure 91 : Plan de coupe des échantillons Ag-Cd-In ayant fait l'objet d'analyses métallographiques	172
Figure 92 : Composition de la phase ζ (hcp) dans quatre échantillons de même composition moyenne 25 at.% Ag, 40 at.% Cd, 35 at.% In soumis à des temps de recuit différents à 450°C puis trempés... ..	172
Figure 93 : Composition de la phase L dans quatre échantillons de même composition moyenne 25 at.% Ag, 40 at.% Cd, 35 at.% In soumis à des temps de recuit différents à 450°C puis trempés.....	173
Figure 94 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $x_{Ag} = 25\%$, $x_{Cd} = 40\%$, $x_{In} = 35\%$ recuit 14 jours à 450°C. La partie inférieure de l'échantillon est à droite de l'image. Le champ d'observation, circulaire de 2 mm de diamètre, représente 15% de la surface totale de la coupe	173
Figure 95 : Image MEB en mode BSE d'un échantillon $x_{Ag} = 47\%$, $x_{Cd} = 24\%$, $x_{In} = 29\%$ recuit 15 jours à 450°C	174
Figure 96 : Conodes expérimentales ζ (hcp) +L dans le système Ag-Cd-In à 450°C	175
Figure 97 : Thermogrammes DSC d'un échantillon de composition 35 at.% Ag, 5 at.% Cd, 60 at.% In en ampoule de silice scellée au refroidissement et au chauffage à 5°C/min	179

Figure 98 : Températures de liquidus mesurées par DSC aux différentes vitesses de chauffage et de refroidissement pour un échantillon de composition $x_{Ag} = 7,5$ at.%, $x_{Cd} = 23,1$ at.% et $x_{In} = 69,4$ at.%	179
Figure 99 : Modélisation du diagramme de phase binaire Ag-In (Fischer 2015)	182
Figure 100 : Modélisation du diagramme de phase binaire Cd-In (Fischer 2015)	183
Figure 101 : Modélisation du diagramme de phase binaire Ag-Cd (Fischer 2015)	185
Figure 102 : Enthalpies intégrales et partielles de mélange du cadmium dans le liquide Ag-Cd-In à 450°C modélisées par E. Fischer à partir des points expérimentaux de (Benigni 2011) dans les sections $x_{Ag}/x_{In} = 1/4$ et $1/19$	186
Figure 103 : Enthalpies intégrales et partielles de mélange dans le liquide Ag-Cd-In à 450°C modélisées par E. Fischer à partir des points expérimentaux de (Benigni 2011) dans les sections $x_{Cd}/x_{In} = 1, 1/4$ et $1/9$	187
Figure 104 : Section isotherme calculée à 450°C avec des paramètres ternaires d'excès dans la phase liquide optimisés par rapport aux mesures issues de cette étude et de celle de (Benigni 2011)	188
Figure 105 : Section isotherme à 315°C du diagramme ternaire Ag-Cd-In modélisé par E. Fischer. Les phases présentes sont α (cfc), ζ (hcp), une solution solide hexagonale basée sur le cadmium pur notée hcp_A3, le composé défini Ag_2Cd_3 et le liquide.	189
Figure 106 : Section isotherme à 450°C du diagramme ternaire Ag-Cd-In modélisé par E. Fischer ...	189
Figure 107 : Section isoplèthe $x_{Cd}/x_{In} = 0,345$ du diagramme ternaire Ag-Cd-In modélisé par E. Fischer	190
Figure 108 : Section isoplèthe $x_{In} = 60$ at.% du diagramme ternaire Ag-Cd-In modélisé par E. Fischer	191
Figure 109 : Section isoplèthe $x_{Cd}/x_{In} = 1/3$ du diagramme ternaire Ag-Cd-In modélisé par E. Fischer	192

Index des tableaux

Tableau 1: Eléments d'absorption neutronique utilisés dans les réacteurs 900 et 1300 MWe (Bailly 1996, Gosset 2013).....	13
Tableau 2 : Composition chimique moyenne de l'alliage absorbant (at. %) (Gosset 2013).....	15
Tableau 3 : Etudes diagrammatiques clés sur le système Ag-Zr	21
Tableau 4 : Etudes diagrammatiques complémentaires sur le système Ag-Zr	22
Tableau 5 : Etudes thermodynamiques sur le système Ag-Zr.....	23
Tableau 6 : Données cristallographiques des phases solides du système Ag-Zr.....	24
Tableau 7 : Transformations invariantes identifiées dans le système Ag-Zr par les différents auteurs	28
Tableau 8 : Travaux menés sur le système Ag-Cd-In	39
Tableau 9 : Températures mesurées de solidus et liquidus de l'alliage absorbant des crayons de contrôle	41
Tableau 10 : Mesures d'analyse thermique de Robinson et de Jones reportées dans (Horrocks 1991)	44
Tableau 11 : Matériaux utilisés pour préparer les échantillons.....	55
Tableau 12 : Taux d'impuretés C et O mesurés par Combustion et Détection Infrarouge pour trois échantillons Ag, Zr et AgZr.....	62
Tableau 13 : Enthalpies de dissolution de l'argent dans l'aluminium (ΔH_{Ag}) mesurées par calorimétrie de dissolution isotherme. Les états de référence sont <i>Ag</i> à 25°C et <i>Al</i> à 723°C.....	77
Tableau 14 : Enthalpies de dissolution du zirconium dans l'aluminium (ΔH_{Zr}) mesurées par calorimétrie de dissolution isotherme. Les états de référence sont <i>Zr</i> à 25°C et <i>Al</i> à 723°C	78
Tableau 15 : Enthalpies de dissolution de AgZr dans l'aluminium (ΔH_{AgZr}) mesurées par calorimétrie de dissolution isotherme. Les états de référence sont <i>AgZr</i> à 25°C et <i>Al</i> à 723°C	80
Tableau 16 : Mesures expérimentales de $\Delta solH_{\infty Zr}$ réalisées entre 710 et 760°C. Les données sont reportées telles que dans les différentes publications. Les états de référence sont le zirconium solide à 25°C et l'aluminium liquide à la température du bain	84
Tableau 17 : Mesures expérimentales de $\Delta solH_{\infty Zr}$ réalisées entre 1400 et 1800°C. Les états de référence sont le zirconium solide à 25°C et l'aluminium liquide à la température du bain.....	84
Tableau 18 : Valeurs numériques pour le calcul de ΔHT à $T = 723^{\circ}\text{C}$, d'après les assessments de (Wang 2001) et (Fischer 2015) et ce travail.....	89
Tableau 19 : Masses d'aluminium et de zirconium mises en jeu dans les expériences de dissolution, géométries initiales des échantillons et durée typique de dissolution par chute	95
Tableau 20 : Temps de dissolution calculés et durées des effets thermiques mesurés associés à la dissolution d'échantillons de zirconium jetés dans un bain de 8,12g d'aluminium liquide à 900°C ..	103

Tableau 21 : Solubilités CS dans l'aluminium liquide, coefficients de diffusion D_0 d'après (Eremenko 1984) et densités au point de fusion d'après différents auteurs.....	104
Tableau 22 : Mesures expérimentales de $\Delta solH$ des mélanges mécaniques et des alliages Ag-Zr de stœchiométrie 50 at.% Zr par calorimétrie de dissolution en bain acide	114
Tableau 23 : Mesures expérimentales de $\Delta solH_{\infty Zr}$ réalisées entre 710 et 760°C. Les données expérimentales sont reportées telles que dans les différentes publications. Les états de référence sont le zirconium solide à 25°C et l'aluminium liquide à la température du bain	116
Tableau 24 : Mesures expérimentales de $\Delta solH$ des mélanges mécaniques et des alliages Ag-Zr de stœchiométries comprises entre 64,2 et 67 at.% Zr par calorimétrie de dissolution en bain acide ..	117
Tableau 25 : Températures des accidents thermiques détectés par ATD au chauffage et au refroidissement à 5°C/min d'échantillons en creusets tungstène, alumine et yttrine sous-stœchiométrique.....	122
Tableau 26 : Températures en °C, corrigées de l'étalonnage, des accidents thermiques reportés au chauffage et au refroidissement à 5°C.min ⁻¹ pour les échantillons Ag-Zr de composition $x_{Zr} < 55$ at.%	142
Tableau 27 : Températures en °C, corrigées de l'étalonnage, des accidents thermiques reportés au chauffage et au refroidissement à 5°C.min ⁻¹ pour les échantillons Ag-Zr de composition nominale x_{Zr} comprise entre 50 et 66,7 at.%	148
Tableau 28 : Températures en °C, corrigées de l'étalonnage, des accidents thermiques reportés au chauffage et au refroidissement pour les échantillons Ag-Zr de composition nominale $x_{Zr} > 65$ at.%	151
Tableau 29 : Solubilité de l'argent déterminée dans les sections isoplèthes $x_{Cd}/x_{In} = 1, 1/4$ et $1/9$ à partir des courbes d'enthalpie partielle de mélange en fonction de la composition	167
Tableau 30 : Coordonnées (x_{Ag}, x_{Cd}, x_{In}) des points d'intersection des sections isoplèthes étudiées	168
Tableau 31 : Analyses chimiques de la phase primaire de solidification (Benigni 2011).....	171
Tableau 32 : Analyses chimiques des phases présentes dans les échantillons Ag-Cd-In recuits à 450°C au cours de ce travail.....	176
Tableau 33 : Températures de liquidus des échantillons Ag-Cd-In par DSC corrigées de l'étalonnage et extrapolées à vitesse de chauffage nulle	180
Tableau 34 : Liste des différents échantillons Ag-Zr élaborés au cours de ce travail	219
Tableau 35 : Liste des différents échantillons Ag-Cd-In élaborés au cours de ce travail.	220
Tableau 36 : Résultats des expériences calorimétriques de chute d'argent par (Benigni 2011).....	228
Tableau 37 : Résultats des expériences calorimétriques de chute de cadmium par (Benigni 2011) (section isoplèthe $x_{Ag}/x_{In} = 1/4$)	230
Tableau 38 : Résultats des expériences calorimétriques de chute de cadmium par (Benigni 2011) (section isoplèthe $x_{Ag}/x_{In} = 1/19$)	232
Tableau 39 : Mesures par DSC corrigées de l'étalonnage et extrapolations à vitesse de chauffage nulle des températures de liquidus dans le système Ag-Cd-In	238

Annexes

A.1. Liste des différents échantillons élaborés au cours de ce travail

Annexes

x_{Zr}	Recuit (température/temps)	Analyses réalisées	Creuset ATD
88,0	1100° C / 15j	MEB/EDS	
88,0	1000° C / 28j	MEB/EDS	
85,0		MEB/EDS	
		ATD	Y ₂ O _{3-x}
80,0		MEB/EDS	
78,0	1100° C / 15j	MEB/EDS	
76,0	1000° C / 28j	MEB/EDS	
74,9		ATD puis MEB/EDS	Y ₂ O _{3-x}
69,7		MEB/EDS	
		ATD	Y ₂ O _{3-x}
66,7	900° C / 45j	MEB/EDS avant et après recuit	
66,4		MEB/EDS	
65,9		ATD puis MEB/EDS	Y ₂ O _{3-x}
65,0		ATD puis MEB/EDS	Y ₂ O _{3-x}
64,2		MEB/EDS Calorimétrie en bain acide	
62,9		MEB/EDS	
		ATD	Y ₂ O _{3-x}
60,0		MEB/EDS	
		ATD puis MEB/EDS	

x_{Zr}	Recuit (température/temps)	Analyses réalisées	Creuset ATD
56,9		MEB/EDS	
55,4	900 °C / 60j	ATD puis MEB/EDS	Y ₂ O _{3-x}
55,0		ATD puis MEB/EDS	BN
54,8		ATD puis MEB/EDS	Y ₂ O _{3-x}
54,4		MEB/EDS	
52,2		ATD	Y ₂ O _{3-x}
50,0		900 °C / 45j	MEB/EDS avant et après recuit Calorimétrie en bain Al
	900 °C / 60j	ATD	Y ₂ O _{3-x}
			MEB/EDS Calorimétrie en bain acide
ATD			Y ₂ O _{3-x}
45,0		ATD	Y ₂ O _{3-x}
44,5		MEB/EDS	
40,3		MEB/EDS	
40,0		ATD	Y ₂ O _{3-x}
30,0		MEB/EDS	
28,9	900 °C / 60j	MEB/EDS	
28,4		ATD	Y ₂ O _{3-x}
15,0		MEB/EDS	
13,7		ATD vs Ag puis MEB/EDS	Y ₂ O _{3-x}
11,8		ATD puis MEB/EDS	Y ₂ O _{3-x}
10,8		ATD puis MEB/EDS	Al ₂ O ₃
10,8		ATD puis MEB/EDS	W
7,8		ATD vs Ag puis MEB/EDS	Al ₂ O ₃

Tableau 34 : Liste des différents échantillons Ag-Zr élaborés au cours de ce travail

Composition (at.% Ag - Cd - In)	Recuit (température / temps)	Analyses réalisées
25 - 40 - 35	450°C / 15, 21, 28, 35 et 42 j	MEB-EDS
47 - 24 - 29	450°C / 15j	MEB-EDS
43 - 42 - 15	450°C / 15j	MEB-EDS
33 - 34 - 33	450°C / 15j	MEB/EDS
28 - 12 - 60	450°C / 1h	DSC
32 - 8 - 60	700°C / 1h	DSC
35 - 5 - 60	450°C / 1h	DSC
40 - 0 - 60	450°C / 1h	DSC
15 - 30 - 55	450°C / 1h	DSC

Tableau 35 : Liste des différents échantillons Ag-Cd-In élaborés au cours de ce travail.

A.2. Tableaux de résultats des expériences calorimétriques de chute d'argent et de cadmium à 450°C par (Benigni 2011)

Annexes

Expérience n°	Conditions initiales				Mesures	
	Température ambiante (°C)	Température du calorimètre (°C)	n_{Cd} (mol)	n_{In} (mol)	Additions $\Delta n_{i,Ag}$ (mol)	Effet thermique ΔQ (J)
5	23	449	0,0053602	0,0053600		
					0,00011820	1,018
					0,00014008	1,204
					0,00021211	1,820
					0,00027154	2,257
					0,00031891	2,533
					0,00035488	2,735
					0,00043470	3,533
					0,00053222	4,776
					0,00059007	5,326
					0,00068936	6,702
					0,00078754	7,546
					0,00086439	7,244
6	23	449	0,0069380	0,0069384		
					0,00030704	2,908
					0,00036619	3,136
					0,00046028	3,723
					0,00049190	3,913
					0,00058191	4,471
					0,00063930	5,423
					0,00070243	6,910
					0,00072431	7,284
					0,00081071	8,289
					0,00083917	7,613
					0,00094857	10,063
					0,00103997	8,797

Annexes

Données calculées						
H_{Ag} (J.mol ⁻¹)	x'_{Ag}	Enthalpie partielle ΔH_{Ag} (J.mol ⁻¹)	x_{Cd}	x_{In}	x_{Ag}	Enthalpie intégrale ΔH (J.mol ⁻¹)
22299			0,50001	0,49999	0	1441
	0,00548	-13686	0,49456	0,49453	0,01091	1276
	0,01726	-13704	0,48825	0,48822	0,02353	1085
	0,03287	-13721	0,47900	0,47897	0,04203	804
	0,05352	-13986	0,46765	0,46762	0,06473	454
	0,07756	-14357	0,45499	0,45497	0,09005	53
	0,10355	-14592	0,44168	0,44166	0,11665	-375
	0,13220	-14172	0,42641	0,42639	0,14720	-852
	0,16488	-13326	0,40909	0,40907	0,18184	-1359
	0,19986	-13273	0,39146	0,39144	0,21710	-1873
	0,23632	-12576	0,37270	0,37268	0,25462	-2386
	0,27449	-12718	0,35335	0,35333	0,29332	-2922
	0,31290	-13919	0,33430	0,33428	0,33142	-3515
22293			0,49999	0,50001	0	1441
	0,01094	-12821	0,48916	0,48919	0,02165	1132
	0,03412	-13729	0,47685	0,47688	0,04627	758
	0,06112	-14204	0,46223	0,46225	0,07552	299
	0,09042	-14338	0,44756	0,44758	0,10485	-165
	0,12134	-14609	0,43137	0,43139	0,13724	-688
	0,15405	-13810	0,41488	0,41490	0,17022	-1189
	0,18729	-12455	0,39815	0,39817	0,20367	-1644
	0,21988	-12237	0,38227	0,38228	0,23545	-2066
	0,25215	-12069	0,36592	0,36594	0,26814	-2494
	0,28399	-13221	0,35041	0,35043	0,29916	-2949
	0,31555	-11684	0,33439	0,33441	0,33120	-3348
	0,34755	-13834	0,31843	0,31845	0,36312	-3848

Annexes

Expérience n°	Conditions initiales				Mesures	
	Température ambiante (°C)	Température du calorimètre (°C)	n_{Cd} (mol)	n_{In} (mol)	Additions $\Delta n_{i,Ag}$ (mol)	Effet thermique ΔQ (J)
7	23	449	0,0051847	0,0051846		
					0,00023278	1,986
					0,00029851	2,681
					0,00037657	3,141
					0,00042608	3,354
					0,00047734	3,822
					0,00054659	4,917
					0,00057932	4,922
					0,00064403	5,785
					0,00069974	6,823
					0,00076288	6,259
					0,00083917	5,655
0,00098268	9,857					
9	23	449	0,0061368	0,0061359		
					0,00039391	3,667
					0,00054780	4,757
					0,00067388	5,400
					0,00076742	7,022
					0,00086003	8,249
0,00076825	7,763					
8	24	449	0,0025514	0,0102025		
					0,00068296	9,732
					0,00076501	10,741
					0,00083463	10,375
					0,00101049	11,681
0,00103812	10,562					

Annexes

Données calculées						
H_{Ag} (J.mol ⁻¹)	x'_{Ag}	Enthalpie partielle ΔH_{Ag} (J.mol ⁻¹)	x_{Cd}	x_{In}	x_{Ag}	Enthalpie intégrale ΔH (J.mol ⁻¹)
22307			0,50001	0,49999	0	1441
	0,01110	-13776	0,48903	0,48901	0,02196	1107
	0,03553	-13324	0,47564	0,47562	0,04874	712
	0,06489	-13965	0,45976	0,45974	0,08051	221
	0,09755	-14435	0,44302	0,44300	0,11398	-312
	0,13169	-14299	0,42566	0,42564	0,14870	-860
	0,16738	-13310	0,40737	0,40736	0,18526	-1395
	0,20339	-13810	0,38964	0,38963	0,22073	-1935
	0,23915	-13324	0,37165	0,37164	0,25671	-2461
	0,27489	-12556	0,35390	0,35389	0,29221	-2943
	0,31017	-14103	0,33638	0,33637	0,32724	-3496
	0,34507	-15568	0,31901	0,31900	0,36198	-4119
0,38070	-12277	0,30083	0,30082	0,39836	-4584	
22365			0,50004	0,49996	0	1441
	0,01579	-13057	0,48449	0,48442	0,03110	990
	0,05161	-13682	0,46440	0,46433	0,07126	382
	0,09436	-14352	0,44187	0,44180	0,11633	-333
	0,14009	-13215	0,41873	0,41867	0,16260	-1008
	0,18647	-12774	0,39552	0,39546	0,20902	-1660
	0,22813	-12260	0,37686	0,37681	0,24633	-2160
22337			0,20005	0,79995	0	806
	0,02608	-8087	0,18988	0,75929	0,05083	354
	0,07710	-8297	0,17965	0,71839	0,10196	-112
	0,12759	-9907	0,16968	0,67851	0,15180	-656
	0,17938	-10778	0,15900	0,63579	0,20522	-1293
	0,23012	-12164	0,14934	0,59716	0,25351	-1954

Annexes

Expérience n°	Conditions initiales				Mesures	
	Température ambiante (°C)	Température du calorimètre (°C)	n_{Cd} (mol)	n_{In} (mol)	Additions $\Delta n_{i,Ag}$ (mol)	Effet thermique ΔQ (J)
1	24	449	0,0025507	0,0102020		
					0,00011755	1,722
					0,00012395	1,690
					0,00016390	2,335
					0,00018374	2,548
					0,00022184	3,173
					0,00026143	3,634
					0,00027886	3,567
					0,00031946	3,933
					0,00038000	4,626
					0,00047743	5,703
					0,00058979	6,567
					0,00071050	7,438
2	22	449	0,0015347	0,0061390		
					0,00016845	2,500
					0,00022796	3,328
					0,00027200	3,842
					0,00030593	3,887
					0,00037935	4,792
					0,00045519	5,391
					0,00051442	5,559
					0,00055642	5,792
					0,00064143	6,665
					0,00073794	7,581
					0,00085465	8,951
					0,00092539	9,203

Annexes

Données calculées						
H_{Ag} (J.mol ⁻¹)	x'_{Ag}	Enthalpie partielle ΔH_{Ag} (J.mol ⁻¹)	x_{Cd}	x_{In}	x_{Ag}	Enthalpie intégrale ΔH (J.mol ⁻¹)
22281			0,20001	0,79999	0	806
	0,00459	-7631	0,19819	0,79268	0,00913	729
	0,01388	-8649	0,19630	0,78512	0,01859	639
	0,02474	-8033	0,19385	0,77534	0,03081	531
	0,03753	-8413	0,19118	0,76466	0,04416	408
	0,05204	-7977	0,18806	0,75215	0,05979	271
	0,06877	-8379	0,18450	0,73793	0,07757	107
	0,08678	-9491	0,18085	0,72334	0,09581	-82
	0,10593	-9971	0,17685	0,70732	0,11584	-301
	0,12733	-10109	0,17231	0,68916	0,13853	-553
	0,15220	-10336	0,16692	0,66763	0,16545	-859
	0,18125	-11147	0,16072	0,64282	0,19646	-1241
	0,21405	-11812	0,15383	0,61527	0,23089	-1694
22320			0,20000	0,80000	0	806
	0,01086	-7479	0,19570	0,78282	0,02148	628
	0,03550	-7722	0,19017	0,76071	0,04912	392
	0,06488	-8193	0,18397	0,73590	0,08012	112
	0,09669	-9615	0,17746	0,70987	0,11267	-232
	0,13171	-9689	0,17001	0,68004	0,14995	-629
	0,17086	-10476	0,16185	0,64740	0,19076	-1102
	0,21213	-11512	0,15352	0,61408	0,23240	-1638
	0,25318	-11910	0,14542	0,58171	0,27287	-2179
	0,29431	-11928	0,13709	0,54838	0,31453	-2738
	0,33640	-12046	0,12861	0,51446	0,35692	-3314
	0,37915	-11847	0,12002	0,48008	0,39990	-3884
	0,42086	-12375	0,11192	0,44768	0,44040	-4457

Annexes

Expérience n°	Conditions initiales				Mesures	
	Température ambiante (°C)	Température du calorimètre (°C)	n_{Cd} (mol)	n_{In} (mol)	Additions $\Delta n_{i,Ag}$ (mol)	Effet thermique ΔQ (J)
3	23	449	0,0008786	0,0079044		
					0,00016974	2,655
					0,00021035	3,235
					0,00024168	3,843
					0,00030222	4,417
					0,00034644	4,893
					0,00040410	5,454
					0,00043933	5,586
					0,00048235	5,865
					0,00055846	6,510
					0,00060296	6,509
					0,00067314	6,909
0,00077437	7,437					
4	22	449	0,0007167	0,0064497		
					0,00024465	3,797
					0,00029925	4,564
					0,00037017	5,332
					0,00040911	5,612
					0,00050831	6,506
					0,00059137	7,105
					0,00064570	7,023
					0,00075787	7,803
					0,00081136	8,285
					0,00084789	8,577
0,00090750	8,155					

Tableau 36 : Résultats des expériences calorimétriques de chute d'argent par (Benigni 2011)

Annexes

Données calculées						
H_{Ag} (J.mol ⁻¹)	x'_{Ag}	Enthalpie partielle ΔH_{Ag} (J.mol ⁻¹)	x_{Cd}	x_{In}	x_{Ag}	Enthalpie intégrale ΔH (J.mol ⁻¹)
22289			0,10003	0,89997	0	433
	0,00957	-6648	0,09813	0,88291	0,01896	299
	0,03035	-6910	0,09588	0,86264	0,04148	133
	0,05396	-6390	0,09342	0,84047	0,06611	-34
	0,08088	-7674	0,09051	0,81430	0,09519	-272
	0,11105	-8165	0,08739	0,78624	0,12637	-544
	0,14358	-8792	0,08401	0,75586	0,16013	-863
	0,17741	-9574	0,08063	0,72539	0,19399	-1214
	0,21144	-10131	0,07721	0,69464	0,22816	-1592
	0,24664	-10633	0,07360	0,66214	0,26426	-2015
	0,28239	-11494	0,07006	0,63031	0,29964	-2471
	0,31794	-12025	0,06649	0,59820	0,33532	-2957
0,35424	-12685	0,06281	0,56508	0,37211	-3496	
22317			0,10001	0,89999	0	433
	0,01678	-6799	0,09671	0,87028	0,03301	194
	0,05215	-7066	0,09296	0,83650	0,07054	-87
	0,09233	-7913	0,08870	0,79818	0,11312	-446
	0,13502	-8598	0,08443	0,75971	0,15586	-839
	0,18040	-9517	0,07966	0,71680	0,20355	-1329
	0,22889	-10303	0,07474	0,67259	0,25266	-1882
	0,27700	-11440	0,07003	0,63016	0,29981	-2485
	0,32481	-12021	0,06520	0,58672	0,34808	-3143
	0,37129	-12106	0,06072	0,54639	0,39289	-3759
	0,41394	-12201	0,05665	0,50977	0,43358	-4325
	0,45319	-13330	0,05286	0,47565	0,47149	-4927

Annexes

Expérience n°	Conditions initiales				Mesures	
	Température ambiante (°C)	Température du calorimètre (°C)	n_{Ag} (mol)	n_{In} (mol)	Additions $\Delta n_{i,Cd}$ (mol)	Effet thermique ΔQ (J)
12	21	449	0,0020446	0,0081758		
					0,00041161	7,530
					0,00054221	10,047
					0,00076718	14,905
					0,00095089	18,271
					0,00106538	20,381
					0,00122070	23,720
13	25	449	0,0023578	0,0094389		
					0,00036500	7,069
					0,00053456	10,400
					0,00080704	15,843
					0,00097891	19,296
					0,00121234	23,899
					0,00139159	26,821

Tableau 37 : Résultats des expériences calorimétriques de chute de cadmium par (Benigni 2011)
(section isoplèthe $x_{Ag}/x_{In} = 1/4$)

Annexes

Données calculées						
H_{Cd} (J.mol ⁻¹)	x'_{Cd}	Enthalpie partielle ΔH_{Cd} (J.mol ⁻¹)	x_{Cd}	x_{In}	x_{Ag}	Enthalpie intégrale ΔH (J.mol ⁻¹)
18293			0,20005	0,79995	0	-1288
	0,01974	0	0,19231	0,76898	0,03871	-1238
	0,06262	237	0,18298	0,73166	0,08536	-1167
	0,11571	1135	0,17122	0,68466	0,14412	-1019
	0,17689	922	0,15859	0,63416	0,20725	-876
	0,23870	837	0,14649	0,58576	0,26776	-745
	0,29844	1138	0,13471	0,53865	0,32665	-594
18212			0,19987	0,80013	0	-1288
	0,01523	1155	0,19387	0,77612	0,03001	-1215
	0,05087	1243	0,18571	0,74344	0,07085	-1112
	0,09947	1419	0,17461	0,69901	0,12638	-960
	0,15694	1500	0,16281	0,65176	0,18543	-794
	0,21816	1501	0,15023	0,60141	0,24836	-617
	0,28026	1062	0,13799	0,55243	0,30957	-480

Annexes

Expérience n°	Conditions initiales				Mesures	
	Température ambiante (°C)	Température du calorimètre (°C)	n_{Ag} (mol)	n_{In} (mol)	Additions $\Delta n_{i,Cd}$ (mol)	Effet thermique ΔQ (J)
10	21	448	0,0005023	0,0095368		
					0,00238580	53,349
11	21	449	0,0004984	0,0094677		
					0,00061836	13,806
					0,00089199	19,731
					0,00077475	17,220
					0,00096201	20,595
					0,00125780	26,643
14	23	449	0,0006204	0,0117871		
					0,00038502	8,371
					0,00077537	16,977
					0,00088096	18,938
					0,00089226	19,052
					0,00114250	23,995
					0,00127283	26,450

Tableau 38 : Résultats des expériences calorimétriques de chute de cadmium par (Benigni 2011) (section isoplèthe $x_{Ag}/x_{In} = 1/19$)

Annexes

Données calculées						
H_{Cd} (J.mol ⁻¹)	x'_{Cd}	Enthalpie partielle ΔH_{Cd} (J.mol ⁻¹)	x_{Cd}	x_{In}	x_{Ag}	Enthalpie intégrale ΔH (J.mol ⁻¹)
18269	Expérience intégrale		0,05003	0,94997	0	-296
			0,04043	0,76756	0,19202	546
18293			0,05001	0,94999	0	-296
	0,03009	4034	0,04709	0,89449	0,05842	-43
	0,09649	3827	0,04343	0,82497	0,13160	258
	0,15996	3933	0,04068	0,77280	0,18652	490
	0,21725	3116	0,03772	0,71653	0,24575	681
	0,28002	2889	0,03444	0,65425	0,31131	873
18242			0,05000	0,95000	0	-296
	0,01528	3500	0,04850	0,92141	0,03010	-182
	0,05863	3654	0,04572	0,86875	0,08552	37
	0,11428	3255	0,04294	0,81578	0,14128	233
	0,16700	3110	0,04044	0,76833	0,19123	401
	0,22026	2760	0,03764	0,71508	0,24728	564
	0,27526	2538	0,03494	0,66382	0,30124	706

A.3. Mesures de températures de liquidus dans le système Ag-Cd-In par DSC aux différentes vitesses de chauffage et de refroidissement

Annexes

Composition de l'échantillon			Vitesse de chauffage (°C/min)	Température de liquidus (°C)
x _{Ag} (at.%)	x _{Cd} (at.%)	x _{In} (at.%)		
15	30	55	10	427,0
			5	427,3
			2	416,6
			1	409,0
			0,5	403,9
			-0,5	391,6
			-1	390,1
			-2	388,3
			-5	383,6
			-9,2	378,1
			0	400±3
7,5	23,1	69,4	5	366,5
			2	349,2
			1	339,4
			0,5	334,2
			-0,5	315,3
			-1	313,9
			-2	313,3
			-5	310,4
			-9,2	303,3
			0	329±3

Annexes

Composition de l'échantillon			Vitesse de chauffage (°C/min)	Température de liquidus (°C)
x_{Ag} (at.%)	x_{Cd} (at.%)	x_{In} (at.%)		
40	0	60	5	474,6
			2	468,1
			1	463,8
			0,5	460,0
			-0,5	448,5
			-1	447,7
			-2	446,8
			-5	443,3
			0	457±3
35	5	60	10	490,4
			5	477,1
			2	461,2
			1	452,8
			0,5	445,9
			-0,5	417,9
			-1	418,6
			-2	426,6
			-5	404,3
			-8,8	401,6
0	443±3			

Composition de l'échantillon			Vitesse de chauffage (°C/min)	Température de liquidus (°C)
x_{Ag} (at.%)	x_{Cd} (at.%)	x_{In} (at.%)		
32	8	60	10	462,4
			5	459,6
			2	449,1
			1	442,6
			0,5	437,3
			-0,5	420,9
			-1	423,0
			-2	422,5
			-5	418,8
			-8,5	414,3
			0	435±3
28	12	60	5	427,1
			2	421,5
			1	415,5
			0,5	415,2
			-0,5	383,7
			-1	383,5
			-2	378,7
			-5	377,2
			0	412±3

Tableau 39 : Mesures par DSC corrigées de l'étalonnage et extrapolations à vitesse de chauffage nulle des températures de liquidus dans le système Ag-Cd-In

Résumé en français

En cas d'accident grave avec perte du refroidissement sur un réacteur nucléaire à eau sous pression, l'alliage absorbant Ag-Cd-In constitutif des crayons de contrôle est susceptible d'interagir à haute température notamment avec leurs tubes guides ou avec les gaines des combustibles, en zircaloy. L'étude thermodynamique de la phase liquide et des équilibres impliquant cette phase dans les systèmes Ag-Zr et Ag-Cd-In est donc une étape indispensable pour une estimation fiable à la fois des relâchements de produits de fission et de la progression du corium. L'objectif de la thèse est d'apporter une contribution expérimentale à cette étude thermodynamique.

Le système argent-zirconium est difficile à étudier expérimentalement en raison d'une part de la forte réactivité du zirconium, en particulier à l'état liquide et notamment avec l'oxygène, d'autre part de la difficulté d'atteindre l'équilibre et enfin car les stabilités des phases intermédiaires AgZr et AgZr₂ sont faibles. Après la mise en place de protocoles expérimentaux spécifiques, la nature et la température des différentes transformations invariantes du système ont été établies en couplant l'analyse thermique différentielle avec des caractérisations microstructurales par métallographie et microscopie électronique à balayage (MEB EDS). Un diagramme de phases argent-zirconium est proposé.

Des mesures de calorimétrie de dissolution en bain aluminium ont été effectuées à 723 °C dans le but de déterminer l'enthalpie de formation des composés AgZr et AgZr₂. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence la difficulté de dissoudre le zirconium solide dans l'aluminium liquide. Un modèle de diffusion/convection a été développé pour quantifier cette cinétique de dissolution. En parallèle, l'enthalpie de formation du composé intermétallique AgZr a été déterminée par calorimétrie de dissolution en bain acide à 25 °C.

Dans le système argent-indium-cadmium, l'enthalpie de mélange dans la phase liquide a été mesurée à 450 °C antérieurement à la thèse. L'extension dans le diagramme du domaine de stabilité de la phase liquide a été précisée en combinant une méthode isotherme de recuit et trempe d'échantillons biphasés solide/liquide avec la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La cohérence globale de ces nouveaux résultats entre eux et vis-à-vis des données de la littérature a été testée par le biais d'une optimisation thermodynamique suivant la méthode CALPHAD.

English summary

In the occurrence of a severe accident with loss of coolant on a Pressurized Water Reactor, the silver-indium-cadmium absorbing alloy which constitutes the control rods is likely to interact at a high temperature with their guide tubes or with the fuel rods' cladding, both in zircaloy.

Therefore, the thermodynamic study of the liquid phase and its associated equilibria in the Ag-Zr and Ag-Cd-In systems is a necessary step for a reliable estimate of the fission product release and of the corium progression. The aim of the thesis is to bring forth an experimental contribution to this thermodynamic study.

The silver-zirconium system is difficult to study experimentally for various reasons. First, zirconium, especially when liquid, is highly reactive with oxygen. Second, equilibria often prove difficult to reach. Last, the stabilities of the intermediate phases AgZr and AgZr₂ are low. After the establishment of specific experimental protocols, the nature and the temperature of the different invariant transformations of the system were established by coupling differential thermal analysis with microstructural characterization by metallography and scanning electron microscopy (SEM EDS). A silver-zirconium phase diagram is proposed.

Solution calorimetry measurements in an aluminum bath were performed at 723 °C in order to determine the enthalpy of formation of the AgZr and AgZr₂ compounds. Experimental results have shown the difficulty of dissolving the solid zirconium in molten aluminum. A model of diffusion /convection was developed to quantify the dissolution kinetics. In parallel, the formation enthalpy of the intermetallic compound AgZr was determined by solution calorimetry in an acid bath at 25 °C.

In the silver-indium-cadmium system, the enthalpy of mixing in the liquid phase was measured at 450 °C prior to the thesis. The extension in the diagram of the liquid phase stability domain has been specified by combining an isothermal method of annealing and quenching of biphasic solid / liquid samples with differential scanning calorimetry (DSC). The overall consistency of the new results between them and compared to the literature has been tested by means of a thermodynamic optimization following the CALPHAD method.