



HAL
open science

Contribution à l'étude de la résistance chimique et mécanique des matériaux métalliques, (acier T91 9%Cr1%Mo en masse) en environnements complexes dans les réacteurs nucléaires: Corrosion et protection en présence de l'eutectique Plomb-Bismuth liquide; Etude thermodynamique du système Pb-Bi-Hg-Fe-O

Ibra Diop

► **To cite this version:**

Ibra Diop. Contribution à l'étude de la résistance chimique et mécanique des matériaux métalliques, (acier T91 9%Cr1%Mo en masse) en environnements complexes dans les réacteurs nucléaires: Corrosion et protection en présence de l'eutectique Plomb-Bismuth liquide; Etude thermodynamique du système Pb-Bi-Hg-Fe-O. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT: 2008NAN10115 . tel-01748471

HAL Id: tel-01748471

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748471>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R. : S. T.M.P.

Ecole Doctorale : EMMA

Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux.

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri POINCARÉ, Nancy I

En Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Par : **Ibra DIOP**

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RESISTANCE CHIMIQUE ET MECANIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES, (ACIER T91 9%Cr1%Mo) EN ENVIRONNEMENTS COMPLEXES DANS LES REACTEURS NUCLEAIRES :

- **Corrosion et protection en présence de l'eutectique Plomb-Bismuth liquide**
- **Etude thermodynamique du système Pb-Bi-Hg-Fe-O**

Soutenance prévue le vendredi 19 décembre 2008 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président / Rapporteur :

Jean-Bernard Vogt Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie Lille

Rapporteur :

Jacques Rogez Directeur de Recherches CNRS, Université Paul Cézanne Aix-Marseille 3

Examineurs :

Thierry Auger Chargé de Recherches CNRS, Ecole Centrale Paris

Nicolas David Maître de conférences, Université Henri Poincaré Nancy 1

Ingrid Serre Chargé de Recherches CNRS, Université des Sciences et Technologies Lille 1

Michel Vilasi Professeur, Université Henri Poincaré Nancy 1

Avant-propos

Le travail présenté dans les pages suivantes a été entièrement réalisé à l'Université Henri Poincaré Nancy 1, au sein du groupe « Thermodynamique et Corrosion » du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral dirigé par Monsieur le Professeur Pierre STEINMETZ.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Michel VILASI pour la direction de cette thèse. Son écoute, ses conseils, sa disponibilité et son regard honnête et humain, sont les principales qualités qui ont rendu possible la présentation de ce travail. Mes remerciements vont également à Monsieur Nicolas DAVID, Maître de conférences, pour sa patience, sa pédagogie et son attention qui se sont avérées nécessaires à l'élaboration de ce travail. Que Jean Marc FIORANI, Maître de conférences, soit assuré de tout mon respect et ma reconnaissance pour son suivi attentif tout au long de ce travail.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Jean-Bernard VOGT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, et envers Monsieur Jacques ROGEZ, Directeur de recherche C.N.R.S, à l'Université Paul Cézanne de Marseille, de l'attention portée à ce travail en participant à ce jury en tant que rapporteurs.

Je suis également très honoré de compter parmi les membres du jury Monsieur Thierry AUGER, Chargé de recherche au C.N.R.S à l'Ecole Centrale Paris et Ingrid SERRE Chargé de recherche au C.N.R.S à l'Université de Lille 1 et que je tiens aussi à remercier pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail de thèse.

Je n'oublie pas toutes les personnes qui ont participé à ce travail. Par leur disponibilité et leurs conseils, ils ont permis l'aboutissement des travaux entrepris. Je remercie donc en particulier Johann RAVAUX, Lionel ARANDA, Jean Paul EMERAUX, Alain KOHLER, Jean-Jacques KUNTZ.

Puisque l'aventure de la recherche est avant tout une aventure humaine, ces trois années n'auraient pas pu se dérouler sans la présence amicale de Tewfik BENLAHARCHE, Hichem KHEDIM, Ferhath ZAMOUM, Stéphane KNITTEL, Youssef BENARCHID, Xavier BOURGOUIN et Gregory MICHEL.

A ma femme Penda FAY,

A mes parents,

A ma famille,

A mes amis.

SOMMAIRE GENERALE

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Bibliographie générale.....	6
CHAPITRE II : Matières premières et techniques expérimentales	50
CHAPITRE III : Elaboration et propriétés des revêtements	65
CHAPITRE IV : Modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD	116
CHAPITRE V : Etude thermodynamique des systèmes intermétalliques Pb-Bi-Hg et Pb-Bi-Fe.....	128
CHAPITRE VI : Etude thermodynamique du système quaternaire Pb-Bi-Fe-O.....	148
Conclusions générales et perspectives	219
Annexes	227

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement la majorité de l'électricité produite en France est d'origine nucléaire. Le combustible est l'oxyde d'uranium qui est constitué, après trois à quatre ans de vie, de 94% d'uranium, 1% de plutonium et 5% de déchets radioactifs. Après séparation des déchets des éléments énergétiquement valorisables par recyclage, un traitement de transmutation pourrait être appliqué aux déchets visant à transformer un élément à longue durée de vie en un élément à courte durée de vie. La transmutation est réalisée par bombardement des déchets par un faisceau de neutrons au sein d'un réacteur (Accelerator Driven System - ADS) dont une coupe est présentée à la figure 1.

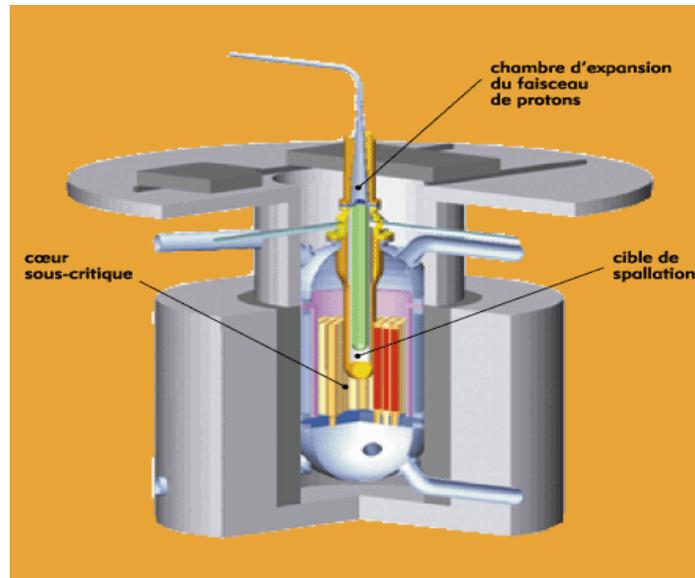


Figure 1 : Coupe d'un réacteur hybride ou Accelerator Driven System (ADS) d'après ¹

Le réacteur est composé de trois parties : un accélérateur de particules produisant le faisceau de protons (environ 1 GeV), une cible de spallation, bombardée par le faisceau de protons et émettant des neutrons, et le cœur du réacteur contenant les déchets radioactifs en masse sous-critique afin d'éviter toute réaction en chaîne. L'alliage liquide eutectique plomb-bismuth (LBE) est un bon candidat pour être la cible de spallations parce qu'il possède des propriétés intéressantes et recherchées :

- le plomb et le bismuth sont chimiquement inertes ;
- le LBE possède un point de fusion (125°C) qui rend possible le travail à des températures faibles ;

- son point de vaporisation élevé (1670°C) permet de travailler dans une gamme de températures étendue sans craindre une vaporisation importante du métal ;
- sa tension de vapeur est basse (6×10^{-6} Pa à 470°C) ;
- la densité élevée et la faible viscosité cinématique lui confèrent une bonne circulation naturelle ($1,4 \cdot 10^{-7}$ m²/s à 450°C) ;
- sa bonne capacité calorifique assure le refroidissement du réacteur ;
- 28 neutrons sont produits par proton de 1 GeV ;
- la section efficace d'absorption des neutrons est faible.

Concernant le matériau de structure, plusieurs types d'alliage ont été testés². Les alliages base nickel ou zirconium ainsi que les aciers inoxydables à teneur en nickel élevée n'ont pas été retenus car le nickel et le zirconium sont très solubles dans l'alliage eutectique et peuvent former des précipités intermétalliques sous radiation. Les alliages à base d'aluminium ont été rejetés car les températures de travail sont trop élevées par rapport aux températures acceptables pour la tenue de ces alliages. Les alliages base fer sont les plus adaptés à la tenue à l'irradiation et à la corrosion par le liquide eutectique. Cependant, l'irradiation "en dessous de 400°C" entraîne un durcissement pour tous les aciers (austénitiques et martensitiques ...) ce qui induit des risques de fissurations et de fragilisation. Au dessus de 400°C, on peut observer à forte dose un gonflement sous irradiation pour les austénitiques. Cela a conduit à la sélection de l'acier martensitique tel que l'acier T91 qui résiste bien au gonflement sous irradiation et dont la température de transition ductile-fragile varie peu pour des températures d'irradiation au delà de 400°C.

La contribution de ce travail au développement du réacteur de transmutation a consisté :

- d'une part à l'élaboration de revêtements destinés à améliorer les performances de l'acier de structure T91 vis à vis de l'oxydation et de la fissuration par l'eutectique Pb-Bi liquide,
- d'autre part à l'étude thermodynamique du système Pb-Bi-(Hg)-Fe-Cr-Al-O pour connaître l'ensemble des équilibres entre phases existant dans les conditions imposées par le fonctionnement du réacteur ADS.

Le deuxième volet de ce travail trouve sa justification dans les résultats du premier qui ont mis en évidence le rôle primordial joué par les oxydes mixtes dans l'interaction corrosive entre l'acier et l'eutectique Pb-Bi faiblement oxygéné.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail est présenté dans les cinq chapitres constituant ce manuscrit:

Dans le premier chapitre, les données bibliographiques relatives aux caractéristiques de l'acier et aux modes d'endommagements qu'il subit au contact de l'alliage Pb-Bi seront rassemblées. Les particularités des revêtements qui seront susceptibles de protéger l'acier T91 contre la fragilisation et la corrosion y seront aussi évoquées.

Le deuxième chapitre, détaillera le matériel, les méthodes expérimentales et les techniques de caractérisations qui seront employés lors de cette présente étude.

Le troisième chapitre, présentera les différents revêtements obtenus et leur comportement vis-à-vis des dégradations chimique et mécanique. Ces résultats seront discutés et comparés à ceux de l'acier T91 non revêtu.

Le quatrième chapitre, exposera les modèles qui seront utilisés pour la description thermodynamique par la méthode CALPHAD du système multiconstitué.

Le cinquième chapitre, abordera la question relative à la présence éventuelle du mercure dans la cible de spallation et l'acier T91. Les résultats de l'étude des équilibres thermodynamiques entre phases dans le système Pb-Bi-Hg seront présentés. Il en sera de même pour le système Pb-Bi-Fe. Les descriptions seront utilisées pour justifier le choix de l'acier T91 et l'alliage Pb-Bi comme matériau de structure de la cible de MEGAPIE.

Enfin dans le sixième chapitre, l'identification des produits d'oxydation de l'acier mis en contact de l'alliage Pb-Bi saturé en oxygène entre 300 et 600°C sera présentée. Elle débouchera sur la caractérisation des diagrammes d'équilibres entre phases pseudo-binaires $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et pseudo-ternaire $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Références bibliographiques : Introduction

¹ Y. Poitevin, *Rapport CEA*, (2003).

² T. Auger, L. Aphecetche, A. Cadiou, Y. Dai, H. Glasbrenner, F. Gröschel, T. Kirchner, *Journal de Physique IV*, 12(8), (2002) 27-45.

CHAPITRE I : Bibliographie générale

SOMMAIRE

Introduction.....	8
I. Les matériaux de structures du module de MEGAPIE.....	9
I.1. Le choix de l'alliage Pb - Bi comme matériau pour la cible de spallations	9
I.2. Le choix de l'alliage de structure pour la «fenêtre» du module de spallations MEGAPIE.....	9
II. Problématiques de l'étude.....	10
III. Les caractéristiques de l'acier T91	11
IV. Les modes d'endommagement de l'acier T91 au contact de l'alliage Pb-Bi.....	13
IV.1. L'oxydation, la corrosion et la dissolution du T91 au contact de l'alliage Pb-Bi liquide	13
IV.2. La fragilisation de l'acier T91 induite par l'alliage Pb-Bi	20
IV.2.1 <i>Les mesures de mouillabilité</i>	20
IV.2.2 <i>Les caractéristiques du processus de fragilisation</i>	23
V. Généralités sur les oxydes protecteurs à haute température : Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ et SiO ₂	27
V.1. Propriétés chimiques	28
V.2. Propriétés mécaniques.....	31
VI. D'autres matériaux céramiques	34
VI.1. Les borures de fer.....	34
VI.2. Les carbures de chrome.....	35
VI.3. Les aluminures de fer.....	36
VII. Elaboration de revêtement par la technique de pack cémentation	38
VII.1. Aspects thermodynamiques du procédé de pack-cémentation	40
VII.1.1. <i>Choix de l'alliage donneur (masteralloy)</i>	40
VII.1.2. <i>Choix de l'activateur</i>	41
VII.1.3. <i>Choix de la température du procédé</i>	43
VII.2. Aspects cinétiques du procédé de pack-cémentation	44
VIII. Synthèse bibliographique.....	44
Références bibliographiques : Chapitre I.....	46

Introduction

L'objectif principal du GDR GEDEPEON est de concevoir un réacteur nucléaire hybride (ADS) qui fonctionne avec une cible de spallations MEGAPIE dont un schéma détaillé est donné sur la figure I-1. Une des premières étapes de validation de la faisabilité de ce système hybride est la construction et la mise en fonctionnement d'un prototype comportant les deux premières parties du réacteur hybride : le faisceau de protons et la cible de spallations. La construction d'un tel module de spallations a nécessité, notamment, d'effectuer un choix sur le matériau constituant la cible de spallations puis sur le matériau de structure, contenant cette cible de spallations.

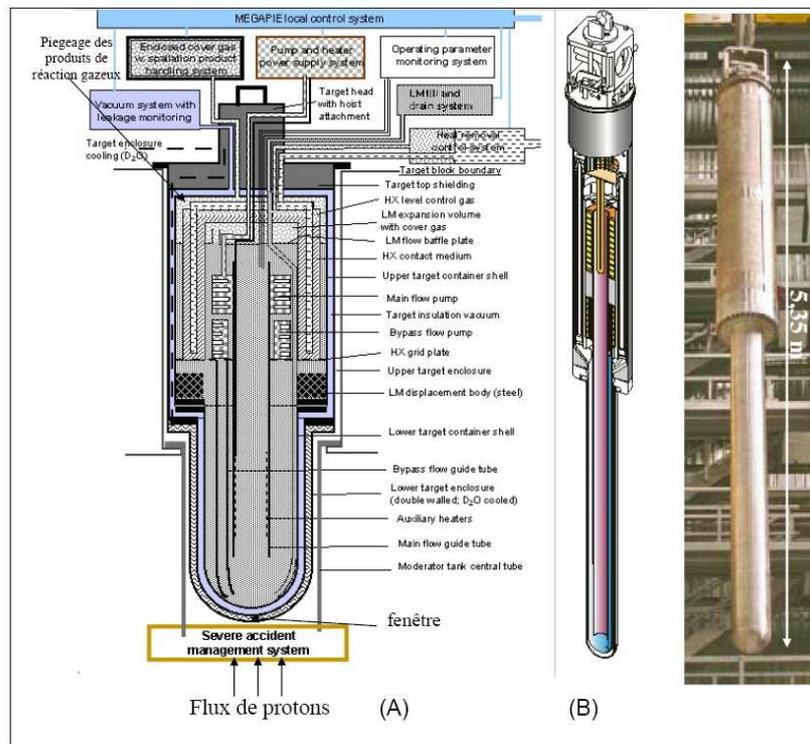


Figure I-1 : (A) Schéma détaillé du concept de la cible MEGAPIE. (B) Vue d'ensemble et photographie de la cible ¹

Les alliages métalliques liquides sont de bons candidats comme matériaux de la cible de spallations parce qu'ils possèdent des qualités de rendement neutroniques et des qualités thermiques adéquates. Actuellement, l'alliage plomb-bismuth de composition eutectique est le candidat le plus approprié comme cible de spallations pour l'émission de neutrons.

I. Les matériaux de structures du module de MEGAPIE

I.1. Le choix de l'alliage Pb - Bi comme matériau pour la cible de spallations

L'intérêt d'utiliser l'alliage liquide plomb-bismuth, comme cible de spallation résulte de ses bonnes propriétés physico-chimiques et nucléaires.

Du point de vue des propriétés physico-chimiques, les éléments Pb et Bi sont relativement inertes chimiquement et surtout ne réagissent pas de manière explosive avec l'air ni avec l'eau. La composition eutectique de l'alliage métallique Pb-Bi (noté LBE)* est de 55,5 % en masse de Bi. Le point de fusion de l'eutectique est bas (125°C) et son point de vaporisation au contraire est élevé (1670°C). La composition de l'eutectique possède aussi une tension de vapeur basse, une densité élevée et une bonne capacité calorifique.

Du point de vue des propriétés nucléaires, ce matériau a un bon rendement de spallations. Il produit 28 neutrons par réaction de spallations impliquant un seul proton d'énergie égale à 1 GeV. Sa section efficace d'absorption des neutrons est faible et il constitue un matériau faiblement modérateur† ce qui permet d'obtenir un spectre neutronique rapide idéal pour transmuter les actinides mineurs (Am, Np, Cm). Ces différentes propriétés lui permettent de produire un large spectre d'énergie des neutrons afin de transmuter une plus large gamme d'éléments.

I.2. Le choix de l'alliage de structure pour la «fenêtre» du module de spallations MEGAPIE

La partie la plus critique du module de spallations est la fenêtre qui constitue l'interface entre la cible de spallations et le faisceau de protons. Ainsi le choix du matériau de structure de la fenêtre doit être effectué en considérant les propriétés de ce matériau vis-à-vis de sa tenue à l'irradiation et de sa tenue à la corrosion.

Différents types d'alliages ont été envisagés et certains d'entre eux n'ont pas été retenus pour cette application. On peut citer par exemple, les alliages base nickel et les aciers inoxydables

* LBE : lead Bismuth Eutectic

† Un matériau a un pouvoir modérateur fort s'il est léger (numéro atomique faible) car ils ralentissent très efficacement les neutrons initialement énergétiques : par exemple l'eau, le bore, le graphite sont des matériaux modérateurs.

riches en nickel qui ont été écartés pour des raisons de tenue à l’irradiation et à la corrosion². Dans le cas des alliages à base d’aluminium, leur faible point de fusion n’a pas permis de les retenir car l’application envisagée fait intervenir des températures trop élevées pour que leur résistance à la corrosion soit acceptable². Le choix de l’acier T91 (9 % Cr et 1 % Mo en masse) (tableau I-1) comme matériau de structure résulte de nombreux travaux ayant montré sa bonne résistance à l’irradiation et à la dissolution au contact du Pb-Li liquide³. La figure I-2 représente le container et la fenêtre de la cible de spallation constitués par l’acier.

Tableau I-1 : Composition chimique de l’acier T91 donnée en pourcentage massique (Ascometal)

Cr	Mo	Mn	V	Ni	Nb	C	Fe
8,32	0,86	0,48	0,20	0,06	0,06	0,09	Balance

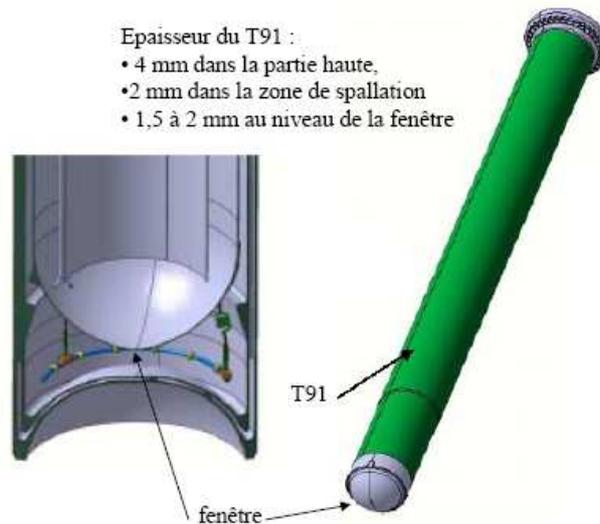


Figure I-1 : Schéma du container et de la fenêtre de la cible de spallation⁴

Toutefois, malgré sa bonne tenue à l’irradiation, l’acier T91 présente quelques inconvénients qui nécessitent d’approfondir la connaissance de ses propriétés physico-chimiques dans l’environnement ADS et motivent la présente étude.

II. Problématiques de l’étude

Les choix portés sur l’alliage de la cible de spallations (Pb-Bi) et le matériau de structure de sa fenêtre ont été effectués en se basant sur leurs performances intéressantes considérées

isolément (rendement neutronique et tenu à l'irradiation). Toutefois, leur association dans ce dispositif présente des inconvénients.

Les réactions de capture neutronique et de spallation entraînent la production de radioéléments émetteurs alpha hautement énergétiques (^{210}Po) et une importante production de mercure. La concentration de celle-ci peut dépasser 1% en masse au bout de quelques années d'utilisation. Ces quantités non négligeables de mercure dans la cible peuvent être gênantes dans la mesure où elles pourraient conduire à la formation d'alliages (ternaires ou binaires) plus réfractaires^{5,6} que l'eutectique Pb-Bi et induire ainsi des dégradations de la surface de l'acier par érosion.

L'alliage plomb-bismuth peut aussi contenir de l'oxygène en impuretés dont la teneur massique peut atteindre 10^{-8} % à 600°C ⁷. L'oxygène dissous pourrait provoquer des réactions de corrosion entre le liquide eutectique et l'acier dans les domaines de températures de fonctionnement du réacteur ADS ($300 - 600^\circ\text{C}$). Les essais d'immersion de l'acier T91 dans le liquide eutectique, simulant les conditions de températures et de pression de la cible, recensés dans la littérature ont montré la formation d'oxyde mixte de Pb, Bi, Fe, O et Cr^{8,9}. Ainsi, ces composés oxygénés formés à l'interface acier T91 / liquide LBE, pourraient être des produits à bas point de fusion ayant pour conséquence d'accélérer la dégradation du container.

Au regard de ces données, une étude bibliographique des phénomènes de dégradations de l'acier T91 au contact de l'alliage Pb-Bi s'avère nécessaire.

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les caractéristiques de l'acier T91 et les différents mécanismes qui régissent sa dégradation au contact de l'alliage plomb-bismuth en présence ou non de l'oxygène.

III. Les caractéristiques de l'acier T91

Les aciers ferritiques et martensitiques sont connus pour subir une transition ductile-fragile dans une gamme de températures déterminée (Ductile to Brittle Transition Température : DBTT)¹⁰. Sous irradiation, cette température de transition ductile-fragile (DBTT) peut augmenter très fortement. La figure I-3 présente l'évolution de cette température en fonction de la température d'irradiation de l'échantillon pour quelques aciers ferritiques, martensitiques et ferrito-martensitiques¹⁰. Notons que cette température n'est pas une

propriété intrinsèque au matériau ; elle peut varier en fonction de la géométrie de l'échantillon irradié, de sa taille et des paramètres de l'irradiation¹¹.

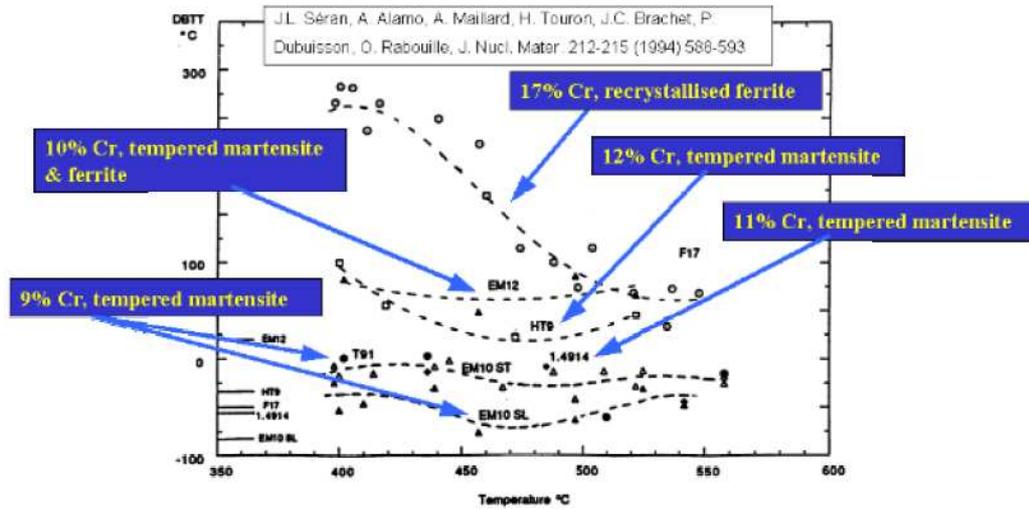


Figure I-3 : Evolution de la température de transition ductile-fragile (DBTT) pour différents aciers ferritiques, ferrito-martensitiques et martensitiques, en fonction de la température d'irradiation par un faisceau de protons¹⁰

La figure I-3 met en évidence que, la DBTT augmente avec l'augmentation de la teneur en chrome dans l'acier. Aussi, le choix du matériau de la "fenêtre" et d'une partie de la cuve de la cible MEGAPIE s'est porté sur l'acier martensitique T91 pour le bon équilibre entre sa tenue à l'irradiation et ses qualités de tenue à la corrosion en milieu Pb-Bi (absence de nickel et présence de chrome). La tenue à la corrosion de l'acier T91 a été longuement étudiée dans des environnements contenant une très faible quantité d'oxygène dissous dans l'alliage Pb-Li³ liquide. Il s'avère que la résistance à la corrosion de cet acier est satisfaisante dans ces conditions particulières.

Par ailleurs, l'acier 316L, plus facile à souder, a été également étudié et il est utilisé pour la fabrication des parties supérieures du container, moins chaudes et éloignées de la zone de spallation².

IV. Les modes d'endommagement de l'acier T91 au contact de l'alliage Pb-Bi

IV.1. L'oxydation, la corrosion et la dissolution du T91 au contact de l'alliage Pb-Bi liquide

La corrosion de l'acier T91 par l'alliage Pb-Bi liquide a été le sujet de la thèse de L. Martinelli⁹. Les conclusions majeures de ce travail figurent dans les paragraphes suivants où elles sont comparées aux données recensées dans la littérature.

Nature des couches d'oxydes : Dans la littérature^{9,12,13,14,15}, il a été démontré que l'oxydation dans l'alliage eutectique Pb-Bi d'un acier Fe-Cr conduit à la formation d'une couche d'oxyde duplex constituée :

- d'un liseré de spinelle Fe-Cr au contact de l'acier,
- d'une couche de magnétite au contact de l'oxydant.

Ces deux couches ont la même épaisseur quelles que soient la température, la pression d'oxygène et la durée d'exposition¹⁶. L'étude cinétique de ce processus d'oxydation révèle qu'il peut être décrit par une loi parabolique, de constante k_p égale à $4,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, pour une température d'environ 470°C et un alliage Pb-Bi saturé en oxygène.

La couche de magnétite possède deux microstructures :

- au niveau de l'interface avec le spinelle, elle est équiaxe avec des grains dont la taille peut aller de 50 à 200 nm.
- au niveau de l'interface avec le Pb-Bi, les grains sont colonnaires.

De plus, la couche de magnétite contient des pores de quelques microns, qui rendent possible la pénétration des alliages liquides. Cependant, les essais de corrosion de l'acier T91 par le LBE ont montré que seul le plomb liquide pénètre dans les pores¹⁷.

La couche de spinelle, quand à elle, n'est constituée que d'un seul type microstructural caractérisé par de petits grains équiaxes d'environ 30 nm. Il n'y a pas de porosité, mais la pénétration de plomb reste tout de même possible. Le spinelle a une composition constante $\text{Fe}_{2,34}\text{Cr}_{0,66}\text{O}_4$ dans toute l'épaisseur de la couche.

Influence de la température : Plusieurs études ont été menées pour déterminer l'influence de la température sur la corrosion. Pour ce faire les auteurs^{7,12,17} ont testé deux nuances d'acier : T91(Fe-9Cr) et Manet II (Fe-10,3Cr) entre 300 et 600°C. La figure I-4 résume les différents

régimes qui existent lors de l'oxydation dans un alliage Pb-Bi saturé en oxygène à température variable.

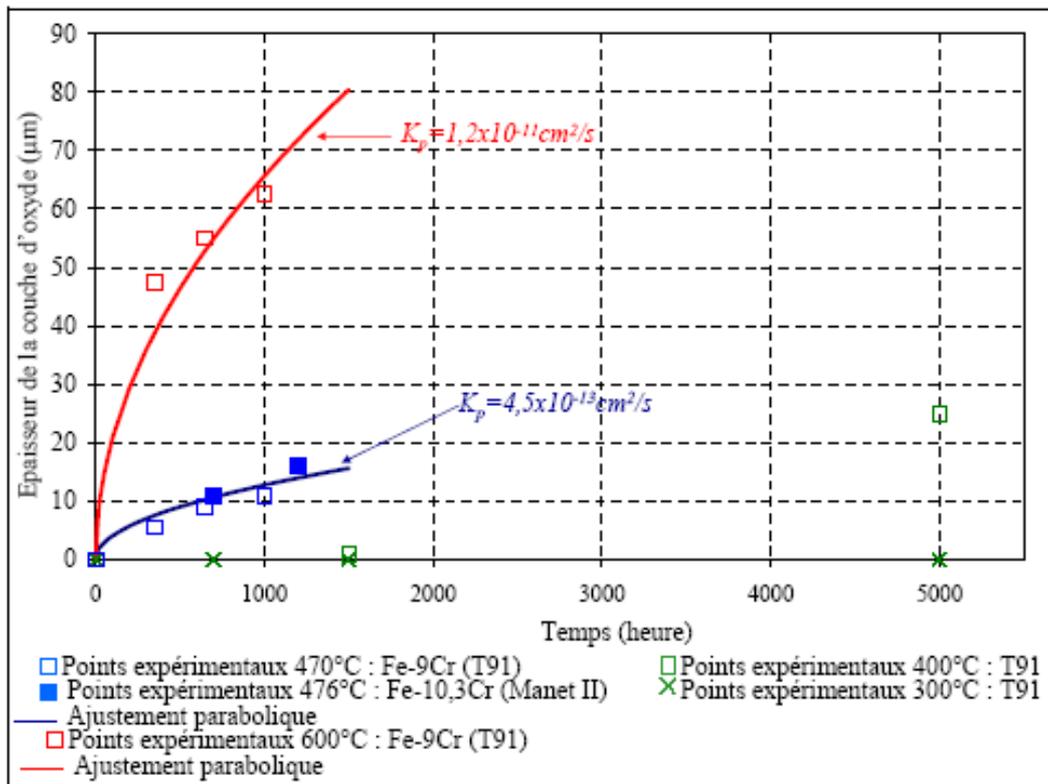


Figure I-4 : Cinétique d'oxydation d'acier (T91 et Manet II) dans un alliage Pb-Bi saturé en oxygène à différentes températures^{7,12,17}

Pour résumer, il existe trois domaines caractéristiques :

- à 300°C, aucune couche d'oxyde n'est détectée ;
- à 470°C, l'oxydation est effective mais le mécanisme de croissance de l'oxyde n'est pas élucidé du fait du manque de données ;
- à 600°C, l'oxydation est marquée et quantifiable : les produits de réaction ont une épaisseur de 60 µm après 1000 h de test. La cinétique de croissance de l'oxyde peut être décrite par une loi parabolique de constante $k_p \approx 1,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 600°C. Néanmoins, des points expérimentaux supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette valeur.

Influence de la pression d'oxygène : Balbaud-Célérier⁷ a étudié les actions simultanées de la pression partielle d'oxygène et de la température.

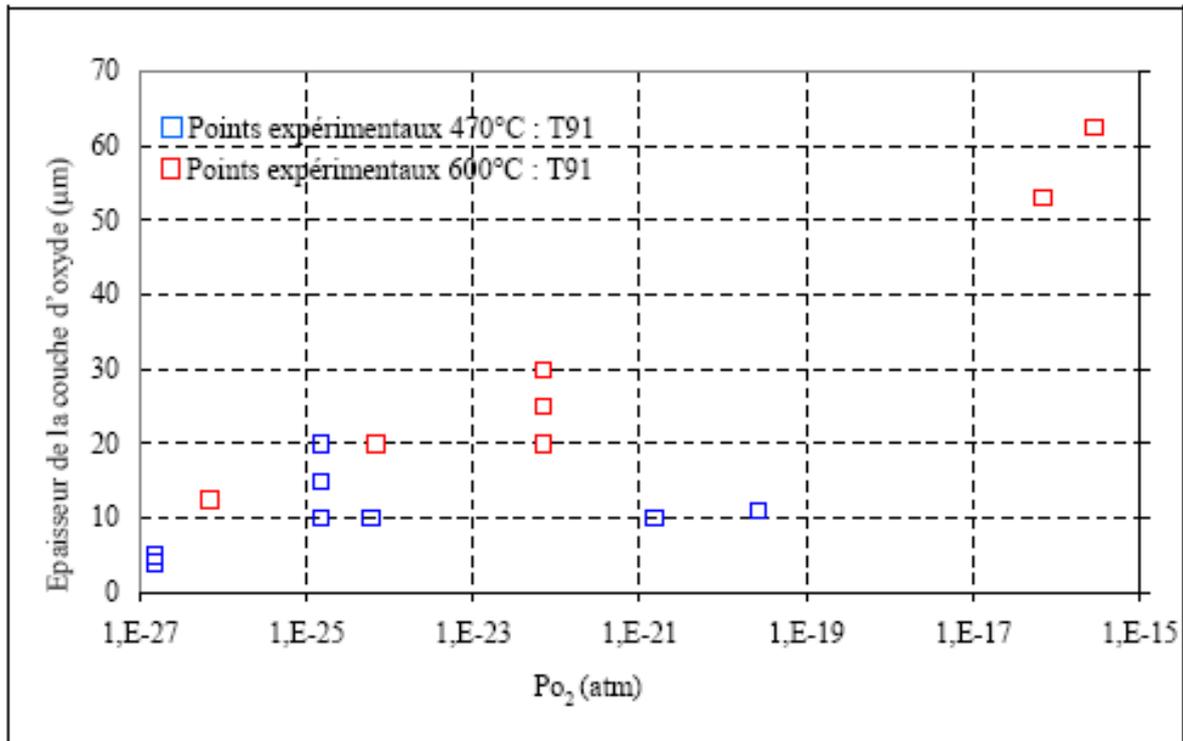


Figure I-5 : Dépendance de la cinétique d'oxydation vis à vis de la pression partielle d'oxygène^{7,16,17}

La figure I-5 regroupe ses résultats issus de plusieurs essais d'oxydation menés sur l'acier T91 à 470°C et 600°C pendant 1000 h :

- à 470°C, une couche d'oxyde apparaît pour une pression d'oxygène de 10^{-27} atm en équilibre avec l'alliage Pb-Bi. A partir de cette pression, l'épaisseur de la couche évolue peu avec l'augmentation de la teneur en oxygène.
- à 600°C, trois phénomènes distincts fonction de la quantité d'oxygène présente sont observés :
 - Si la teneur est inférieure à 10^{-8} pds % (7×10^{-27} atm), l'acier se dissout dans l'alliage Pb-Bi ;
 - Si la teneur est comprise entre 10^{-8} pds % (7×10^{-27} atm) et 10^{-6} pds % (7×10^{-23} atm), une couche d'oxyde s'édifie. Ce processus est toutefois associé à une perte de masse signifiant que les phénomènes de dissolution de l'acier et de formation de l'oxyde sont simultanés ;
 - Enfin, si la teneur est supérieure à 10^{-6} pds % (7×10^{-23} atm), l'oxydation devient importante et l'acier T91 ne peut plus être utilisé.

En conclusion, la teneur en oxygène a une influence significative à 600°C alors que son effet à 470°C est négligeable.

La caractérisation de la cinétique d'oxydation de l'acier par l'alliage plomb-bismuth a été réalisée par Furukawa *et al.*¹³. L'expérience mise en oeuvre consistait à immerger à 550°C la moitié d'un échantillon d'acier dans l'alliage eutectique Pb-Bi liquide et à laisser la seconde moitié dans une atmosphère faiblement oxygénée équivalente à $1,93 \times 10^{-23}$ atm. Les caractéristiques cinétiques de l'oxydation par l'atmosphère gazeuse et celles de la corrosion par Pb-Bi liquide ont pu être ainsi déterminées. Le montage et les résultats de cette étude sont reproduits à la figure I-6.

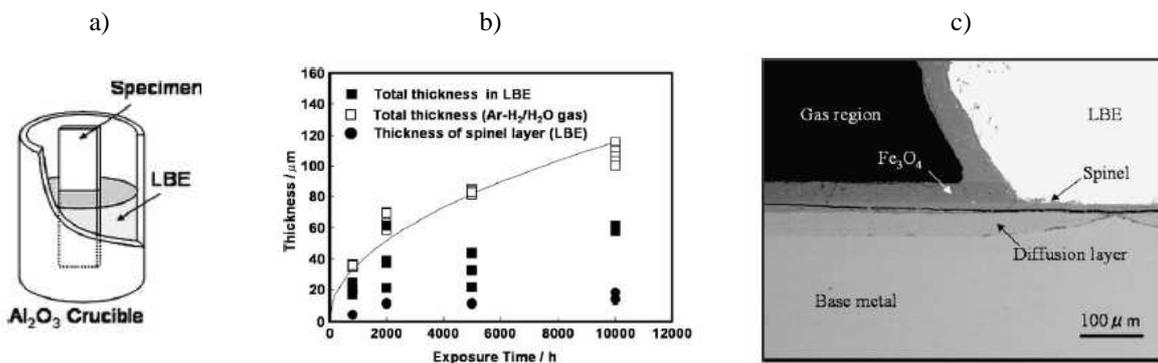


Figure I-6 : a) technique, b) résultats, c) image MEB des résultats¹³

Les conclusions tirées de ces expériences sont les suivantes :

- l'épaisseur des couches d'oxydes croissant sous l'effet de l'atmosphère gazeuse est supérieure à celle des oxydes croissant en présence de LBE,
- la vitesse de croissance du spinelle est la même quel que soit l'environnement.

Pour résumer, les caractéristiques de l'oxydation de l'acier par le plomb-bismuth sont les suivantes :

- une couche d'oxyde de structure duplex se forme à la surface de l'acier ; elle est constituée d'un spinelle Fe-Cr compact au contact de l'acier et d'une couche de magnétite poreuse au contact de l'environnement extérieur ;
- les cinétiques d'oxydations semblent suivre une loi parabolique ;
- l'influence de la teneur en oxygène à 600°C est remarquable alors que celle-ci est négligeable à 470°C

Ainsi, il apparaît que la formation d'une couche d'oxyde superficielle est possible dans certaines conditions de température et de pression d'oxygène : celle-ci pourrait avoir un rôle protecteur.

En ce qui concerne la corrosion du T91 par l'alliage Pb-Bi liquide, deux régimes de corrosion ont été soulignés par la littérature^{7,16}. Ces régimes de corrosion dépendent de la teneur en oxygène dissous dans l'alliage Pb-Bi. Ils sont identifiés sur le diagramme d'Ellingham suivant¹⁶ (figure I-7).

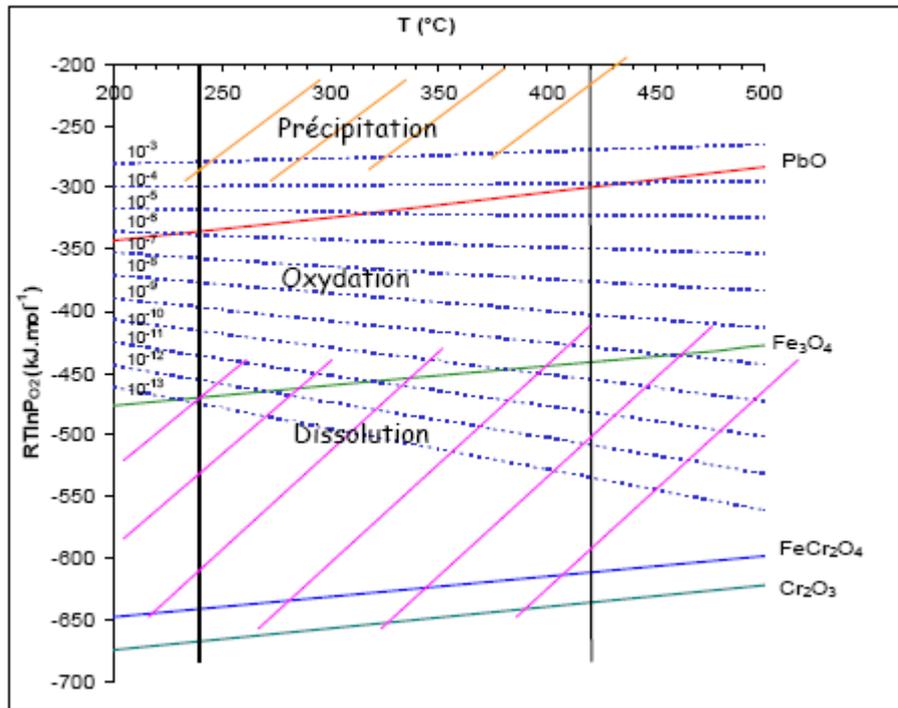


Figure I-7 : Diagramme d'Ellingham contenant les lignes d'iso-concentration (en poids pour-cent) en oxygène dissous dans l'alliage Pb-Bi¹⁶.

Pour de faibles teneurs en oxygène, la corrosion se manifeste par dissolution du T91 dans le métal liquide. Ainsi le régime de dissolution est obtenu pour une teneur en oxygène similaire à celle nécessaire à la formation de la magnétite, Fe_3O_4 , (figure I-7) : à 470°C la dissolution du T91 apparaît pour une teneur en oxygène dissous dans l'alliage Pb-Bi avoisinant 10^{-8} pds. % alors que la précipitation de la magnétite se produit pour une teneur en oxygène dissous égale à 10^{-9} pds. %¹⁶. Dans le régime de dissolution, deux facteurs jouent particulièrement sur la vitesse de corrosion : la température et la vitesse de circulation de l'alliage Pb-Bi.

Afin d'évaluer l'impact de la température sur le processus de dissolution, un même échantillon d'alliage 56T5 (Fe-10,5Cr) a été corrodé, sous un gradient thermique de 295°C à 490°C, dans l'alliage Pb-Bi contenant environ 5×10^{-7} pds. % d'oxygène dissous. Dans la partie haute température de l'échantillon ($T > 480^\circ C$), l'acier se dissout, présentant des attaques intergranulaires. Dans la partie intermédiaire, soit dans le domaine de températures compris

entre 400°C et 480°C, un dépôt de cristaux 98Fe-2Cr est observable sur toute la surface de l'échantillon. A des températures plus basses, aucun dépôt n'est observé.

Ces résultats mettent en évidence un processus de dissolution/dépôt : à haute température l'acier se dissout et les produits de corrosion vont se redéposer dans les parties froides. En effet, lorsque les limites de solubilité des espèces dissoutes sont atteintes, les produits de corrosion précipitent et forment des dépôts. Ce type de processus de dissolution/dépôt est prévisible dans la cible MEGAPIE dans laquelle le gradient de température entre la fenêtre et la partie haute est de l'ordre de 150°C.

Par ailleurs, dans la cible MEGAPIE, une vitesse de circulation de l'alliage liquide Pb-Bi maximale de 1 m/s est envisagée. Des essais de dissolution de l'acier T91 ont été effectués en milieu circulant et en milieu stagnant, à différentes températures. Il en résulte que plus la température et la vitesse de circulation sont élevées plus la dissolution du T91 est importante. Les résultats des essais de dissolution de l'acier martensitique 56T5 (Fe-10,5Cr) en milieu Pb-Bi stagnant ont été effectués à 500°C, pour une teneur en oxygène dissous dans l'alliage Pb-Bi égale à 7×10^{-8} pds. %. Dans ces conditions, la vitesse de dissolution de l'acier est de l'ordre de 45 $\mu\text{m}/\text{an}$ (en supposant une cinétique linéaire)¹⁸. Lorsque l'alliage eutectique Pb-Bi liquide est en circulation, des équations ont été établies^{16,19}, permettant de relier, en fonction de la température, la vitesse de corrosion à la vitesse de circulation de l'alliage Pb-Bi. Lorsque l'alliage Pb-Bi circule à la vitesse v , dans un tube de diamètre d , la vitesse de corrosion du tube, $v_{corrosion}$, peut s'écrire :

$$v_{corrosion} = 0,0165 v^{0,86} d^{0,14} v^{0,530} D_{Fe}^{0,670} (C_S - C_0)^{19}$$
 avec C_S et C_0 les concentrations de fer dissous à l'interface T91/Pb-Bi (supposée égale à sa limite de solubilité) et dans le cœur de l'alliage liquide (supposée nulle), v , la viscosité cinématique de l'alliage Pb-Bi liquide et D , le coefficient de diffusion du fer dans l'alliage liquide.

Aussi, la vitesse de corrosion est limitée par la diffusion dans l'alliage liquide des éléments majoritaires de l'acier. Dans le cas du T91, la vitesse de corrosion serait limitée par la diffusion du fer dans l'alliage Pb-Bi, ainsi que par sa limite de solubilité qui est quasi nulle à basse température.

Des essais de dissolution du T91 dans l'alliage Pb-Bi en circulation ont été réalisés à 400°C et à 470°C¹⁹. La vitesse de dissolution du fer pur et du T91, à 400°C, est représentée sur la figure I-8 en fonction de la vitesse de circulation de l'alliage Pb-Bi liquide.

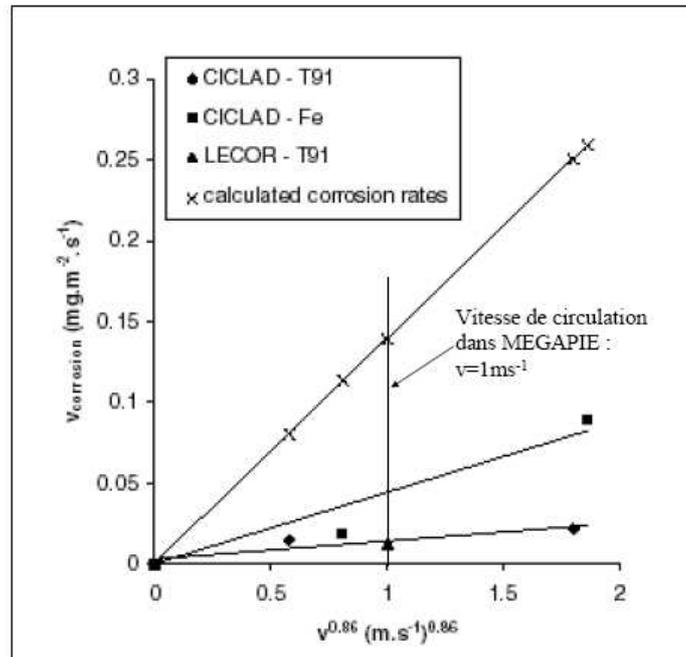


Figure I-8 : Variation de la vitesse de dissolution du T91 et du fer pur en fonction de la vitesse de circulation de l'alliage liquide Pb-Bi, à 400°C. Les concentrations en oxygène dissous sont comprises entre 7×10^{-8} et 3×10^{-12} pds %.¹⁹

La figure I-8 montre que la vitesse de dissolution simulée est supérieure aux vitesses de dissolutions expérimentales. Cette différence est attribuée par les auteurs¹⁹ aux nombreuses incertitudes concernant les données physico-chimiques utilisées pour le calcul, à savoir : la limite de solubilité et le coefficient de diffusion du fer dans l'alliage liquide Pb-Bi à 400°C. Le coefficient de diffusion a été extrapolé à basse température à partir du coefficient de diffusion du fer dans le plomb déterminé à plus hautes températures. De plus, la valeur numérique du facteur $(C_S - C_0)$, utilisée dans la simulation, est maximisée¹⁹. En effet, les concentrations réelles en fer dissous, au cœur de l'alliage Pb-Bi et à l'interface métal/Pb-Bi, sont inconnues.

Par ailleurs, la vitesse de dissolution du fer pur est plus importante que celle du T91. Toujours d'après¹⁹, une fine couche d'oxyde de chrome ou de spinelle Fe-Cr peut recouvrir partiellement la surface de l'acier et protéger ainsi le T91 d'une dissolution égale à celle du fer dans l'alliage Pb-Bi.

A partir de ces résultats, la vitesse de dissolution du T91 dans l'installation MEGAPIE (vitesse de circulation l'alliage Pb-Bi environ égale à 1m/s), peut être estimée à 400°C : elle correspond à environ 43 $\mu\text{m}/\text{an}$, en prenant les résultats expérimentaux du T91. Cette vitesse de dissolution est très faible, il peut être supposé que la dissolution du T91 ne constituera pas un inconvénient majeur à l'utilisation du T91 comme matériau de structure de la cuve et de la "fenêtre" de la cible de spallations.

Lorsque la teneur en oxygène est supérieure à la teneur nécessaire à la formation de la magnétite, le T91 s'oxyde. Le régime d'oxydation du T91 est donc relié à une gamme de teneurs en oxygène dissous comprise, approximativement, entre la teneur nécessaire à la précipitation de la magnétite et celle correspondant à la limite de solubilité de l'oxygène dans l'alliage Pb-Bi (concordant avec la précipitation de PbO)⁷.

Dans le cas de l'oxydation du T91, une couche d'oxyde de structure duplex est observable à la surface du T91. Cet oxyde est constitué d'une couche de spinelle Fe-Cr au contact de l'acier T91 surmontée d'une couche de magnétite. A partir de plusieurs centaines d'heures d'oxydation dans l'alliage Pb-Bi saturé en oxygène à 470°C, une couche d'oxyde d'environ 5 µm d'épaisseur est observable. La teneur en oxygène dissout, la vitesse de circulation de l'alliage Pb-Bi et la température sont des paramètres influant fortement sur le processus de corrosion.

L'interprétation des différents résultats des recherches est difficile à clarifier à cause de la multitude de paramètres variant pour chaque expérience. Aussi, le rôle de chaque paramètre n'a pu être élucidé et le mécanisme d'oxydation n'a pas été découvert.

Dans l'installation MEGAPIE, aucun contrôle de l'oxygène dissous dans l'alliage Pb-Bi n'est prévu. L'importante quantité d'hydrogène générée par les réactions de spallations suggère que la teneur en oxygène devrait être plutôt faible.

IV.2. La fragilisation de l'acier T91 induite par l'alliage Pb-Bi

Pour qu'il y ait endommagement, il faut que la surface de la pièce d'acier soit mouillée par le métal liquide.

IV.2.1 Les mesures de mouillabilité

Le système métal liquide/substrat est considéré comme mouillant si l'angle de mouillage θ (figure I-9) est inférieur à 90°C et non mouillant s'il est supérieur à cette valeur

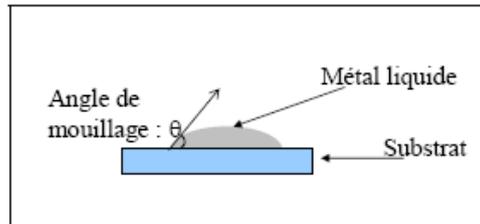


Figure I-9 : Définition de l'angle de mouillage θ entre un liquide et un substrat.

Des expériences de mouillage du fer, et deux aciers Fe-7Cr et T91 par le plomb^{20,21,22}, l'alliage Pb-Bi²² et le bismuth²³ sont recensées dans la littérature. Elles ont été réalisées selon différentes variantes de la technique de la goutte posée. Ces techniques sont schématisées à la figure I-10.

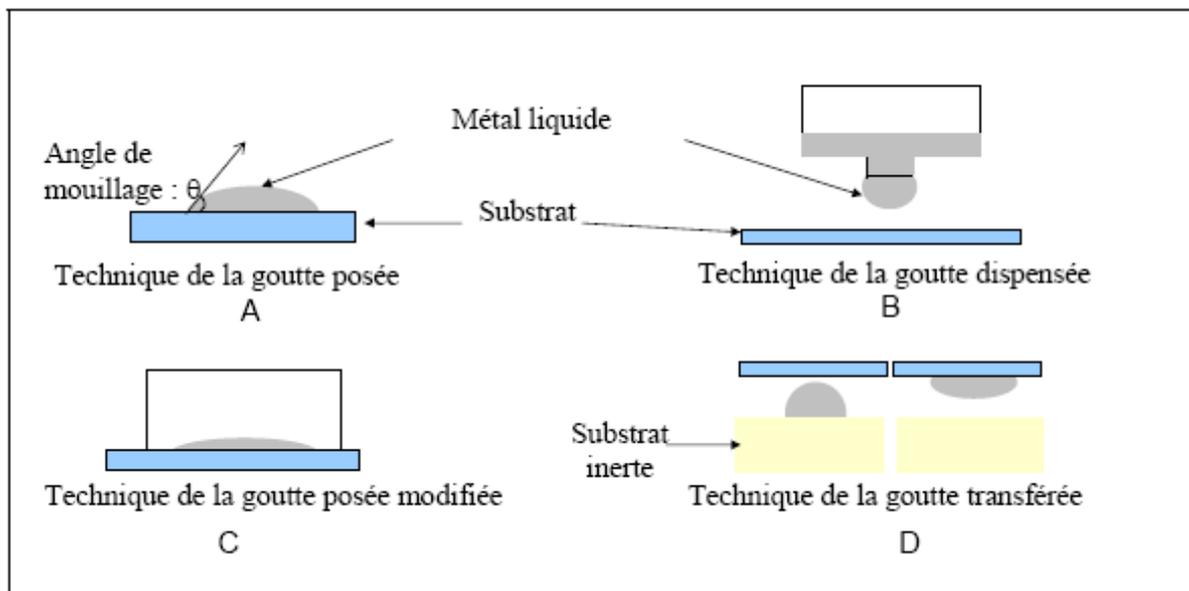


Figure I-10 : Différentes techniques utilisées pour mesurer la mouillabilité : (A) technique de la goutte posée, (B) technique de la goutte dispensée, (C) technique de la goutte posée modifiée, (D) technique de la goutte transférée

Toutes ces expériences ont été réalisées sous hélium ou sous vide secondaire à 10^{-5} Pa. Seuls les systèmes exploitant le système Bi/Fe se sont déroulés sous un environnement réducteur H_2 . La teneur en oxygène dans le milieu n'est pas précisée pour les expériences effectuées dans le plomb pur et dans l'alliage Pb-Bi. Les résultats de ces travaux sont rassemblés à la figure I-11.

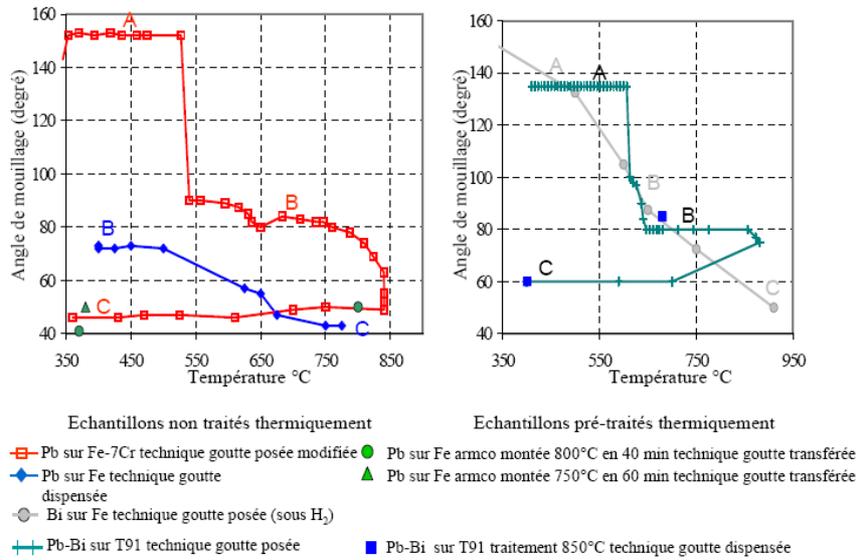


Figure I–11 : Récapitulatif des résultats de mouillage des métaux liquides plomb, bismuth et alliage Pb-Bi sur les substrats Fe, Fe-7Cr et T91, obtenus dans la littérature^{20,21,22,23}.

La figure I–11 montre que l'angle de mouillage diminue avec l'augmentation de la température. Les différents paliers observés sur ces courbes sont attribués par les auteurs^{20,21,22} à un changement de nature du substrat ou du métal liquide. Les caractéristiques de chaque palier sont données ci-dessous :

Le palier A correspond à un système métal liquide/substrat non mouillant : l'angle de mouillage est supérieur à 90°. Certains auteurs^{20,21,22} attribuent donc ce palier à la présence d'une fine pellicule de PbO (pour l'alliage Pb-Bi et le plomb) ou de Bi₂O₃ (pour le bismuth seul) recouvrant la surface du métal liquide. Cette fine pellicule d'oxyde retient le métal liquide et augmente la valeur de l'angle de mouillage. Lorsque la température augmente, les oxydes PbO et Bi₂O₃ se dissolvent dans le métal liquide (ΔG° de la réaction d'oxydation augmente à mesure que la température augmente). A une température particulière, la dissolution est telle que la pellicule se rompt et le métal liquide se déverse sur le substrat. Un brusque changement d'angle de mouillage se produit alors : il passe de celui du palier A à celui du palier B. Il convient toutefois de remarquer que ces paliers ne sont observés que dans le cas où les techniques de la goutte posée ou goutte posée modifiée sont utilisées (figure I-11).

La technique de la goutte transférée et celle de la goutte dispensée permettent de rompre cette pellicule avant le contact entre la goutte de métal liquide et le substrat. Le palier B est ainsi directement obtenu. Il correspond à un système mouillant : l'angle de mouillage est inférieur à 90°. Ce palier est plus ou moins bien marqué mais il semble observable quelle que soit la

technique utilisée. A haute température lors des traitements thermiques des échantillons, la sublimation de la couche d'oxyde native sur le plomb-bismuth se produit et mène à la disparition de ce palier selon^{20,21,22} : les valeurs caractéristiques de l'angle au palier B seraient donc liées au système métal liquide/substrat métallique oxydé.

Le palier C correspond à une situation de mouillage. "Il semble improbable cependant qu'il y ait contact direct entre le métal liquide et le substrat car dans ce cas il y a mouillage total avec un angle proche de 0°". On peut parler de mouillage réactif dans ce cas.

Il s'avère ainsi que les angles de mouillage du palier B, attribués au système métal liquide (plomb, bismuth, alliage Pb-Bi) déposé sur substrat oxydé, sont toujours inférieurs à 90° : le métal liquide mouillerait donc toujours l'oxyde natif présent à la surface des aciers (Fe₃O₄ et le spinelle à base de Fe-Cr). Ainsi, le plomb et le bismuth pourraient donc pénétrer au sein de la couche d'oxyde, dans des nano-canaux, sans autre condition nécessaire. La diffusion de l'oxygène par voie liquide à travers ces nano-canaux de plomb et de bismuth serait donc possible. Toutefois, certains auteurs²³ ont réalisé des expériences de mouillage du fer par le bismuth en augmentant progressivement la pression partielle en oxygène dans l'enceinte. Ils ont remarqué que l'angle de mouillage diminuait avec l'augmentation de la teneur en oxygène. La présence d'oxygène augmenterait donc la mouillabilité du fer par le bismuth. En fait, il semblerait que les substrats oxydés soient plus aptes à être mouillés par les métaux liquides oxydés. Ceci est par ailleurs corroboré par le fait qu'en présence d'une trop faible quantité d'oxygène, seul le plomb de l'eutectique Pb-Bi soit oxydé et se retrouve à l'intérieur des nano-canaux de l'oxyde de fer.

Pour conclure :

- la littérature montre que le plomb et le bismuth mouillent les oxydes de fer et de Fe-Cr. La pénétration de plomb et de bismuth dans les nano-canaux est donc possible.
- l'oxygène joue un rôle important dans les propriétés de mouillage par le métal liquide du substrat, qu'il convient d'éclaircir définitivement.

IV.2.2 Les caractéristiques du processus de fragilisation

La fragilisation induite par l'eutectique Pb-Bi peut être régie par trois types de phénomènes. Ceux-ci sont caractérisés :

- par une pénétration intergranulaire fragilisante. Ce phénomène peut être observable en présence ou non d'une contrainte extérieure ;

– par la nature du mode de rupture du matériau : une transition ductile-fragile est mise en évidence lors de l'examen faciès de rupture. Ce phénomène est lié à une adsorption des atomes du métal liquide sur l'acier. Contrairement au phénomène précédent, il peut être observé sur des mono-cristaux ;

– par une diminution de la ductilité du matériau. Quelle que soit la cause microscopique et la nature ductile ou fragile du faciès de rupture, ce mode de fragilisation est défini par une diminution de la ductilité et de la résistance du matériau.

Du point de vue de la pénétration intergranulaire, si l'eutectique Pb-Bi pénètre dans les joints de grains lors d'immersions à haute température (supérieure à 600°C), à très faible teneur en oxygène dissous dans l'eutectique Pb-Bi, ce processus est lent ou rapidement arrêté²⁴. Ce processus est incapable d'amorcer des fissures lors de tests de traction *ex situ*, à température ambiante²⁴. Le couple T91/eutectique Pb-Bi n'apparaît pas comme un couple fragilisant contrairement aux couples $\text{Cu}_{\text{solide}}/\text{Bi}_{\text{liquide}}$ ²⁵ et $\text{Al}_{\text{solide}}/\text{Ga}_{\text{liquide}}$ ²⁴.

Le phénomène de fragilisation lié à une transition ductile-fragile du mode de rupture est fortement dépendant de quatre paramètres : la température, la teneur en oxygène dissous dans l'alliage Pb-Bi, la présence de points de concentration de contraintes et l'augmentation de la dureté de l'acier.

Ce phénomène est fortement lié à la réduction de l'énergie de surface de l'acier par adsorption d'atomes du métal liquide à la surface de l'acier. Des calculs *ab-initio* à l'échelle atomique montrent que, lors d'une simulation de l'adsorption d'atomes de Pb-Bi à la surface de grains de fer, la diminution de l'énergie de surface est comprise entre 16 et 35 % (en fonction de l'orientation cristallographique du grain de fer)²⁶. La cause de ce type de fragilisation (adsorption du métal liquide à la surface de l'acier) nécessite donc un contact direct entre l'acier et le métal liquide.

Aussi, ce mode de fragilisation est fortement lié au régime de corrosion de l'acier (dissolution ou oxydation), *i.e.* à la teneur en oxygène dissous dans le métal liquide. En effet, lorsque la teneur en oxygène est élevée, une couche d'oxyde se forme à la surface du matériau et empêche un contact direct entre le métal liquide et l'acier. En revanche, lorsque la teneur en oxygène dissous dans l'eutectique Pb-Bi est faible, la corrosion de l'acier suit un régime de dissolution et un contact intime peut se créer entre les métaux liquides et solides par mouillage. Une expérience originale a mis en évidence le rôle de la présence d'une couche d'oxyde dans la protection à la fragilisation du T91 par l'eutectique Pb-Bi²⁷. La couche d'oxyde native, présente à la surface des échantillons de T91, a préalablement été retirée par bombardement d'ions dans une chambre ultravide. Ce retrait de la couche d'oxyde est suivi

d'un dépôt, par PVD, d'atomes de plomb et de bismuth à la surface du T91. Un essai de traction est ensuite réalisé à 340°C sous balayage d'hélium. Un mode de rupture mixte, fragile-ductile est observable sur le faciès de rupture de l'échantillon. La zone fragilisée ne se situe qu'à la périphérie de l'échantillon alors que la rupture ductile se produit au niveau du cœur du T91. Les auteurs expliquent ce phénomène par une pénétration de l'alliage Pb-Bi liquide dans les fissures formées par l'essai de traction²⁷. La quantité d'atomes de plomb et de bismuth déposée à la surface du T91 est cependant faible et correspond à une épaisseur de quelques centaines de nanomètres. De plus, le faciès de rupture ductile de l'acier T91 est également retrouvé lorsque la quantité d'alliage Pb-Bi n'est plus suffisante pour pénétrer jusqu'au front de fissure²⁷.

Un effet de concentration de contraintes facilite aussi l'observation d'une transition ductile-fragile du mode de rupture du T91. Cette concentration de contraintes peut être favorisée par une entaille dans le T91^{28, 29}.

La température joue un rôle important dans la transition ductile-fragile du mode de rupture de l'acier : l'obtention d'un faciès fragile semble favorisée à une température avoisinant 350°C pour le T91²⁴. La littérature russe montre que le domaine de fragilisation d'un acier Fe-1Cr-1Mo par l'alliage Pb-Bi se situe entre 350 et 400°C²⁴. L'augmentation de la dureté de l'acier T91 (par traitements thermiques) semble faciliter la transition ductile-fragile du mode de rupture du T91. Des expériences de fragilisation de l'acier T91 par le plomb liquide ont été réalisées à 350, 400 et 425°C sur des échantillons entaillés, durcis et non durcis²⁹. Ces expériences montrent l'impact de la température et du durcissement du matériau vis-à-vis de la fragilisation par le métal liquide. Les échantillons non durcis n'ont présenté que des faciès de rupture ductile, quelle que soit la température d'essai. En revanche, les échantillons durcis ont présenté à 350 et à 400°C des faciès de ruptures fragiles. A 450°C un domaine mixte fragile-ductile est observable sur les échantillons durcis. Cette expérience montre que le durcissement du T91 favorise la fragilisation par le plomb liquide. De plus, l'augmentation de la température limite la fragilisation par le plomb liquide. Aussi ce phénomène de fragilisation ne peut se produire que dans des cas bien précis : avec des échantillons durcis et "entaillés" (mécaniquement ou par processus de corrosion), dans un domaine de températures avoisinant 350-400°C, lorsque la teneur en oxygène est faible et qu'un contact intime entre le T91 et le métal liquide se produit. Le dernier mode de fragilisation par les métaux liquides est défini par une diminution de la ductilité du matériau. Cette perte des qualités mécaniques du matériau se manifeste :

- lors de tests de traction effectués en milieu Pb-Bi liquide, par une diminution de l'élongation à rupture, par rapport aux mêmes tests effectués dans l'air (figure I-12 (A))²⁷ ;
- lors de tests de fatigue effectués *in situ* dans l'alliage liquide, par une diminution du nombre de cycles à rupture, par rapport aux mêmes tests effectués dans l'air (figure I-12 (B))²⁸.

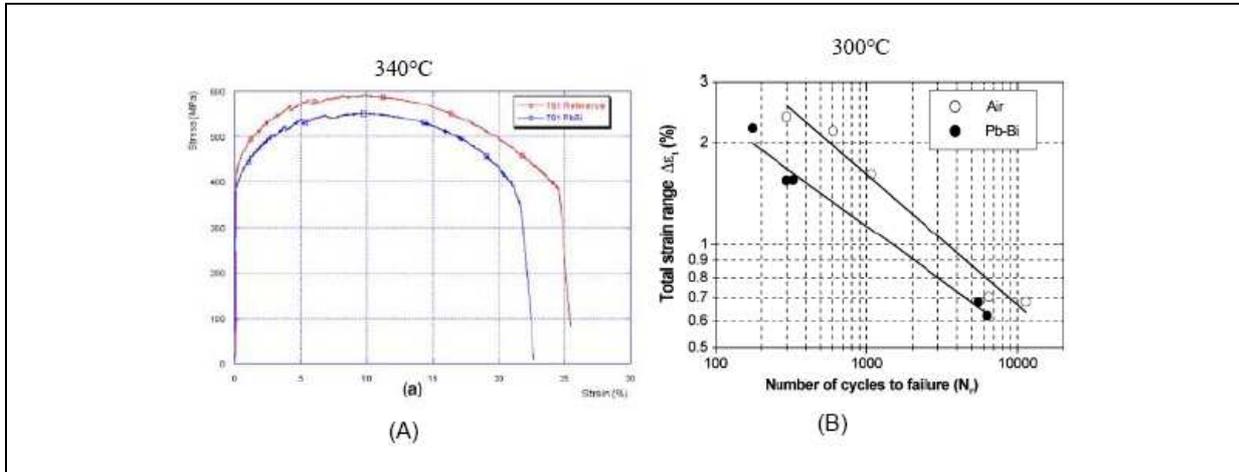


Figure I-12 : (A) essai de traction effectué sur un échantillon de T91 à 340°C dans l'eutectique Pb-Bi²⁷. (B) essais de fatigue effectués sur des échantillons de T91 dans l'eutectique Pb-Bi et dans l'air, à 300°C²⁸.

Vogt et al.²⁸ ont souligné que la durée de vie de l'éprouvette de fatigue dans l'eutectique Pb-Bi diminuait d'un facteur deux environ par rapport à celle de l'éprouvette de fatigue dans l'air. Les auteurs²⁸ remarquent, pour les essais de fatigue dans l'air, qu'une multitude de microfissures sont formées parallèlement à la fissure principale provoquant la rupture de l'échantillon (figure I-13 (A)). En revanche, lors des essais de fatigue dans l'alliage Pb-Bi une seule fissure se forme (figure I-13 (B)). Aussi, suggèrent-ils une différence de mécanisme d'amorçage et de propagation des fissures dans l'air et dans l'eutectique Pb-Bi. Dans l'air les fissures de tailles microscopiques se forment par coalescence de plus petites fissures. En revanche, cette étape ne se produit pas dans l'alliage Pb-Bi.

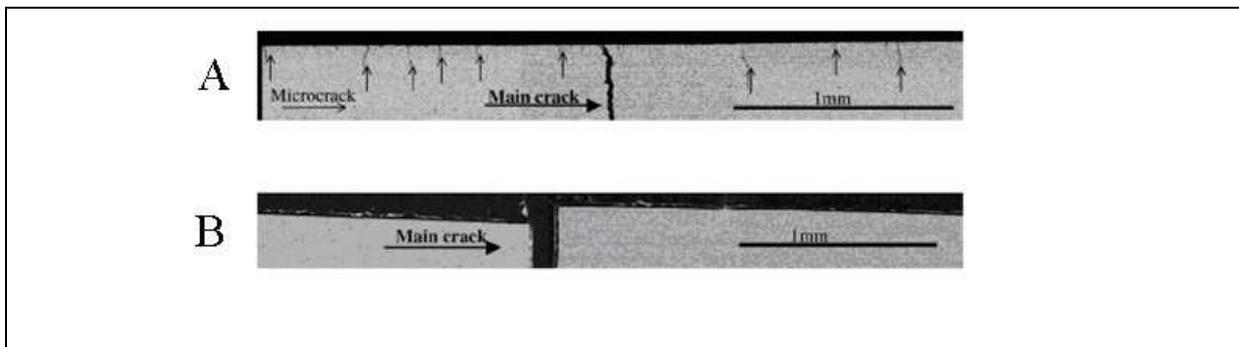


Figure I-13 : (A) coupe transverse d'un échantillon de T91 après essai de fatigue dans l'air à 300°C (B) coupe transverse d'un échantillon de T91, après essai de fatigue dans l'eutectique Pb-Bi à 300°C²⁸

La fragilisation de l'acier T91 induite par l'alliage Pb-Bi liquide peut être observable à des températures plutôt inférieures à 400°C.

Ainsi, Il s'avère nécessaire de considérer simultanément les deux types d'endommagements (corrosion/oxydation et fragilisation) s'il est question de développer de nouveaux matériaux résistants. Dans cette optique, un certain nombre de travaux ont été dédiés à l'élaboration de revêtements permettant la formation d' Al_2O_3 . Ceci amène à considérer l'ensemble des oxydes réputés résistants à l'oxydation haute température, à savoir Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 et de vérifier leurs performances dans les conditions de fonctionnement des réacteurs ADS. De plus, concernant la fragilisation par Pb-Bi liquide, et notamment la propriété de mouillabilité, il semble également pertinent de s'intéresser aux matériaux céramiques tels que les borures et les carbures. Ces derniers présentant notamment la propriété de former les oxydes protecteurs de l'oxydation, respectivement B_2O_3 et Cr_2O_3 .

V. Généralités sur les oxydes protecteurs à haute température : Al_2O_3 , Cr_2O_3 et SiO_2 .

Les alliages à base de fer et de nickel sont largement employés en tant que matériaux de structure dans les applications haute température. La diversité de leur composition permet de répondre au mieux aux contraintes physico-chimiques imposées par les applications envisagées. Dans de nombreux cas, une résistance adéquate aux atmosphères oxydantes est revendiquée par le cahier des charges et est généralement obtenue par l'emploi des éléments d'alliage chrome, aluminium et silicium. Ces derniers ont une affinité pour l'oxygène relativement importante et ainsi, leur introduction à des teneurs seuils, telles que 20 à 23 % massique de chrome dans le cas des matériaux à base de nickel, permet l'édification d'une couche d'oxyde superficielle. Si cette dernière est suffisamment compacte et couvrante, elle limite sur le long terme la progression de la réaction d'oxydation et par conséquent, la consommation de l'alliage.

V.1. Propriétés chimiques

Comme l'indique Doychak³⁰, une couche d'oxyde doit posséder différentes propriétés chimiques pour être protectrice à haute température :

1. Elle doit avoir une haute stabilité thermodynamique. Celle-ci est déterminée par la variation d'enthalpie libre ΔG de la réaction d'oxydation de l'élément M menant à la formation de l'oxyde M_xO_y suivant :



- L'enthalpie libre de formation peut s'écrire sous la forme

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{(a_M)^x \times (a_{O_2})^{\frac{y}{2}}} \right), \quad (Eq. I - 2)$$

où ΔG° est l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde M_xO_y et où les coefficients $a_{M_xO_y}$, a_M et a_{O_2} ont respectivement les activités de l'oxyde, de l'élément métallique M et de l'oxygène. En considérant les activités $a_{M_xO_y}$ et a_M égales à 1 et en assimilant l'activité en oxygène à sa pression partielle, l'Eq. I-2 devient :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - \frac{yRT}{2} \ln P_{O_2} \quad (Eq. I - 3)$$

La figure I-14 représente la variation des valeurs d'enthalpies libres standard de formation en fonction de la température pour les oxydes les plus couramment rencontrés à haute température. Celle-ci révèle que l'alumine est, entre 800 et 1400°C, l'un des oxydes possédant la plus faible enthalpie libre de formation standard. De plus, les pressions de vapeur de l'alumine restent à haute température très faibles quelle que soit la pression partielle d'oxygène (figure I-15). Ces deux caractéristiques traduisent l'importante stabilité thermodynamique de l'alumine à haute température.

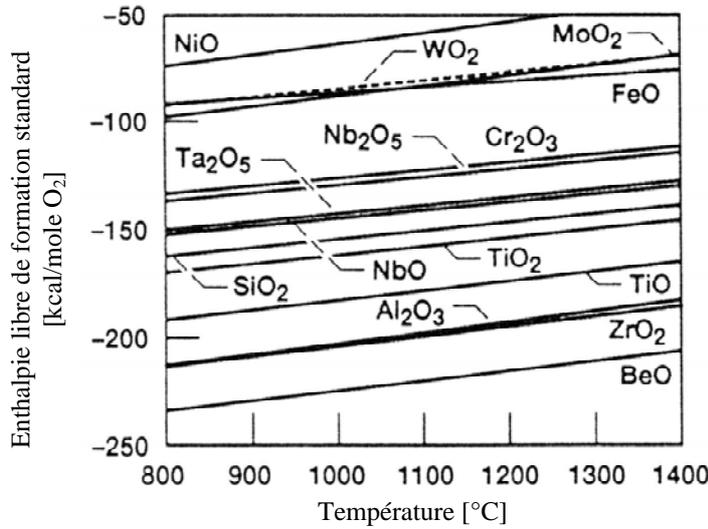


Figure. I-14 : Enthalpies libres de formation standard de certains oxydes³⁰

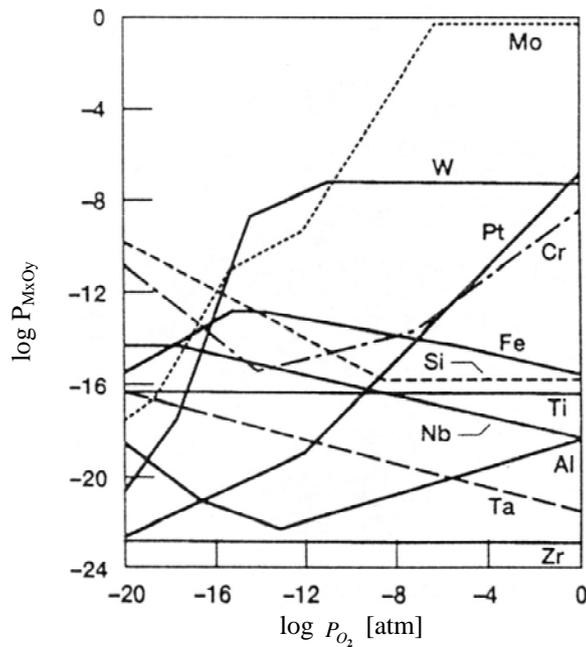


Figure I-15 : Pressions de vapeur à haute température des oxydes formés à partir des éléments métalliques sélectionnés³⁰

2. L'oxyde doit posséder une cinétique de croissance lente. Les cinétiques de croissance des oxydes dits « protecteurs » suivent une loi parabolique donnée par :

$$x^2 = k_p t \quad (\text{Eq. I-4})$$

où x est l'épaisseur de la couche d'oxyde, t la durée d'exposition à haute température et k_p la constante d'oxydation parabolique. Dans ce cas, la diffusion d'espèces moléculaires, ioniques ou même électroniques à travers la couche d'oxyde en formation limite la vitesse de réaction. La diffusion des espèces est dépendante de la structure cristallographique de l'oxyde mais

aussi de la nature et du nombre des défauts atomiques, de la microstructure et des propriétés électroniques. D'après la théorie de Wagner, seul le déplacement des espèces ioniques M^{n+} et O^{2-} est responsable de la croissance des couches d'oxydes. Il distingue par conséquent deux cas : celui dans lequel la diffusion cationique vers la surface de la couche d'oxyde est majoritaire et celui dans lequel le transport de l'espèce O^{2-} vers l'interface oxyde/substrat est prépondérante. Rappelons que les oxydes sont rarement stœchiométriques. Ils sont classés suivant leurs propriétés semi-conductrices : semi-conducteurs de type n (excès de l'élément métallique ou déficit d'oxygène), de type p (déficit de l'élément métallique ou excès d'oxygène) ou encore amphotères. Ces propriétés jouent un rôle prépondérant sur les phénomènes diffusionnels contrôlant la croissance de l'oxyde. Notons encore, comme l'indique la figure I-16, que Al_2O_3 et SiO_2 sont des composés relativement stœchiométriques qui possèdent les constantes d'oxydation paraboliques les plus faibles des oxydes dits « protecteurs ».

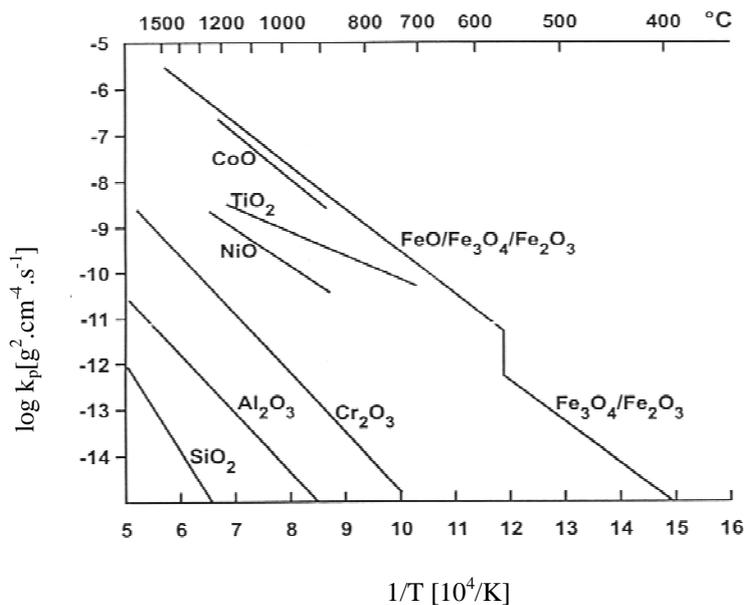


Figure I-16 : Variation des constantes d'oxydation paraboliques de différents oxydes en fonction de la température³¹

3. L'oxyde doit être imperméable aux espèces agressives présentes dans l'atmosphère oxydante/corrosive. Dans le cas de l'oxydation, l'oxygène de l'atmosphère est adsorbé sur la couche d'alumine par formation d'anions O^{2-} . La cinétique de diffusion des ions O^{2-} dans une couche d'alumine α compacte et adhérente est suffisamment lente pour considérer l'alumine comme une barrière efficace contre l'oxygène environnant.
4. L'oxyde doit avoir une certaine capacité à se reformer après rupture. Ceci est possible lorsque l'approvisionnement en élément A est suffisant pour assurer la réaction d'oxydation.

La rupture répétée de la couche d'oxyde peut cependant rapidement conduire à la consommation quasi-totale de l'élément A à la surface du matériau. Lorsque le réservoir est épuisé, d'autres oxydes généralement moins protecteurs se forment et conduisent à l'oxydation accélérée du matériau. Pettit³² a établi de façon expérimentale en fonction de la température les limites de concentration à partir desquelles l'oxydation sélective de l'aluminium n'est plus possible dans le système Ni-Al. Comme l'indique la figure I-17, la limite se situe approximativement à 25 at.% d'aluminium jusque 1200°C.

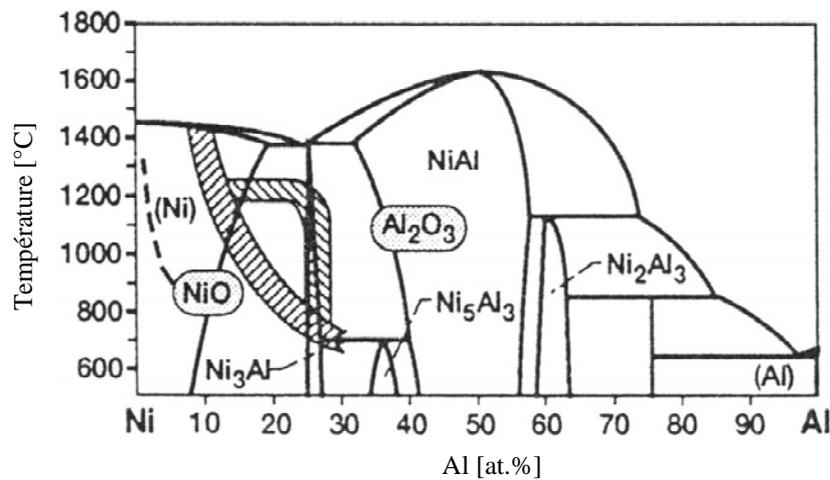


Figure I-17 : Domaines de formation des oxydes NiO et Al₂O₃ dans le système Ni – Al en fonction de la concentration et de la température³²

V.2. Propriétés mécaniques

Les oxydes haute température dits « protecteurs » doivent également posséder de bonnes propriétés mécaniques. Cela implique que la couche d'oxyde possède une bonne adhérence au substrat, synonyme de résistance aux contraintes mécaniques auxquelles elle peut être soumise.

Trois types de contraintes sont dénombrés^{33,34} et énumérés ci-dessous :

1. les contraintes de croissance ($\sigma_{\text{croissance}}$) dépendant principalement des variations de volume issues de transformations de phases se produisant lors de l'oxydation du métal, de la géométrie du matériau ou encore de la formation d'un nouvel oxyde au sein même de la couche déjà existante (contraintes dites « intrinsèques »^{35,36,37,38}).

Le coefficient de Pilling-Bedworth R_{PB} , défini par la relation :

$$R_{PB} = \frac{V_{ox}}{x.V_m}, \quad (Eq. I-5)$$

où x est le coefficient intervenant dans la réaction de l'Eq. I-1, V_{ox} et V_m les volumes molaires de l'oxyde et de l'alliage métallique, permet d'estimer grossièrement l'importance des contraintes issues des variations de volume lors de la transformation du métal en oxyde. Lorsque R_{PB} est proche de 1, les contraintes devraient être minimales. Cependant, comme le souligne Landolt³⁹, ce critère ne tient compte ni de la faculté qu'a le système alliage-oxyde à diminuer les contraintes par déformation élastique ou plastique, ni de l'influence du mécanisme de croissance. L'expérience a montré que les contraintes de croissance sont généralement de compression dans le cas d'oxydes croissant par diffusion anionique et de tension dans le cas d'oxydes croissant par diffusion cationique. Ceci est notamment vérifié dans le cas de l'alumine dont les contraintes mesurées dans la couche d'oxyde en cours de formation sont de nature compressive alors que la diffusion des ions O^{2-} contrôle majoritairement la cinétique de croissance de l'oxyde.

2. Les contraintes thermiques ($\sigma_{thermique}$), liées d'une part aux coefficients de dilatation de la couche d'oxyde et du métal qui ne varient pas de façon identique avec la température^{40,41,42} et d'autre part, au rapport entre l'épaisseur de la couche d'oxyde et celle du substrat.

Un oxyde possédant généralement un coefficient de dilatation inférieur à celui de l'alliage métallique sur lequel il s'est formé, une baisse de température entraîne des contraintes de compression pouvant conduire au décollement ou à l'écaillage de la couche d'oxyde^{43,44}.

3. Les contraintes d'origine extérieure (σ_{ext}) issues des conditions spécifiques de test ou de service (applications de contraintes, force centrifuge, ...).

La contrainte globale résulte de la somme des trois types de contraintes décrites ci-dessus:

$$\sigma = \sigma_{croissance} + \sigma_{thermique} + \sigma_{ext}, \quad (Eq. I-6)$$

où $\sigma_{ext} = 0$ dans le cas de tests d'oxydation isothermes ou cycliques standard. De plus, comme le souligne Huntz³⁵, les contraintes de croissance sont généralement négligeables par rapport aux contraintes thermiques. En effet, la comparaison des valeurs de contraintes mesurées indiquent clairement que la majeure partie des contraintes est générée par les cyclages thermiques. La figure I-18 illustre l'effet du cyclage thermique sur la variation de masse d'un alliage métallique. Ainsi, un matériau donné peut présenter en oxydation isotherme une prise de masse régie par une loi parabolique, alors qu'en conditions d'oxydation cyclique, il peut être le siège d'une perte de masse due à l'écaillage de la couche d'oxyde. Chaque cycle se

compose alors d'une phase de croissance correspondant à la phase haute température du cycle suivie d'une rapide perte de masse due à la phase de refroidissement.

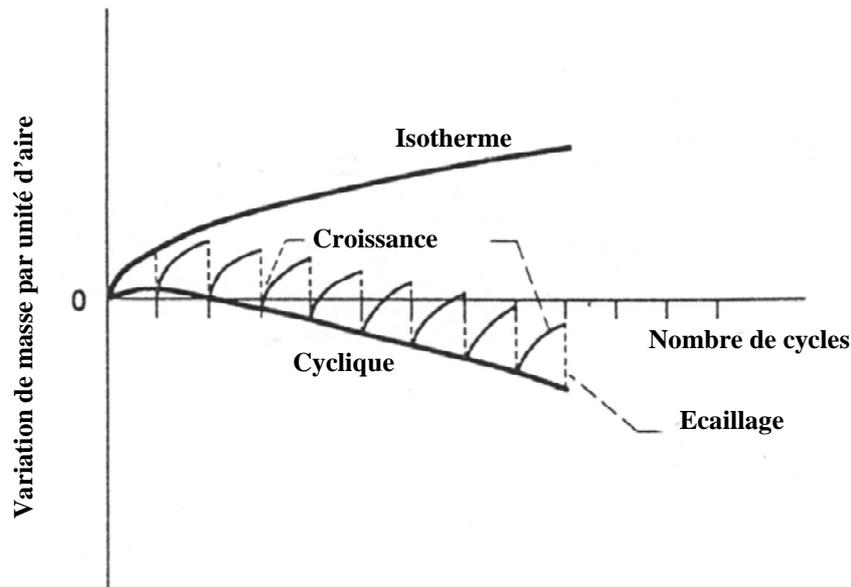


Figure I-18 : Schéma du comportement en oxydation isotherme et cyclique d'un alliage métallique pour lequel la couche d'oxyde formée est sujette à l'écaillage³⁰

Les contraintes citées auparavant jouent un rôle essentiel dans le comportement des couches d'oxyde car elles sont, à plus ou moins long terme, toujours responsables de la dégradation de l'oxyde. En effet, la tendance des systèmes métal/oxyde à relaxer les contraintes conduit à la déformation élastique ou plastique de l'oxyde. Dans le cas de déformations plastiques, plusieurs phénomènes tels que l'écaillage, le décollement, la déformation ou encore la fissuration de la couche d'oxyde accompagnent généralement la relaxation des contraintes.

La connaissance des caractéristiques mécaniques (module de Young, coefficient de Poisson, énergie de surface de cohésion, relations contrainte/déformation,...) des systèmes métal/oxyde sont donc de première importance puisqu'elle permet de mieux comprendre la nature des modes de relaxation des contraintes. Néanmoins, comme le souligne clairement Schütze^{45,46}, contrairement aux principes de déformation et de rupture classiques prévalant à température ambiante, les propriétés mécaniques d'une couche d'oxyde à haute température sont également intimement liées aux processus d'oxydation. En d'autres termes, les propriétés mécaniques dépendent de la composition du matériau mais aussi de la distribution et de l'orientation des défauts physiques (porosité, micro-fissures, joints de grains,...). L'extension du concept de propriété mécanique à des paramètres régissant les mécanismes d'oxydation

haute température permet donc de mieux appréhender le véritable comportement mécanique des couches d'oxydes. Les phénomènes de pseudo-plasticité tels que la cicatrisation répétée de micro-fissures et de zones écaillées ou encore l'influence de contraintes issues de la croissance de l'oxyde donnent un meilleur aperçu des mécanismes conduisant à la déformation puis finalement à la dégradation de l'oxyde.

VI. D'autres matériaux céramiques

VI.1. Les borures de fer

Les revêtements de bore sont souvent développés sur des aciers ou du fer pour leur conférer de meilleures résistances à la corrosion et à l'érosion^{47,48}. Des couches de borures de fer (FeB, Fe₂B) très dures sont formées sur la surface des ces matériaux. En 1996, Miyashita *et al.*⁴⁹ ont déposé du bore sur du fer ou des aciers en mettant en œuvre des plasmas à basse température. Des dépôts variables ont été obtenus que ce soit au niveau de l'épaisseur, de 1 à 20 µm, ou de la composition des dépôts (MoB, FeB, Fe₂B, Cr₂B, ...). En 2007, Taktar⁵⁰ a étudié les propriétés mécaniques de ces borures. Pour ce faire, il a mis en œuvre un bain de sel de bore à l'aide de borax, d'acide borique et de ferro-silicium, à une température comprise entre 800 et 950°C. Les traitements duraient de 3, 5 et 7 h. Les revêtements sont constitués majoritairement de deux couches, respectivement de Fe₂B et FeB, contenant les composés Ni₃B et CrB. La même année, Campos *et al.*⁵¹ confirment l'existence de ces deux couches en étudiant un autre acier, l'AISI 304.

La technique de packcémentation a été utilisée que récemment. C'est une équipe ukrainienne⁵² qui a formé ces revêtements à partir de l'agent activant KBF₄. Grâce à cette technique, ils ont pu déposer du bore, générant grâce à l'interdiffusion du bore et des éléments de l'acier (en particulier, le fer et le chrome) un revêtement formé de deux couches⁵³ :

- près de l'acier, une couche plus riche en élément de l'acier qu'en bore : (Fe,Cr)₂B
- à la surface, une couche plus riche en bore : (Fe,Cr)B₂.

Enfin pour obtenir une amélioration de la résistance à l'oxydation, le bore est généralement introduit en faible quantité dans les alliages destinés à des applications à haute température dans le but de fluidifier les oxydes protecteurs formés et ainsi colmater les éventuelles fissures qui s'y développeraient⁵⁴. Cependant dans le cas des aciers, les borures de fer sont connus pour subir une dégradation par le processus d'oxydation. En effet, ce phénomène apparaît

pour des basses températures situées entre 300°C et 400°C. Le bore s'oxyde très vite en présence de faible pression d'oxygène. Les auteurs^{55,56,57} ont montré que les borures de fer s'oxydent de la façon suivante :

- la couche externe FeB réagit avec l'oxygène pour former B₂O₃ et Fe₂O₃. Parallèlement, le fer libéré réagit avec FeB encore présent pour former Fe₂B ;
- puis, quand toute la couche de FeB est oxydée, Fe₂B forme une couche poreuse qui réagit de la même façon avec l'oxygène.

Les oxydes formés dans ces conditions ne sont pas protecteurs. La température critique à partir de laquelle la couche FeB s'oxyde est égale à 300°C et à 400°C dans le cas de Fe₂B.

VI.2. Les carbures de chrome

La chromisation des aciers permet de développer des couches de carbures. Les carbures sont connus pour avoir de bonnes propriétés mécaniques. Les travaux de Kimmel⁵⁸ ont montré que ces carbures développés sur un acier XC65 n'étaient pas mouillés pas le plomb[‡]. L'avantage de ces revêtements sur leurs homologues à base d'aluminures ou de siliciures repose sur la stabilité des carbures sous faible pression d'oxygène qui confère aux aciers de bonnes propriétés chimiques en plus des bonnes propriétés mécaniques figure I-19.

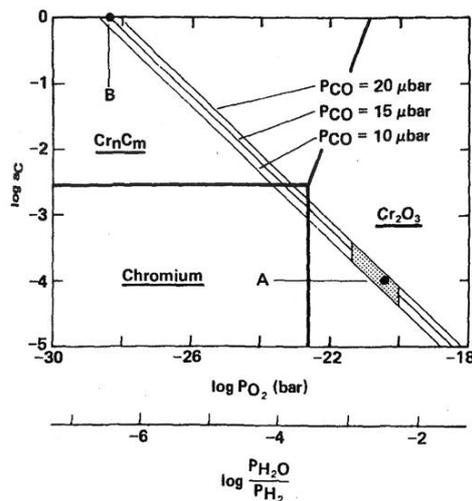


Figure I-19 : Diagramme de Kellogg du chrome en présence d'oxygène et de carbone. Stabilité des carbures sous faible pression d'oxygène et de l'oxyde sous forte pression d'oxygène. Ces deux composés présenteraient une faible mouillabilité par Pb-Bi liquide selon Kimmel⁵⁸

[‡] Tests réalisés dans une ampoule sous vide secondaire contenant un échantillon chromisé et l'eutectique Pb-Bi.

Plus généralement, les carbures sont développés sur des aciers afin de renforcer leurs propriétés mécaniques et chimiques. Les dépôts sur acier XC65 développés par ^{58,59} au laboratoire ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- CrCl_3 est l'activateur qui permet d'avoir les conditions optimales de ce dépôt ;
- les couches obtenues sont de types M_{23}C_6 et M_7C_3 (avec $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) ;
- les tests d'oxydation ont montré leur bon comportement à l'air (815°C) et dans l'alliage plomb-bismuth (600°C).

Pour la réalisation de ce dépôt, l'auteur^{58,59} s'est appuyé sur les travaux de Harper *et al.* ^{60,61,62,63} qui ont aussi utilisé le procédé de pack cémentation. Ces auteurs ont concentré leurs travaux sur le co-dépôt de Cr et de Si. Le substrat est un acier ($\text{Fe-2,25Cr-1Mo-0,15C}$) et les activateurs sont NaF et NaCl.

Plus récemment, Kasprzycka *et al.*⁶⁴ en 2004 ont réalisé le dépôt de chrome sur un acier. La composition chimique en masse du pack utilisé est la suivante : 85% de chrome pur, 1% de NH_4Cl et 14% de Kaolin. Leurs résultats ont montré la formation d'une couche duplex de $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ et $(\text{Cr,Fe})_2(\text{C,N})$. La dureté de ces deux couches avoisine 1600 Hv.

VI.3. Les aluminures de fer

Le revêtement intermétallique Fe-Al peut présenter une bonne résistance à l'oxydation à haute température et à la corrosion des aciers, grâce à la formation d'une couche d' Al_2O_3 protectrice jouant le rôle d'écran entre le substrat et l'environnement oxydant ou corrosif. Les études menées dans le cadre du GDR GEDEPEON⁶⁵ ont montré que certains revêtements d'alumine déposés sur l'acier T91 sont de bons candidats pour la lutte contre la corrosion. Ce type de revêtement a été largement étudié, que ce soit par le procédé de packcémentation ou par d'autres techniques comme par exemple celle dite du lit fluidisé «fluidised bed chemical vapor deposition» (FBCVD) mise en œuvre par Rohr^{66,67,68}. Cet auteur a effectué plusieurs essais en utilisant les deux techniques citées ci-dessus. Suivant la technique et l'activateur utilisé, les résultats sont sensiblement différents :

- par FBCVD et avec NH_4Cl , une couche superficielle de Fe_2Al_5 est formée ;
- par la packcémentation et avec NH_4Cl , le même composé de surface Fe_2Al_5 se forme ;
- si AlCl_3 est utilisé au lieu de NH_4Cl comme activateur, le revêtement obtenu est alors FeAl et non Fe_2Al_5 . Il se caractérise par une décroissance de la teneur en aluminium depuis la surface du revêtement jusqu'à l'interface avec l'acier.

De plus, Xiang *et al.*⁶⁹ ont déterminé quel était le meilleur activateur pour élaborer ce dépôt d'aluminium. Quatre activateurs ont ainsi été testés (NH₄Cl, NH₄F, AlCl₃, AlF₃), dans les mêmes conditions expérimentales : 4% massique d'aluminium, 2% massique d'activateur et 94% massique de diluant inerte (Al₂O₃), à 650°C durant 8h. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-2 : Effet du choix de l'activateur sur le résultat de la packcémentation d'un acier⁶⁹

Activateur	Masse gagnée ou perdue (mg/cm ²)	Phase à la surface
AlCl ₃	5,4	Fe ₁₄ Al ₈₆ puis FeAl ₃
NH ₄ Cl	-2,7	Fe ₂ Al ₅
AlF ₃	2,2	Fe ₂ Al ₅ et AlF ₃
NH ₄ F	0,9	Fe ₂ Al ₅ et AlF ₃

Ces expériences ont montré que les activateurs à base de fluorures ne sont pas efficaces. En effet, la couche formée est fine (2 à 4 µm) et non uniforme. De plus, des traces de AlF₃ non désiré ont été repérées.

En ce qui concerne NH₄Cl, une perte de masse significative est observée. Celle-ci est associée à la formation de chlorures de fer gazeux prouvant que l'acier s'est dégradé.

Enfin l'utilisation d'AlCl₃ permet d'élaborer une couche superficielle de l'ordre de 33 µm associée à un gain de masse. Cette couche est constituée de deux parties :

- une première couche superficielle de 8 µm d'épaisseur où le ratio Al/Fe diminue de 11 jusqu'à 3 ;
- une seconde où le ratio Al/Fe est constant et égal à 3 (*la phase la plus riche en aluminium est Fe₁₄Al₈₆*).

Ces résultats sont relativement surprenants dans la mesure où :

- NH₄Cl est moins stable que AlCl₃ et devrait donc conduire à des pressions de vapeur de chlorures supérieures de celles générées par AlCl₃. Or il s'avère que le revêtement est inexistant puisque l'auteur détecte une perte de masse globale ;



- Ce constat contradictoire concerne également entre la comparaison NH₄F et AlF₃ ;

- la composition très enrichie en Al du composé superficiel $\text{Fe}_{14}\text{Al}_{86}$ (puis FeAl_3) alors que les fortes pressions de chlorures d'aluminium générées classiquement par NH_4Cl ne conduisent qu'à la formation de Fe_2Al_5 .

VII. Elaboration de revêtement par la technique de pack cémentation

En conclusion, les résultats des études relatives à l'élaboration des revêtements protecteurs de l'oxydation à haute température montrent que les procédés CVD sont faciles à mettre en œuvre et permettent d'obtenir des revêtements épais et adhérents quelle que soit la géométrie des pièces. De plus, ils peuvent être optimisés en menant des calculs thermodynamiques qui permettent de prévoir la composition des précurseurs gazeux conduisant aux meilleurs revêtements.

La pack-cémentation est une extension de la méthode CVD, se produisant dans une enceinte étanche et sous vide secondaire dans laquelle le substrat à revêtir est enfoui dans un mélange de poudres appelé "cément". Celui-ci est constitué :

- du *donneur* qui est une poudre métallique (Cr, Al, Si, Fe, Mo, ...) dont la composition conditionne la nature chimique des couches déposées sur le substrat ; à la température de traitement, l'équilibre entre le cément et sa vapeur impose les pressions de vapeurs des constituants métalliques qui, elles mêmes, fixent la composition de la première couche du revêtement ;
- de l'*activant* qui est un halogénure introduit en faible quantité (F^- , Cl^- , Br^- et I^-), ayant pour rôle de favoriser le transport en phase gazeuse des espèces métalliques du mélange pulvérulent vers le substrat ;
- d'un *diluant inerte* qui permet d'éviter le frittage de la poudre ; Al_2O_3 est effectivement inerte alors que SiO_2 sous basse pression réductrice peut se transformer en SiO qui peut alors jouer le rôle d'activant ;
- d'un *modérateur* pour fixer les pressions partielles des constituants et éviter d'avoir des épaisseurs de dépôt trop importantes (exemple de Cr dans l'aluminisation).

Le dispositif est porté à la température souhaitée afin d'activer les différentes étapes intervenant dans le processus de formation du revêtement. Celles-ci sont schématisées à la figure I-20.

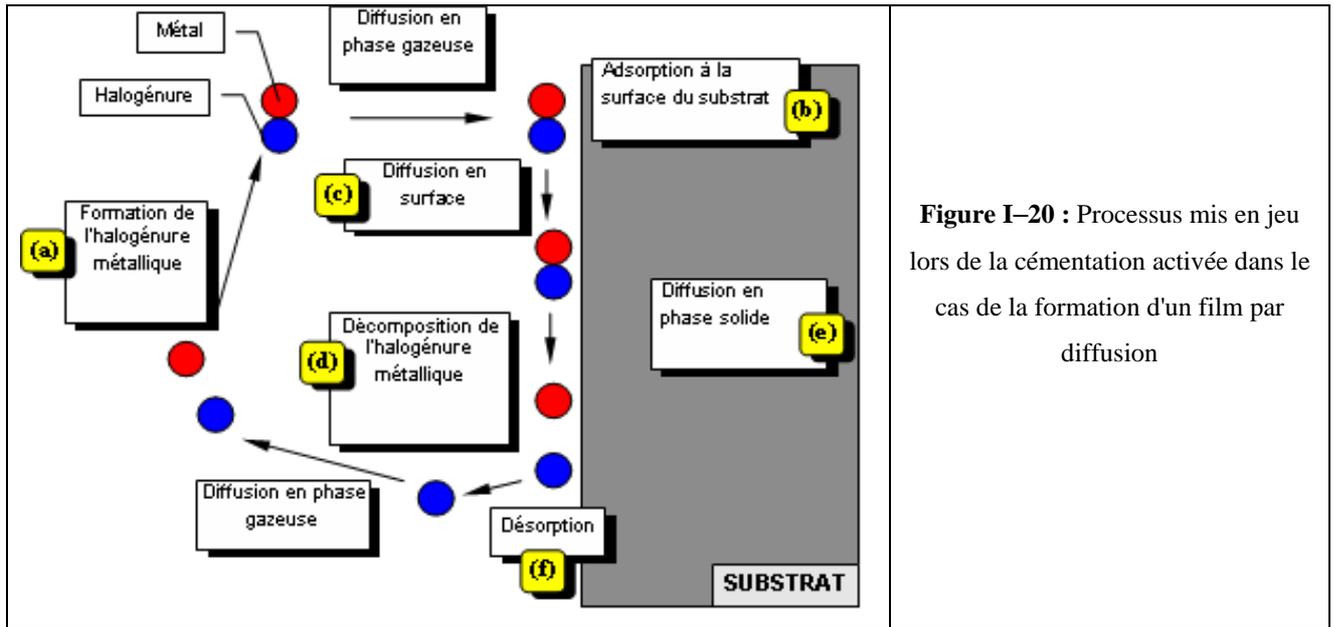


Figure I–20 : Processus mis en jeu lors de la cémentation activée dans le cas de la formation d'un film par diffusion

A la surface du substrat, les réactions chimiques susceptibles de se produire sont de 3 types : la dismutation, la décomposition, la réduction ou oxydation, le déplacement⁷⁰.

- La dismutation : un sous halogénure métallique se transforme en un autre plus substitué en halogène et entraîne le dépôt de l'élément métallique,



- La décomposition : les halogénures métalliques instables à haute température, ou les composés oxygénés peuvent subir une décomposition thermique,



- La réduction (ou l'oxydation) : elle nécessite la présence de réducteurs (ou oxydants)



- Le déplacement : il consiste en la volatilisation d'atomes du substrat suivi de leur remplacement par des atomes de la phase gazeuse.

Ces réactions fixent la concentration en métal d'apport à la surface du substrat et simultanément, la diffusion solide permet l'incorporation de l'élément dans le substrat.

De plus, pour que la réalisation d'un revêtement soit effective, plusieurs conditions doivent être remplies :

- la phase vapeur doit présenter un gradient de composition entre le ciment (source) et le substrat (puits) pour que les espèces gazeuses assurant le transport des éléments puissent migrer par diffusion moléculaire ;

- la composition du ciment doit être telle qu'il y ait un gradient d'activité négatif des éléments à transporter entre ciment et composés susceptibles de se former à la surface du substrat ;
- dans le cas de la cémentation activée, il doit exister des halogénures des différents composés à transporter ;
- les pressions partielles des halogénures des éléments à transporter doivent être du même ordre de grandeur pour permettre leur co-dépôt.

VII.1. Aspects thermodynamiques du procédé de pack-cémentation

Les réactions chimiques se produisant d'une part entre les éléments de l'alliage donneur et l'agent activant, et d'autre part entre la phase vapeur créée et le substrat, se déroulent en régime quasi-stationnaire assurant ainsi l'établissement d'équilibres locaux. De ce fait, la mise en œuvre de calculs thermodynamiques permet de prévoir la composition de la phase vapeur ainsi que celle de la première couche du revêtement déposée sur le substrat. Cette approche est rendue possible grâce à l'emploi des logiciels tels que GEMINI (1 et 2), HSC, thermocalc, etc.... Les calculs réalisés dans ce domaine ont notamment permis de déterminer la nature et la quantité des produits formés à partir des réactifs spécifiques (*alliages donneurs et agent activant particuliers*) et ainsi d'optimiser la composition des packs et des conditions de traitement mises en œuvre.

VII.1.1. Choix de l'alliage donneur (masteralloy)

Les activités de l'halogénure gazeux dépendent des réactifs impliqués dans la formation des halogénures (Eq. I-10 – I-12) et sur le type de source métallique mélangé dans la poudre du ciment.

Tous les exemples cités précédemment, montrent que la structure des dépôts dépend directement de la composition des masteralloys. Ce point particulier a été discuté par Da Costa *et al.*^{71,72} dans le cas du co-dépôt Al-Cr suivant que le processus s'effectue en haute ou basse activité. En effet, afin de réduire l'activité des sources métalliques pures constituant des packs d'activité maximum, des alliages contenant l'élément désiré sont généralement mis en œuvre. Par exemple, les alliages Al-Cr ou Fe-Cr sont typiquement employés pour réduire

l'activité du Cr pur, notamment de façon très importante à partir du premier alliage : les éléments Al et Fe agissant en tant que "neutralisants" pour produire de basses pressions partielles des halogénures de chrome⁷³.

VII.1.2. Choix de l'activateur

L'activateur est le réactif déterminant dans la réaction de formation des halogénures métalliques. D'un point vue général, un activateur instable donne un halogénure avec une haute pression partielle. Kung *et al.*⁷⁴ ont comparé l'efficacité des activateurs de NaCl, AlCl₃, NaF, AlF₃ et Na₃AlF₆ et sont arrivés à la conclusion que les sels fluorés entraînent la formation d'halogénures avec des pressions partielles plus élevées que leurs homologues chlorurés. En outre, la pression partielle en général diminue en utilisant les sels de bromures ou d'iodures⁷⁵. Ainsi, dans certaines applications précises telles que le co-dépôt de Al-Cr, pour les quelles l'utilisation des fluorures ne permet pas d'obtenir des pressions partielles de Cr et de Al comparables, condition indispensable au co-dépôt, il est fait appel aux chlorures qui permettent au contraire de vérifier cette condition⁷⁶.

Si le co-dépôt de Cr et de Si est envisagé, les résultats des travaux de Rapp *et al.*⁷⁷ indiquent qu'il n'est possible que si les pressions partielles de leurs halogénures ne diffèrent au plus que d'un ou deux ordres de grandeur. Afin de définir les conditions optimales de co-dépôt, ces auteurs ont déterminé par calcul la composition de la phase vapeur en équilibre avec les alliages binaires Cr_xSi_(1-x) où 0 < x < 1, dans le cas d'une activation par NaCl et NaF. Leurs résultats montrent que l'aptitude au co-dépôt d'un alliage particulier ne dépend que de la nature de l'agent activant. En l'occurrence, l'alliage binaire CrSi-CrSi₂ produit des flux égaux de chrome et de silicium s'il est activé par NaCl et en revanche, il devient uniquement siliciurant s'il est activé par NaF (figure I-21a) et b).

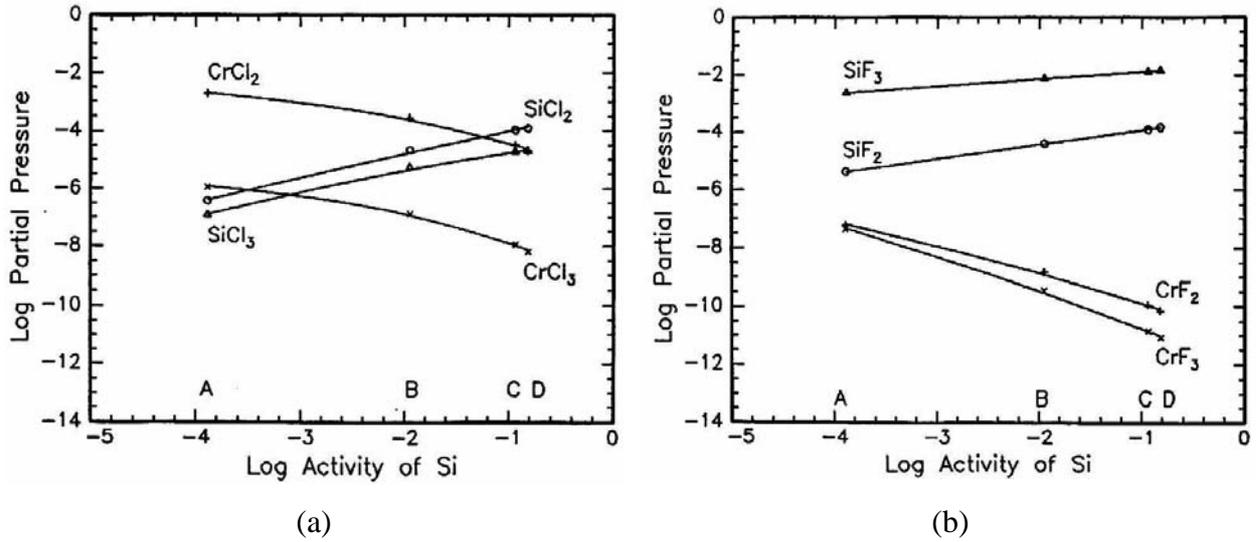


Figure I-21 : Pressions partielles à l'équilibre des halogénures métalliques pour des cémentations réalisées à partir d'un ciment Cr-Si activé par NaCl (a) et NaF (b) à 1323 K ($\text{Log}(a_{\text{Si}}) = -1,5$ pour CrSi-CrSi₂)

Il apparaît ainsi que le choix du couple alliage donneur-agent activant rend possible ou non le co-dépôt de métaux, en gardant en mémoire que les halogénures les plus réactifs sont par ordre décroissant : $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Enfin pour que le co-dépôt soit effectif, il est nécessaire que la phase gazeuse ainsi formée soit soumise à un gradient d'activité. Ceci est illustré par la figure I-22 où le co-dépôt de Fe et Cr est envisagé sur une surface de Fe⁷⁸.

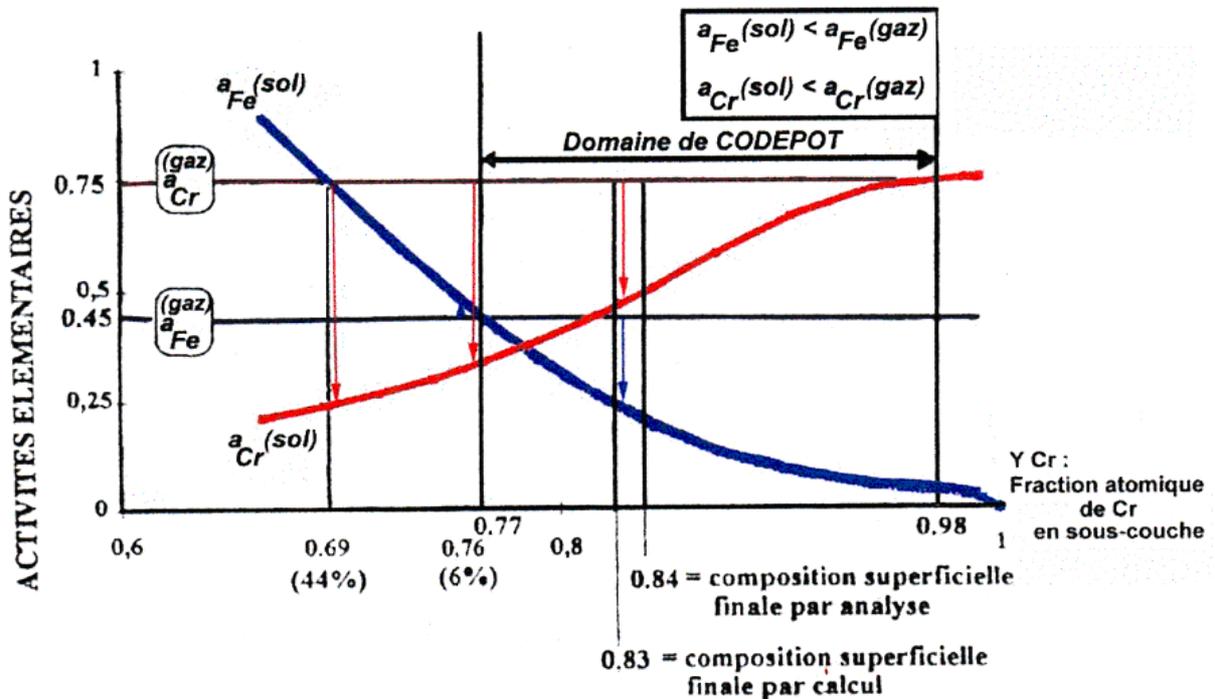


Figure I-22 : Evolution des activités élémentaires et des mécanismes réactionnels. Pour déposer du fer et du chrome il faut que les activités, et donc les pressions partielles, des espèces gazeuses soient supérieures à celles des espèces solides.

VII.1.3. Choix de la température du procédé

Toutes les réactions se produisant durant les dépôts sont thermiquement activées. Par conséquent, la température du processus influe directement sur la formation des halogénures gazeux et leurs décompositions. Les logiciels de calcul thermodynamique (HSC ou autres) mentionnés précédemment permettent aussi d'évaluer l'effet de la température. L'exemple d'un pack activé par le chlorure d'aluminium est donné sur la figure I-23. Comme on peut le constater, les pressions partielles des différents chlorures dépendent de la température, en particulier, le chlorure majoritaire passe du trichlorure au monochlorure à 800°C. Ceci suggère que le dépôt d'aluminium est plus favorable après ce seuil de température, dans la mesure où la réactivité de AlCl(g) est supérieure à celle de $\text{AlCl}_3(\text{g})$. Parallèlement, il apparaît qu'à basse température le dépôt d'aluminium reste possible par le biais d'espèces plus stables telles $\text{AlCl}_3(\text{g})$ ou $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ qui de plus, permettent d'expliquer les plus faibles vitesses de dépôt constatées.

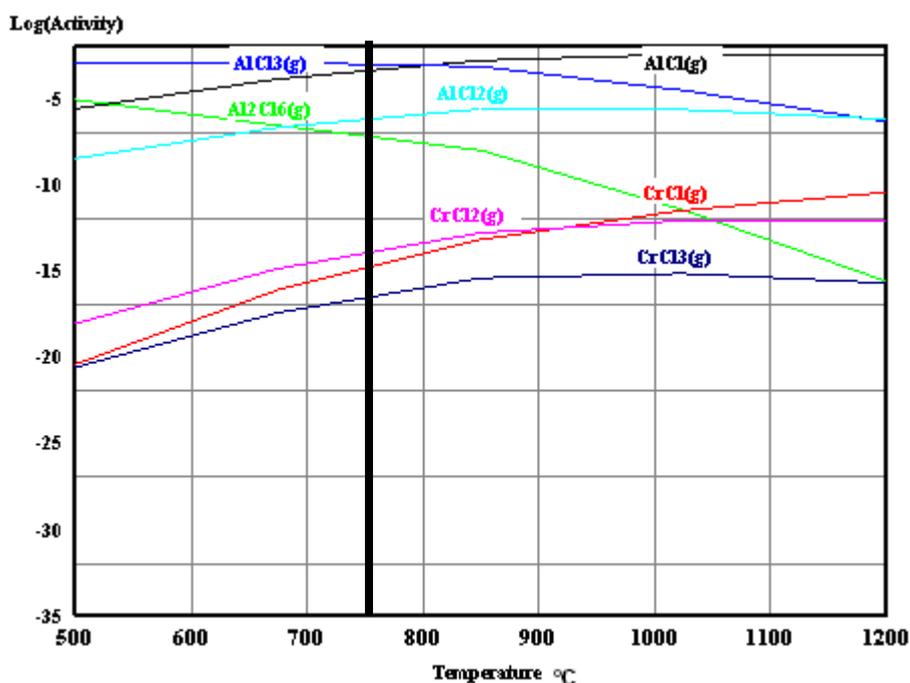


Figure I-23 : Pressions partielles à l'équilibre des halogénures métalliques dans une aluminisation activée par CrCl_3

VII.2. Aspects cinétiques du procédé de pack-cémentation

La température a également une influence sur la cinétique du procédé, en activant la diffusion des halogénures gazeux dans la phase gazeuse ainsi que la diffusion à l'état solide des éléments déposés en surface de substrat.

La figure I-20 en donne une illustration en considérant la formation d'une couche entre le métal source et le substrat dans le cas d'une croissance vers l'intérieur quand l'équilibre thermodynamique est atteint dans le ciment. Une fois déposés (étape (e) figure I-20), les atomes métalliques peuvent diffuser dans le substrat. Cette étape est souvent l'étape limitant du procédé de dépôt dans la mesure où elle fait intervenir la diffusion à l'état solide. Dans ce cas, la croissance des revêtements se fait à la même vitesse que les processus diffusionnels qui auraient lieu dans un hypothétique couple de diffusion semi-infini constitué du substrat et de l'alliage donneur. Les compositions des couches du revêtement sont alors celles prévues par le diagramme d'équilibre.

Ce rappel bibliographique succinct montre l'intérêt de pouvoir disposer de données caractéristiques de l'équilibre entre phases pour entreprendre l'optimisation des conditions et de la composition des dépôts : les calculs thermodynamiques permettent de prévoir la composition des phases vapeur en équilibre avec le ciment et/ou le substrat, les diagrammes de phases, dans le cas où les données thermodynamiques ne sont pas disponibles, permettent d'envisager la succession potentielle des couches constitutives des revêtements.

VIII. Synthèse bibliographique

L'étude bibliographique menée ci-dessus a permis de dégager les principaux problèmes que l'acier T91 peut rencontrer en étant au contact de l'alliage plomb-bismuth liquide (LBE) que ce soit *in-situ* ou dans les conditions MEGAPIE.

Les essais d'oxydation et dissolution de l'acier T91 dans le LBE ont montré que les dégradations par oxydation sont les plus sévères, avec notamment une influence marquée de la teneur en oxygène à 600°C alors que celle-ci est négligeable à 470°C.

Pour ce qui concerne la fragilisation, elle intervient pour des températures inférieures à 470°C. On peut noter que ce phénomène s'effectue en cas de mouillabilité entre l'eutectique

Pb-Bi et l'acier T91. Il est d'autant plus accentué que le milieu est oxygéné car selon la littérature qui ne l'indique toutefois pas clairement, le LBE oxydé mouillerait les oxydes de fer et de Fe-Cr.

Aussi, afin d'améliorer les performances de l'acier dans ces conditions environnementales agressives, il faudrait développer de nouveaux matériaux plus résistants que les oxydes de fer à savoir les oxydes Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , les borures de fer et les carbures de chrome. La pack cémentation pourrait représenter la meilleure méthode de synthèse de ces différents matériaux en utilisant des agents activant peu utilisés tels que $CrCl_{3(s)}$ et $KBF_{4(s)}$.

Le travail envisagé au cours de cette thèse s'est donc focalisé sur l'élaboration de ces nouveaux matériaux et la caractérisation de leurs propriétés mécanique et chimique par l'intermédiaire de tests simulant les conditions agressives rencontrées dans les réacteurs ADS.

Références bibliographiques : Chapitre I

- ¹ Rapport CEA Axe 1, Loi du 30 décembre (1991).
- ² G.S. Bauer, M. Silvatores, G. Heusener, *J. Nucl. Mat.*, 296 (2001) 17-33.
- ³ A. Terlain, T. Flament, J. Sannier, J.L. Rouault, *Fusion technologie*, 1 (1991) 916.
- ⁴ F. Groeschel, *Workshop on High-Power Targetry for Future Accelerators*, Ronkonkoma, (2003).
- ⁵ A.J. McDermott, S. Kothari, R.D. Short, R. Van Noort, M.R. Alexander, *Journal of Dental Research*, 77 (12), (1998) 1999-2004.
- ⁶ M.H.R. Lankhorst, W. Keur, H.A.M. Van Hal, *J. Al. Com.*, 309 (1-2), (2000) 188-196.
- ⁷ F. Balbaud-Célérier, *Rapport Technique CEA*, RT-SCCME 630 (indice A), référence DO017, (2003).
- ⁸ L. Martinelli, T. Dufrenoy, K. Jaakou, A. Rusanov and F. Balbaud-Célérier, *J. Nucl. Mat.*, 376(3), (2008) 282-288.
- ⁹ L. Martinelli, *Thèse de Doctorat*, CEA, (2005).
- ¹⁰ J. Henry, *Note Technique CEA*, NT-DMN/SRMA, (2002) 2473.
- ¹¹ J. Henry, P. Lamagnère, *Note Technique CEA*, NT-DMN-SRMA/LA2M, (2003) 2585.
- ¹² G. Benamati, C. Fazio, H. Piankova, A. Rusanov, *J. Nucl. Mat.*, 301(1), (2002) 23-27.
- ¹³ T. Furukawa, G. Müller, G. Schumacher, A. Weisenburger, A. Heinzl, K. Aoto, *J. Nucl. Mat.*, 355(2), (2004) 189-193.
- ¹⁴ G. Müller, G. Schumacher, F. Zimmermann, *J. Nucl. Mat.*, 278 (2000) 85-95.
- ¹⁵ G. Müller, A. Weisenburger, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, F. Zimmermann, A. Rusanov, V. Engelko, V. Martkov, *J. Nucl. Mat.*, 335 (2004) 163-168.
- ¹⁶ F. Balbaud-Célérier, P. Deloffre, A. Terlain, A. Rusanov, *Journal de Physique IV*, 12(8), (2002) 177-190.
- ¹⁷ C. Fazio, G. Benamati, C. Martini, G. Palombarini, *J. Nucl. Mat.*, 296(1-3), (2001) 243-248.
- ¹⁸ Ph. Deloffre, A. Terlain, F. Barbier, *J. Nucl. Mat.*, 301(1), (2002) 35-39.
- ¹⁹ F. Balbaud-Célérier, A. Terlain, *J. Nucl. Mat.*, 335(2), (2004) 204-209.
- ²⁰ A. Atkinson, R.I. Taylor, *Phil.Mag.A*, 43(4), (1981) 979-998.
- ²¹ N. Eustapolpoulos, A. Terlain, *Rapport Technique CEA*, RT-SCECF, 518 (1999).

- ²² P. Protsenko, A. Terlain, M. Jeymond, N. Eustathopoulos, *J. Nucl. Mat.*, 307-311(2), (2002) 1396-1399.
- ²³ A.T. Hasouna, K. Nogi, K. Ogino, *Mat. Trans. JIM*, 31(4), (1990) 302-306.
- ²⁴ J. L. Pastol, P. Plaindoux, C. Leroux, S. Guerin, S.B. Goryachev, D. Gorse, F. Gamaoun, M. Dupeux, V. Ghetta, *Journal de Physique IV*, 12(Pr8), (2002) 203-216.
- ²⁵ V. Laporte, *Thèse de Doctorat*, Université Jean Monet Saint Etienne, (2005).
- ²⁶ A. Legris, G. Nicaise, J.B. Vogt, J. Foct, *J. Nucl. Mat.*, 301(1), (2002) 70-76.
- ²⁷ T. Auger, G. Lorang, S. Guérin, J.L. Pastol, D. Gorse, *J. Nucl. Mat.*, 335(2), (2004) 227-231.
- ²⁸ J.B. Vogt, A. Verleene, I. Serre, A. Legris, *J. Nucl. Mat.*, 335(2), (2004) 222-226.
- ²⁹ G. Nicaise, A. Legris, J.B. Vogt, J. Foct, *J. Nucl. Mat.*, 296(1-3), (2001) 256-264.
- ³⁰ J. Doychak, *Intermetallics Compounds*, 1 (1994) 978.
- ³¹ S. Leistikow, *Oxidschichten Hochtemperaturwerkst. Ihre Tech. Bedeutun*, (1983) 33-56.
- ³² F. S. Pettit, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 (1967) 1296-1305.
- ³³ M. Schütze, *High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*, Y. Saito, B. Öney and T. Maruyama (Eds.), Elsevier Science Publisher, (1992) 39-49.
- ³⁴ A.M. Huntz, M. Schütze, *Materials at High Temperature*, 12(2-3), (1994) 151-161.
- ³⁵ F.A. Golightly, G.C. Wood, F.H. Stott, *Oxidation of Metals*, 14(3), (1980) 217-234.
- ³⁶ R.G. Miner, V. Nagarajan, *Oxidation of Metals*, 16(3-4), (1981), 313-325.
- ³⁷ F.A. Golightly, F.H. Stott, G.C. Wood, *Oxidation of Metals*, 10(3), (1976) 163-187.
- ³⁸ K.J. Kang, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, *Acta. mater.*, 51(5), (2003) 1283-1291.
- ³⁹ D. Landolt., *Corrosion à haute température*, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, (1993) 343.
- ⁴⁰ T.E. Strangman, *Ph.D. thesis*, University of Connecticut, (1978).
- ⁴¹ V.K. Tolpygo, D.R. Clarke., *Acta. mater.*, 13 (47), (1999) 3589-3605.
- ⁴² R.C. Pennefather, D.H. Boone., *Surface and Coatings Technology*, 76-77(1-3, Pt. 1), (1995) 47-52.
- ⁴³ K.L. Luthra, C.L. Briant, *Oxidation of Metals*, 26(5-6), (1986) 397-416.
- ⁴⁴ A.M. Huntz, J.L. Lebrun, A. Boumaza, *Oxidation of Metals*, 33(3-4), (1990), 321-355.
- ⁴⁵ M. Schütze, *Oxidation of Metals*, 44(1-2), (1995) 29-61.
- ⁴⁶ M. Schütze, *Special Issue Mater. High. Temp.*, 12 (1994) 237-247.
- ⁴⁷ D.N. Tsipas, J. Rus, *J. Mater. Sci. Lett.* 6(1), (1987) 118-120.

- ⁴⁸ D.N. Tsipas, G.K. Triantafyllidis, J.Kipkemoi. Kiplagat, P. Psillaki, *J. Mater. Lett.*, 37(3), (1998) 128-131.
- ⁴⁹ F. Miyashita, K. Yokota, *Surface and Coatings Technology*, 84 (1996) 334-337.
- ⁵⁰ S. Taktak, *Materials and design*, 28(6), (2006) 1836-1843.
- ⁵¹ I. Campos, M. Palomar, A. Amador, R. Ganem, J. Martinez, *Surface and Coatings Technology*, 201(6), (2006) 2438-2442.
- ⁵² V.I. Dybkov, L.V. Goncharuk, V.G. Khoruzha, K.A. Meleshevich, A.V. Samelyuk, V.R. Sidorko, poster Euromat, (2007).
- ⁵³ V.I. Dybkov, Defect and diffusion forum, 263 (2007) 75-80.
- ⁵⁴ F. Zamoum, *Thèse de Doctorat*, Université Henri Poincaré Nancy, (2008).
- ⁵⁵ M. Carbucicchio, R. Reverberi, *Hyperfine Interaction*, 46 (1989) 473-479.
- ⁵⁶ M. Carbucicchio, R. Reverberi, *Condensed Matter*, 62 (1989) 892-893.
- ⁵⁷ M. Carbucicchio, R. Reverberi, *Hyperfine Interactions*, 69 (1991) 843-846.
- ⁵⁸ F. Kimmel, *Mémoire de Master 2*, Université Henri Poincaré Nancy, (2005).
- ⁵⁹ F. Kimmel, *Mémoire de Maîtrise*, Université Henri Poincaré Nancy, (2004).
- ⁶⁰ M.A. Harper, D.M. Miller, R.A. Rapp, *Proc. Annu. Conf. Fossil Energy Mater.*, 4 (1990) 311-320.
- ⁶¹ M.A. Harper, R.A. Rapp, *Materials Performance*, 30(9), (1991) 41-44.
- ⁶² M.A. Harper, M. Zhu, R.A. Rapp, *Proceedings of the Sixth Annual Conference on fossil energy materials*, (1992) 265-269.
- ⁶³ M.A. Harper, R.A. Rapp, *Oxidation of Metals*, 42(3-4), (1994) 303-333.
- ⁶⁴ E. Kasprzycka, B. Bogdanski, L. Jeziorski, J. Jasinski, *Cailiao rechuli Xuebao*, 25(5), (2004) 807-809.
- ⁶⁵ Communication orale, *Journées bilan GEDEON*, (2002).
- ⁶⁶ V. Rohr, *Thèse de Doctorat*, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2005).
- ⁶⁷ V. Rohr, A. Donchev, M. Schütze, A. Milewska, F.J. Pérez, *Corrosion Engineering, Science et Technology*, 40(3), (2005) 226-232.
- ⁶⁸ V. Rohr, M. Schütze, E. Fortuna, D.N. Tsipas, A.Milewska, F.J. Pérez, *Materials and Corrosion*, 56(12), (2005) 874-881.
- ⁶⁹ Z.D. Xiang, P.K. Datta, *Journal of Materials Science*, 40(8), (2005) 1959-1966.
- ⁷⁰ S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, *Ecole d'été*, Aussois, Chap.9(1,2,3,4), (1987).

- ⁷¹ W. Da Costa, B. Gleeson, D.J. Young, *Journal of the Electrochemical Society*, 141(6), (1994) 1464-1471.
- ⁷² W. Da Costa, B. Gleeson, D.J. Young., *Journal of the Electrochemical Society*, 141(10), (1994) 2690-2697.
- ⁷³ R.L. Wachtell., *Science and Technology of Surface Coating*, B.N. Chapman and J.C. Anderson (eds.), Academic Press London, NY, (1974) 105-118.
- ⁷⁴ S.C. Kung, R.A. Rapp., *Oxidation of Metals*, 32 (1-2), (1989) 89-109.
- ⁷⁵ S.R. Levine, R.M. Caves., *Journal of the Electrochemical Society*, 121(8) (1974) 1051-1064.
- ⁷⁶ V.A. Ravi, P.A. Choquet, R.A. Rapp, *Journal de Physique, Colloque*, (C5, Proc. Eur. Conf. Chem. Vap. Deposition, 7th), (1989) 127-145.
- ⁷⁷ M.A. Harper, R.A. Rapp, *Oxidation of Metals*, (1994).
- ⁷⁸ E. Dugord, H.P. Lieurade, P.Y. Chevalier, B. Cheynet, C. Boher, *La revue de Métallurgie CIT/ Science et Génie des Matériaux*, (1996), 1563-1568.

CHAPITRE II : Matériels, techniques et méthodes expérimentales

SOMMAIRE

I.	Elaboration des échantillons	52
I.1.	Caractérisation diagrammatique.....	52
I.2.	Développement de revêtements : la packcémentation.....	52
I.2.1.	<i>Matières premières</i>	52
I.2.2.	<i>Caractéristiques et préparation du substrat</i>	53
II.	Techniques de caractérisation.....	53
II.1.	Analyses thermiques	53
II.1.1.	<i>Analyse thermique différentielle (ATD)</i>	53
II.1.2.	<i>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	54
II.1.3.	<i>Maintiens isothermes</i>	55
II.1.4.	<i>Dilatométrie</i>	56
II.1.5.	<i>Analyse thermogravimétrique isotherme</i>	56
II.1.6.	<i>Analyse thermogravimétrique cyclique</i>	57
II.2.	Caractérisations chimiques : tests de corrosion.....	58
II.3.	Caractérisations mécaniques	59
II.3.1.	<i>Microdureté</i>	59
II.3.2.	<i>Mesures d'angle de mouillage</i>	60
II.3.3.	<i>Small Punch Test (SPT) (réalisés au LMPGM-Lille)</i>	60
II.4.	Caractérisations morphologiques et compositionnelles.....	62
II.4.1.	<i>Préparation des échantillons</i>	62
II.4.2.	<i>Microscopie optique</i>	62
II.4.3.	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	62
II.4.4.	<i>Microsonde électronique de Castaing</i>	63
II.5.	Caractérisations radiocristallographiques.....	63
	Références Bibliographiques pour le chapitre II.....	64

I. Elaboration des échantillons

I.1. Caractérisation diagrammatique

L'exploration expérimentale des diagrammes de phases a été effectuée par réaction à l'état solide ou liquide de mélanges de poudre d'oxydes. Les matières premières utilisées Fe_2O_3 , PbO et Bi_2O_3 proviennent de la société Chempur qui donne leur pureté égale à 99,9%, 99,999% et 99,98%, respectivement. Les poudres sont pesées, mélangées et finement broyées dans un mortier en agate.

Les mélanges obtenus sont ensuite compactés à l'aide d'une presse. Les pastilles formées utilisées lors de cette étude sont cylindriques de diamètre égale à $5\mu\text{m}$ ou $7\mu\text{m}$. La force appliquée lors de la phase de compactage varie entre 24,53 et 49 kN selon les compositions.

I.2. Développement de revêtements : la packcémentation

I.2.1. Matières premières

Le procédé de packcémentation requiert quatre composants qui sont :

- l'acier T91 qui constitue le substrat ;
- un mélange de poudre correspondant à un réservoir des éléments à déposer (cément) ;
- un halogénure, CrCl_3 ou KBF_4 , nommé agent activant ;
- la poudre d'alumine qui joue le rôle de diluant "inerte" qui évite le frittage du cément sur le substrat.

L'acier T91 constitue le substrat pour les dépôts réalisés lors de cette étude et sa composition chimique est donnée dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-1 : Composition chimique de l'acier T91 donnée en pourcentage massique

Cr	Mo	Mn	V	Ni	Nb	C	Fe
8,32	0,86	0,48	0,20	0,06	0,06	0,09	Balance

I.2.2. Caractéristiques et préparation du substrat

L'acier T91 a subi une austénitisation à 1050°C suivi d'une trempe à l'air et un traitement de revenu à 750°C durant une heure. Après ces traitements, l'acier possède une dureté de 250 Hv₅₀.

Des plaquettes de cet acier, découpées aux dimensions 10 x 10 x 2 mm, sont polies sous eau avec des papiers au carbure de silicium de granulométrie décroissante jusqu'à 1200, puis nettoyées à l'éthanol sous ultrasons. Afin de limiter les contraintes dans les couches constitutives des revêtements en cours de croissance, les angles et les bords des plaquettes sont soigneusement arrondis.

La composition des trois autres éléments, la nature des alliages donneurs et l'agent activant employé seront précisés pour chaque type de dépôt envisagé.

II. Techniques de caractérisation

II.1. Analyses thermiques

II.1.1. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'appareillage utilisé pour caractériser les échantillons est de type ATD-TG SETARAM 92. Cet appareil fonctionne sur le principe de la mesure des effets thermiques lors d'un cycle en température (figure II-1). Les thermocouples nécessaires à la mesure sont situés sous les deux creusets en alumine de volume 100 µl : l'un reste vide et sert de référence alors que l'autre contient l'échantillon. L'enceinte calorimétrique est placée dans un environnement gazeux qui peut-être soit de l'air, soit un balayage d'argon.

L'acquisition automatique des données est réalisée par l'intermédiaire d'un logiciel SETARAM spécifique. L'atmosphère de mesure est de l'argon Alfagaz1 (Air Liquide).

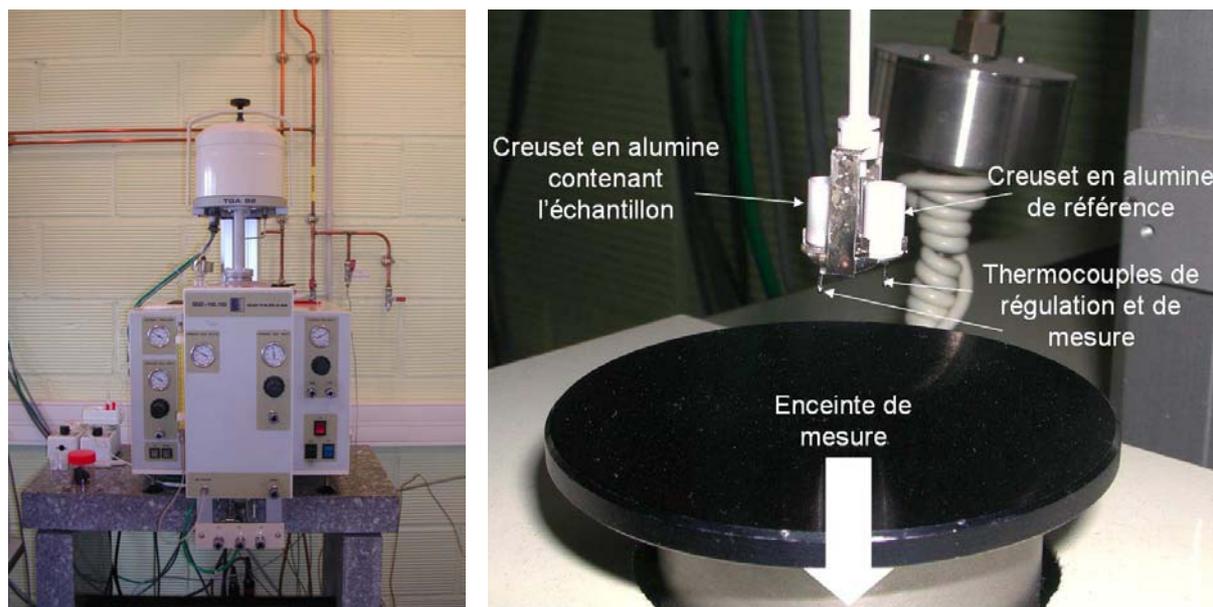


Figure II-1 : Appareil type ATD-TG 92 (SETARAM) : mise en position de l'échantillon

Le cycle thermique utilisé est constitué d'une montée en température à raison de 20°C/min jusqu'à 1000°C, puis de 5°C/min jusqu'à 1500°C, suivie d'une descente aux mêmes vitesses jusqu'à la température ambiante.

II.1.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La microcalorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer les températures de transition et les quantités de chaleur mises en jeu lors des transformations intervenant dans l'échantillon.

Le microcalorimètre est relié à une station de contrôle, une station d'acquisition et de traitement de données : ceci forme l'ensemble DSC-111 Setaram. Une circulation de gaz (argon) permet de limiter au maximum l'oxydation des échantillons. Le cœur du microcalorimètre (figure II-2) est un petit bloc calorimétrique de température programmable (1), disposé dans une enceinte extérieure maintenue à la température ambiante (2). Deux tubes minces en alumine (3) traversent de part en part l'enceinte et le bloc : leur partie médiane sert de chambre expérimentale. Pour chaque tube cette zone médiane est entourée par un fluxmètre thermique (4). Celui-ci est constitué d'une série de thermocouples, entourant sur environ 2 cm de longueur la partie centrale d'un tube réfractaire, disposé de telle sorte qu'une série de soudures soit en contact étroit avec la paroi interne de l'enceinte, et que l'autre série de soudures soit en contact avec la surface externe de la chambre expérimentale. Le principe de mesure est le suivant : la température programmée du bloc calorimétrique est imposée à

l'échantillon ; le fluxmètre mesure les transferts de chaleur entre l'échantillon et le bloc au cours des transformations.

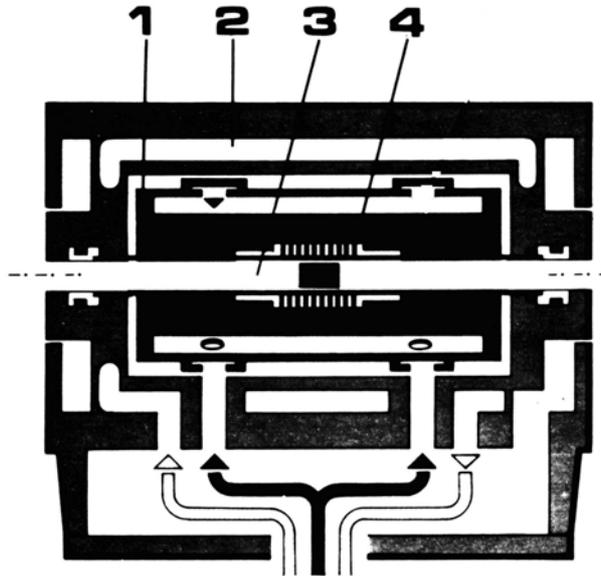


Figure II-2 : Représentation schématique en coupe du DSC-111

La disposition est entièrement symétrique : dans une des chambres expérimentales se trouve un échantillon, dans l'autre une référence inerte (dans le domaine de températures considéré). Le calorimètre DSC-111 a été utilisé en mode anisotherme. Le cycle thermique utilisé dans le présent travail est constitué d'une montée en température à raison de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 800°C suivie d'une descente à la même vitesse jusqu'à la température ambiante. Cette technique, complémentaire de l'analyse thermique différentielle (ATD), permet de détecter les phénomènes thermiques à basse température avec une grande précision et ainsi de déterminer les températures et les énergies des transformations mises en jeu. Les creusets employés (sans couvercle) sont en alumine.

II.1.3. *Maintiens isothermes*

Parallèlement aux mesures d'ATD et de DSC, des pastilles sont pesées et placées dans des fours afin d'y subir un maintien isotherme. Elles sont disposées soit directement dans des creusets en alumine recouverts de nitrure de bore à des températures supérieures à 1200°C , soit dans des nacelles en or. A la fin de la période de recuit qui varie de 1 heure à 2 mois suivant la composition, les échantillons sont trempés soit à l'air, soit à l'eau. Cette dernière situation concerne les échantillons pour lesquels un premier essai de trempe à l'air s'est avéré inefficace.

II.1.4. Dilatométrie

Les mesures dilatométriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil SETARAM TMA-92. Elles reposent sur le principe de variation d'épaisseur d'un échantillon placé entre deux disques inertes en alumine, lors d'un cycle thermique. L'ensemble est contenu dans un creuset, également en alumine, afin d'éviter tout contact avec l'appareillage si l'échantillon passe en phase liquide (figure II-3). L'enceinte calorimétrique est placée dans un environnement gazeux qui peut-être soit de

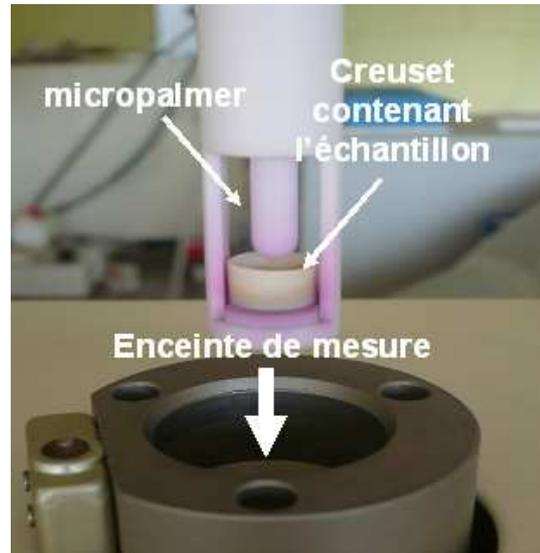


Figure II-3 : Dispositif de maintien de l'échantillon pour l'essai dilatométrique

l'air, soit un balayage d'argon. Les échantillons se présentent sous forme de pastilles cylindriques de diamètre 6 mm et d'épaisseur 1 mm.

L'évolution de l'épaisseur de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un micropalmer, de précision 1/100^e de mm. Le refroidissement de l'appareil se fait avec une circulation d'eau.

II.1.5. Analyse thermogravimétrique isotherme

Les échantillons à analyser sont suspendus dans la zone chaude du four par une suspension de platine. Un flux d'air sec est introduit à raison de 1,5 l/h. Tous les échantillons sont chauffés à 20°C/min jusqu'à la température de test, puis maintenus durant 50 à 100 heures, et enfin refroidis à une vitesse de 5°C/min pour limiter la desquamation des oxydes formés. Il est à noter que l'origine choisie pour les courbes présentées est l'instant où la température de traitement est atteinte. Dans tous les cas, les courbes obtenues sont corrigées de la perte de masse de la suspension de platine. En effet, le platine est sujet à la formation et la volatilisation de PtO à haute température en conditions oxydantes¹.

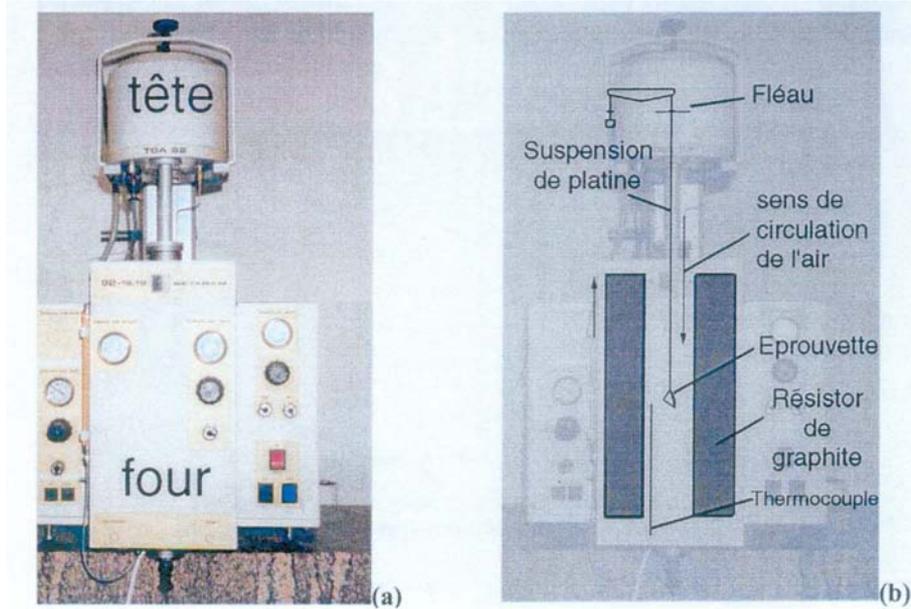


Figure II-4 : Vue et coupe schématique de la thermobalance SETARAM 92

Les essais thermogravimétriques sont menés sur un appareillage de type ATD-TG SETARAM 92 (figure II-4).

Les valeurs respectives des constantes linéaires de volatilisation des suspensions de platine sont reportées dans le tableau II-2 pour cette thermobalance.

Tableau II-2 : Valeurs de constantes de volatilisation de la suspension de platine dans l'appareil TG92

Température (°C)	Constantes de volatilisation du platine (g/s)
815	$-2,2 \cdot 10^{-10}$
1100	$-3,2 \cdot 10^{-10}$
1200	$-2,9 \cdot 10^{-9}$
1300	$-9,2 \cdot 10^{-9}$

II.1.6. Analyse thermogravimétrique cyclique

Les résistances des alliages et revêtements ne doivent pas être uniquement évaluées dans des conditions d'oxydation isotherme. Il convient également de les tester en conditions de cyclage thermique qui permettent d'évaluer l'effet de la contrainte mécanique liée au choc thermique. Ces conditions de cyclage permettent également de simuler les situations de démarrage et d'arrêt de l'installation. Pour effectuer des cycles thermiques sous air, entre la température ambiante et la haute température de test, le montage décrit à la figure II-5 est employé. L'atmosphère utilisée pour le cyclage thermique est l'air ambiant. Les échantillons sont

introduits dans le four durant une heure puis sortis rapidement et maintenus à la température ambiante durant dix minutes. Durant cette période, les échantillons sont pesés avec une balance de précision (précision de 10^{-4} gramme).

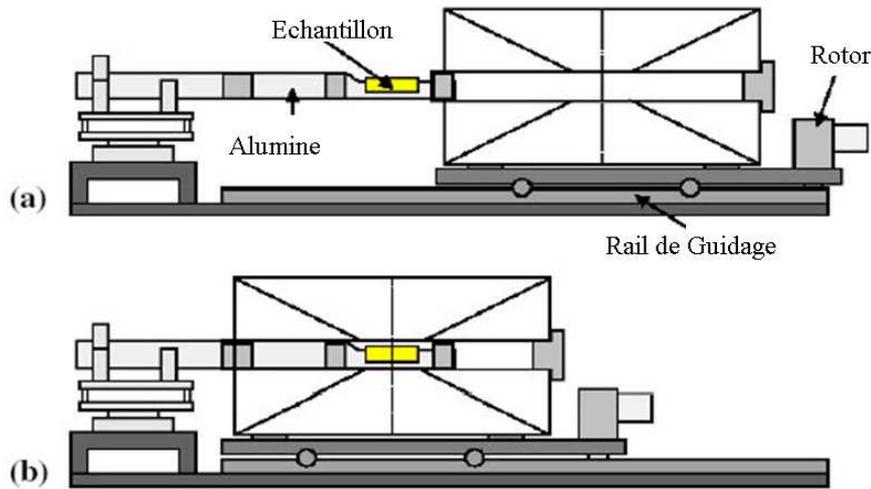


Figure II-5 : Schéma du montage de cyclage thermique dont le four constitue la partie mobile de l'installation

II.2. Caractérisations chimiques : tests de corrosion

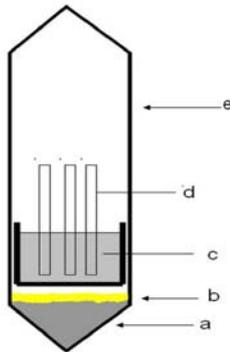
Les tests de corrosion sont effectués par immersion de l'acier T91 revêtu ou nu dans l'alliage plomb-bismuth à 600°C à différentes pressions d'oxygène ($0,21 \text{ atm}$, 10^{-6} atm , 10^{-14} atm). Les expériences de corrosion dans l'alliage Pb-Bi se sont déroulées dans des creusets en alumine contenant 5 g de cet alliage. Pour imposer les différentes pressions d'oxygène, les dispositifs expérimentaux suivants sont employés :

$P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$: les échantillons à tester sont introduits dans les creusets contenant du plomb-bismuth solide et placés dans un four à l'air ;

- $P_{\text{O}_2} = 10^{-6} \text{ atm}$: le creuset contenant l'alliage Pb-Bi et le substrat est placé dans un four à moufle pré-vidé et puis mis sous balayage continu d'argon. Ce gaz contient 2 ppm d'oxygène en impureté permettant de constituer l'atmosphère contenant 10^{-6} atm d'oxygène à 600°C ;

- $P_{\text{O}_2} = 10^{-14} \text{ atm}$: pour atteindre cette pression il a fallu utiliser le dispositif expérimental schématisé à la figure II-6. Un mélange de Pb et PbO permettant de tamponner le milieu en oxygène, un creuset contenant l'alliage Pb-bi et le substrat sont introduits dans

une ampoule de silice. L'ampoule est scellée sous vide secondaire et placée dans un four à 600°C. A cette température, la réaction suivante permet de fixer la pression à 10^{-14} atm ;



- a : métal
- b : oxyde métallique de a
- c : creuset en alumine contenant le liquide eutectique Pb-Bi
- d : échantillon
- e : ampoule de silice scellée

Figure II-6 : Réacteur laboratoire permettant de réaliser les tests de corrosion sous des pressions d'oxygène réduites et contrôlées

II.3. Caractérisations mécaniques

II.3.1. Microdureté

Les mesures de dureté Vickers dans les revêtements sont effectuées à l'aide d'un microduromètre Micromet 5104 (Buehler). La dureté Vickers est reliée à la taille de l'empreinte laissée par un diamant pyramidal à base carrée d'angle au sommet 136° sous l'action d'une force (Figure II-7). Dans notre cas, une charge de 200 g est appliquée pendant 10 s pour la plupart des points. Quelques mesures dans les couches plus fines sont réalisées avec une charge de 20 ou 100 g. La correspondance entre la mesure de la taille de l'empreinte et la valeur de la dureté Vickers est donnée ci-dessous².

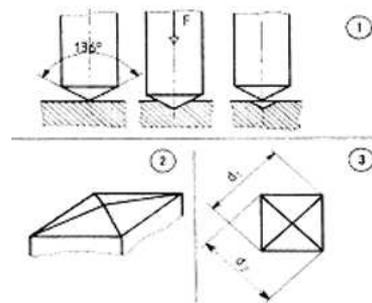


Figure II-7 : (1) Principe de la mesure Vickers. (2) Morphologie de la pointe diamant. (3) Schéma de l'empreinte

$$H_v = \frac{1,854 \times P_{(kgf)}}{d_{(mm)}^2} \quad (2) \text{ où } d_{(mm)} = (d_1 + d_2) \div 2 \text{ et } P = 0,05 \text{ ou } 1 \text{ kgf}$$

Les valeurs données correspondent à une moyenne d'au moins trois mesures.

II.3.2. Mesures d'angle de mouillage

L'étude de la mouillabilité des revêtements et de l'acier T91 nu par l'eutectique plomb-bismuth est réalisée par la technique de la goutte déposée. Cette méthode consiste à placer un cylindre de Pb-Bi (55,5% en masse de Bi) sur un substrat de fer, d'acier nu ou revêtu. Les dimensions du cylindre sont telles que sa hauteur (h) soit environ 1,5 fois son diamètre (D). L'ensemble est introduit dans un sac à gants contenant une plaque chauffante, un appareil photo et du papier SiC. Le sac à gants a ensuite été vidé puis rempli d'argon. Les substrats et le Pb-Bi sont polis à sec à l'intérieur du sac à gants. Le cylindre de Pb-Bi est placé horizontalement sur le substrat à tester préalablement posé sur la plaque chauffante. La température de la plaque est montée lentement aux environs de 125°C et contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

Après fusion, l'alimentation électrique de la plaque chauffante est coupée et l'ensemble laissé en refroidissement naturel. Durant toute l'opération des clichés photographiques sont réalisés pour visualiser l'évolution du plomb bismuth avant et après fusion.

Une fois refroidi, le substrat surmonté du Pb-Bi est retiré. L'évolution de la hauteur du cylindre par rapport à son diamètre est mesurée et analysée de la façon suivante :

- si $h > D/2$ l'alliage Pb-Bi ne mouille pas le substrat ;
- si $h < D/2$ l'alliage Pb-Bi mouille le substrat ;

Ces informations sur la mouillabilité sont associées aux résultats de corrosion pour tenter de proposer un mécanisme de dégradation en présence de l'alliage Pb-Bi des divers revêtements élaborés.

II.3.3. Small Punch Test (SPT) (réalisés au LMPGM* -Lille)

La résistance mécanique de l'acier T91 revêtu par les différents dépôts développés a été étudiée par des essais de Small Punch Test à l'air et dans l'eutectique Pb-Bi à 300°C. A la suite des essais, une étude approfondie des faciès de rupture des éprouvettes est effectuée par microscopie électronique à balayage. L'essai de Small Punch Test (SPT) est un essai de micro-emboutissage d'un disque (diamètre 8,9 mm et d'épaisseur 500 μ m dans notre cas) par une bille de diamètre 2.5 mm. Cet essai est particulièrement adapté à l'étude de la

* LMPGM : Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux

fragilisation de matériaux en service issus de centrales thermiques, classiques ou nucléaires, et plus largement pour l'étude des propriétés mécaniques de matériaux dont on ne dispose que de petite quantité. L'utilisation de matériaux en contact avec un métal liquide passe par l'étude de la sensibilité du matériau à la fragilisation par les métaux liquides, c'est-à-dire à la perte de ductilité en environnement métal liquide de matériau ductile à l'air. Lors d'une étude menée sur l'acier T91 ayant subi différents traitements thermiques conduisant à différentes duretés, Serre *et al.*³ ont montré que, par rapport à un essai de traction conventionnel (éprouvette lisse, sans entaille), l'essai de Small Punch Test est plus discriminatoire quant à la mise en évidence de la fragilisation par les métaux liquides.

Le dispositif expérimental décrit à la figure II-8 a été conçu pour des essais de SPT en température et avec un métal liquide. Il sera utilisé lors des essais de Small Punch Test présentés dans cette étude.

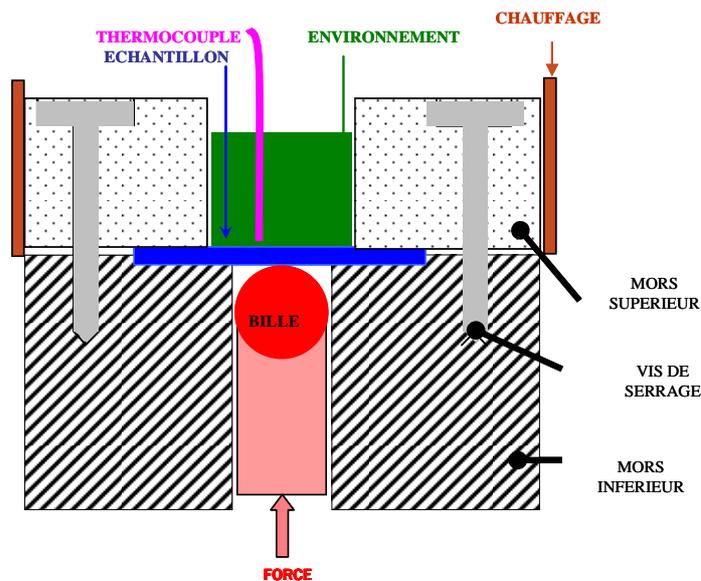


Figure II-8 : Dispositif expérimental du Small Punch Test

Le montage est constitué de deux mors entre lesquels est fixé l'échantillon. La bille, en carbure de tungstène, est posée sur une tige en acier ce qui permet son déplacement à vitesse constante égale à 0,5 mm/min. La partie supérieure de l'échantillon et les contours intérieurs du mors supérieur constituent un récipient pour contenir le métal liquide. Le système est chauffé à l'aide d'un cordon chauffant fixé sur les parties extérieures des mors. La température est contrôlée par un thermocouple plongé dans le métal liquide et placé à moins de 3 mm de la surface supérieure de l'échantillon.

Au cours des essais, on enregistre l'évolution de l'effort appliqué suivant le déplacement de la bille. L'aire sous la courbe force-déplacement correspond à l'énergie nécessaire la rupture de l'échantillon. Le facteur J est défini comme l'énergie nécessaire à la rupture divisée par l'épaisseur de l'échantillon. Il permet une comparaison des essais⁴.

II.4. Caractérisations morphologiques et compositionnelles

II.4.1. Préparation des échantillons

Les échantillons sont enrobés par une résine epoxyde (Araldite DBF avec durcisseur HY956, ESCIL), à froid, dans un moule en téflon. La résine est ensuite dégazée sous vide primaire dans un dessiccateur lorsqu'elle est encore liquide. Le polissage mécanique s'effectue avec des draps de polissage en SiC dont la granulométrie diminue jusqu'à 1 μm (drap diamanté de finition). L'échantillon est ensuite rincé à l'eau puis à l'éthanol.

II.4.2. Microscopie optique

Les observations par microscopie optique sont effectuées à l'aide d'un appareil de type Polyvar-MET (Reichert-Jung) équipé d'une caméra CCD DP12 (Olympus) pilotée par le logiciel AnalySIS (Soft Imaging System). Le grossissement maximal utilisé est de 1000 fois.

II.4.3. Microscopie électronique à balayage

Les deux appareils du laboratoire (Philips XL 30 et Hitachi S-2500) sont équipés d'un système d'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (KeveX). Les tensions de travail utilisées sont comprises entre 10 et 20 kV. Les micrographies sont obtenues en mode électrons secondaires (image obtenue en contraste topographique) ou en mode électrons rétrodiffusés (image obtenue en contraste compositionnel).

Les échantillons massifs sont préparés de la même manière que pour les observations au microscope optique.

II.4.4. Microsonde électronique de Castaing

L'analyse quantitative repose sur le principe de la spectroscopie de dispersion des longueurs d'onde des photons X émis (WDS), autrement dit sur le comptage des photons X émis par les éléments de l'échantillon après bombardement par le faisceau d'électrons incidents.

La microsonde électronique permet le dosage des éléments contenus dans un échantillon après un étalonnage préalable au cours duquel on dose les mêmes éléments dans des échantillons de composition connue, appelés standards.

Un faisceau issu d'un canon à électrons est focalisé par des lentilles électromagnétiques sur la surface de l'échantillon via une colonne où règne un vide poussé. Les électrons interagissent avec le matériau et provoquent l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de photons X. Ces derniers sont générés par la désexcitation des électrons des atomes du matériau ; le rayonnement X est détecté et analysé par des spectromètres qui fonctionnent selon un mode de dispersion des rayons X en longueur d'onde. L'émission de photons X est caractéristique des éléments présents, son intensité est proportionnelle à la concentration massique d'un élément dans l'échantillon.

L'appareillage utilisé est une microsonde CAMECA SX 100 équipée de cinq spectromètres, ou une microsonde SX 50 du même fabricant, équipée de quatre spectromètres. La tension d'accélération appliquée au faisceau incident, fixée à 15 kV dans le cadre de cette étude conditionne le volume analysé qui est de quelques μm^3 .

II.5. Caractérisations radiocristallographiques

Les essais menés par diffraction des rayons X sont effectués avec un goniomètre de type PHILIPS X'PERT PRO (montage θ - 2θ). Cet appareil est équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda K\alpha_1$ (Cu) = 1,54056 Å), d'un four HTK 450 pouvant fonctionner sous vide (10^{-5} bar) et d'un détecteur rapide X'cellerator. Le domaine angulaire d'étude est compris entre 10 et 100° (en 2θ) avec un pas de 0,01671° et un temps de pose de 30 s pour chaque position. Le goniomètre est paramétré et de type Bragg/Brentano.

Les mesures sont effectuées à l'air. L'indexation des diagrammes de diffraction est effectuée à l'aide du module EVA du logiciel Diffrac AT plus⁵ en se servant des fiches JCPDS et de la compilation Pearson's⁶.

Références Bibliographiques pour le chapitre II

- ¹ H. Jehn, *Journal of Less-Common Metals*, 78(2), (1981) 33-34.
- ² J. Barralis, G. Maeder, *Précis de métallurgie*, 4^{ème} édition, Nathan, (1988).
- ³ I. Serre, J.B. Vogt, *Nuclear Engineering and Design*, 237(7), (2007) 677-685.
- ⁴ I. Serre, J.B. Vogt, *J. Nucl. Mat.*, 376(3), (2008) 330-335.
- ⁵ P. Caussin, J. Nusinovici, D.W. Beard, *Programme version 3.2, Advances in X-Ray Analyses*, 31 (1988) 423.
- ⁶ P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), Version 1.0, Release 2007/8, ASM International®*, Materials Park, Ohio, USA.

CHAPITRE III : Elaboration et propriétés des revêtements

SOMMAIRE

I.	Résultats de l'élaboration des revêtements.....	67
I.1.	Le dépôt de chrome	67
I.1.1.	<i>La microstructure du dépôt.....</i>	67
I.1.2.	<i>Optimisation du dépôt.....</i>	69
I.1.2.1.	Etude thermodynamique de la phase gazeuse	69
I.1.2.2.	Cinétique de croissance du dépôt	69
I.1.2.3.	La microstructure du substrat optimisée	73
I.2.	Le dépôt d'aluminium	75
I.2.1.	<i>La microstructure du dépôt obtenu.....</i>	75
I.2.2.	<i>Cinétique de croissance du dépôt</i>	76
I.3.	Le dépôt de bore.....	78
I.3.1.	<i>Etude thermodynamique de la phase gazeuse</i>	78
I.3.2.	<i>La microstructure du dépôt obtenu.....</i>	80
I.3.3.	<i>Cinétique de croissance des couches</i>	81
II.	Mesures de mouillabilité.....	82
III.	Evaluations mécaniques des dépôts (réalisées au LMPGM - Lille).....	84
III.1.	SPT sur l'acier T91 et le revêtement de chrome.....	85
III.2.	SPT de l'acier T91 et le revêtement de bore.....	88
III.3.	SPT de l'acier T91 et le revêtement d'aluminium.....	91
IV.	Résistances à l'oxydation et à la corrosion des matériaux synthétisés	93
IV.1.	Oxydation à l'air	93
IV.1.1.	<i>Oxydation isotherme – Analyse thermogravimétrique (ATG).....</i>	94
IV.1.2.	<i>Oxydation cyclique</i>	98
IV.2.	Corrosion dans l'alliage Pb-Bi	101
V.	Discussion générale.....	108
Références bibliographiques : Chapitre III.....		115

Ce chapitre présente les résultats de l'étude visant d'une part à définir les conditions optimales d'élaboration de trois types de revêtement, de carbure de chrome, d'aluminure de fer et de borures de fer, et d'autre part à évaluer leur résistance à la dégradation par le métal liquide en présence d'une faible quantité d'oxygène.

Les températures qui ont été considérées sont :

- 300°C représentant la température à laquelle le réacteur doit fonctionner ;
- 600°C qui est la température des points les plus chauds de l'installation en fonctionnement ;
- 815°C qui est une très haute température qui peut potentiellement être atteinte en cas d'incident conduisant éventuellement à une entrée d'air.

Ces conditions ont orienté les choix des expériences conduites au cours de ce travail, à savoir :

- la mesure de la mouillabilité des substrats est réalisée à la température ambiante sachant que les tendances dégagées devraient être vérifiées à haute température, comme 300°C, dans la mesure où la mouillabilité augmente suite à l'augmentation de fluidité du métal liquide ;
- les propriétés mécaniques sont évidemment évaluées à 300°C ;
- la résistance à la corrosion par l'eutectique liquide plus ou moins oxygéné est évaluée à 600°C sachant que les tendances dégagées devraient être vérifiées à 300°C avec toutefois une intensité moins marquée des réactions de corrosion ;
- l'oxydation par l'air à 815°C devrait permettre d'évaluer la résistance des matériaux en d'incident.

I. Résultats de l'élaboration des revêtements

I.1. Le dépôt de chrome

1.1.1. La microstructure du dépôt

La figure III-1 représente le dépôt de chrome réalisé sur l'acier T91 en appliquant directement les conditions opératoires de Kimmel¹. Le ciment utilisé est composé en masse d'un mélange de 75% de l'alliage Fe₃₀Cr₇₀ (donneur), 25% de Al₂O₃ (diluant inerte) et 17 mg

de $\text{CrCl}_{3(s)}$ (agent activant). La température et le temps de traitement sont respectivement 980°C et 4 h. L'ensemble du pack est introduit dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire et placée dans un four.

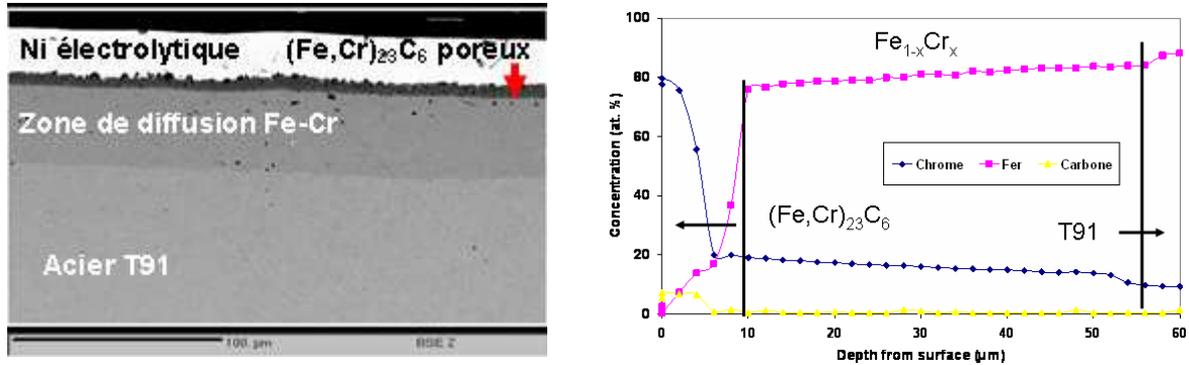


Figure III-1 : Section métallographique (MEB) et profil de diffusion (WDS) des éléments majeurs dans l'épaisseur de revêtement formé à partir du "pack" $75\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{70} - 25\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt. %) et 17 mg CrCl_3 à 980°C et 4 h

Le revêtement est différent de celui obtenu par Kimmel¹. En effet, il n'est constitué que d'un seul carbure superficiel alors que celui réalisé sur l'acier XC65 par ce même auteur¹ présentait la succession des deux carbures de type M_{23}C_6 et M_7C_3 (annexe 1). A l'évidence, cette singularité doit être attribuée à la plus faible teneur en carbone de l'acier T91 comparativement à celle de XC65. Pour mieux comprendre ce résultat, la coupe isotherme à 980°C du système ternaire Fe-Cr-C a été calculée. Son examen montre que le chemin de diffusion caractéristique des phases présentes dans le revêtement est compatible avec les équilibres thermodynamiques (figure III-2).

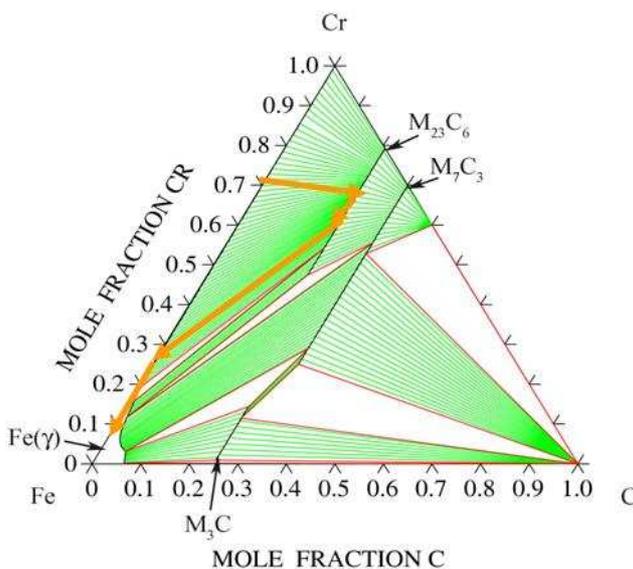


Figure III-2: Diffusion du chrome et transformation de phases durant la chromisation de l'acier T91 - section ternaire calculée à 980°C

Plus précisément, le chemin de diffusion passe par le carbure M_{23}C_6 , puis une zone de diffusion (Fe,Cr) et arrive sur Fe (γ) de l'acier.

Au vu de ce premier résultat, il s'est avéré que les conditions appliquées par Kimmel.¹ ne sont pas directement transposables à l'alliage T91 et il est apparu nécessaire d'entreprendre une étude thermodynamique, cinétique et microstructurale.

I.1.2. Optimisation du dépôt

I.1.2.1. Etude thermodynamique de la phase gazeuse

L'évaluation de la composition de la phase gazeuse générée par ce pack est réalisée à l'aide du logiciel HSC (chemistry software)².

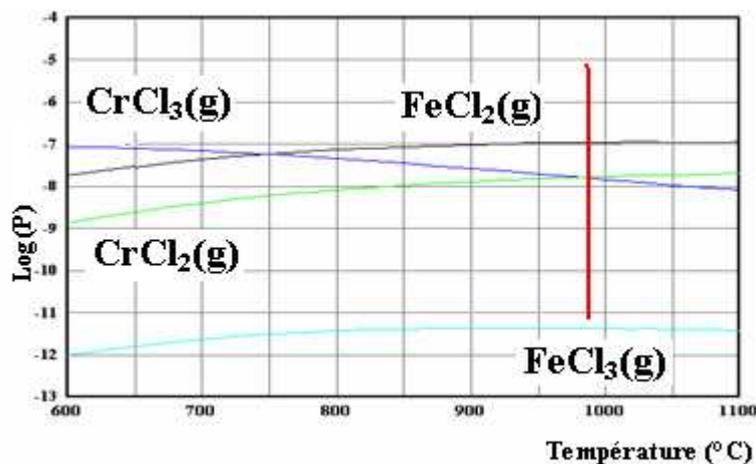


Figure III-3 : Pressions partielles à l'équilibre des halogénures métalliques dans le cas d'une chromisation de Fe (acier T91) activée par CrCl₃

Les résultats du calcul présentés à la figure III-3 montrent qu'à moyenne température (comprise entre 750 et 980°C), la pression partielle de FeCl₂(g) est supérieure à celles de CrCl₂(g) et de CrCl₃(g) agents de transport potentiels du chrome. Par conséquent, le départ du fer de la surface du substrat devrait se produire dans ces conditions. Ceci est effectivement observé par de nombreux auteurs^{1,3}.

Pour contourner cet écueil, il faut envisager l'emploi d'une température de traitement supérieure à 980°C car l'écart entre les pressions partielles de FeCl₂(g) et CrCl₂(g) diminue permettant ainsi de limiter le départ du fer durant une courte période initiale durant laquelle le chrome enrichit la partie superficielle du substrat. La température idéale de traitement a donc été choisie supérieure ou égale à 980°C.

I.1.2.2. Cinétique de croissance du dépôt

Influence du temps : l'influence de la durée de traitement a été déterminée à 980°C en considérant les temps de maintien de 1 h, 3 h et 6,5 h. La figure III-4 montre l'évolution de la concentration du chrome en fonction de ces durées de traitements. On constate que la couche de carbure a une épaisseur faible et quasiment constante quel que soit le temps de dépôt. En

revanche, l'épaisseur de la couche superficielle dans laquelle le chrome diffuse augmente considérablement avec le temps.

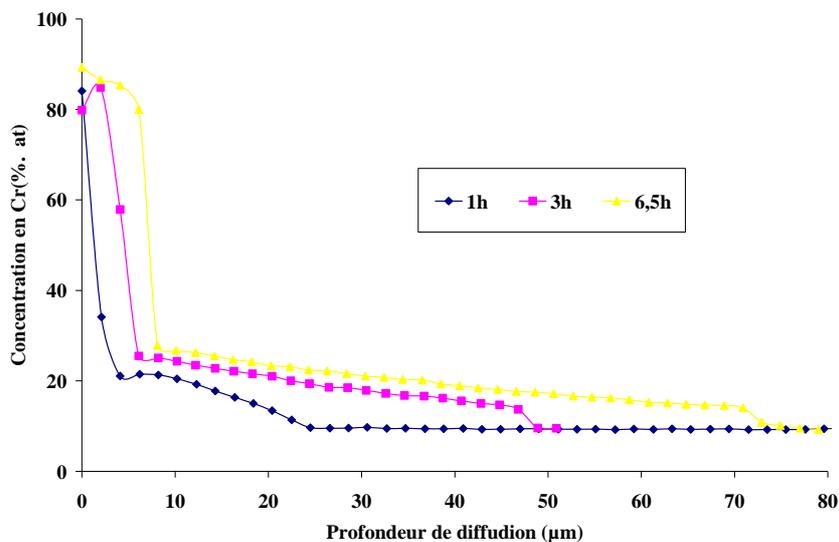


Figure III-4 : Effet de la durée de chromisation sur la profondeur de diffusion de Cr dans l'acier à 980°C

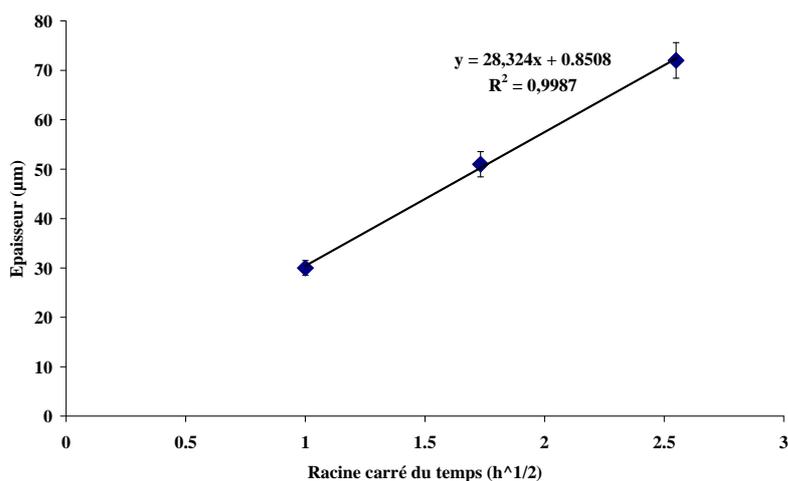


Figure III-5 : Effet du temps sur la cinétique de croissance de la couche de revêtement de chromisation à 980°C

La figure III-5 montre que la variation de l'épaisseur du revêtement en fonction de la carrée racine du temps est linéaire. Elle confirme bien les résultats de Dugord³ indiquant ainsi que le processus limitant est la diffusion en phase solide.

Effet de la température : Afin de déterminer la dépendance de la croissance de la couche de chromisation en fonction de la température de traitement, des tests à différentes températures ont été effectués pour une même durée (1 h). Le résultat de ces tests est consigné à la figure III-6. On constate qu'à 900°C la couche de carbure est très faible voire même inexistante. Entre 900°C à 980°C, les deux couches (carbures et zone de diffusion) croissent légèrement. Et enfin de 980°C à 1100°C, l'épaisseur de la couche de carbure reste constante tandis que celle de la couche de diffusion évolue considérablement.

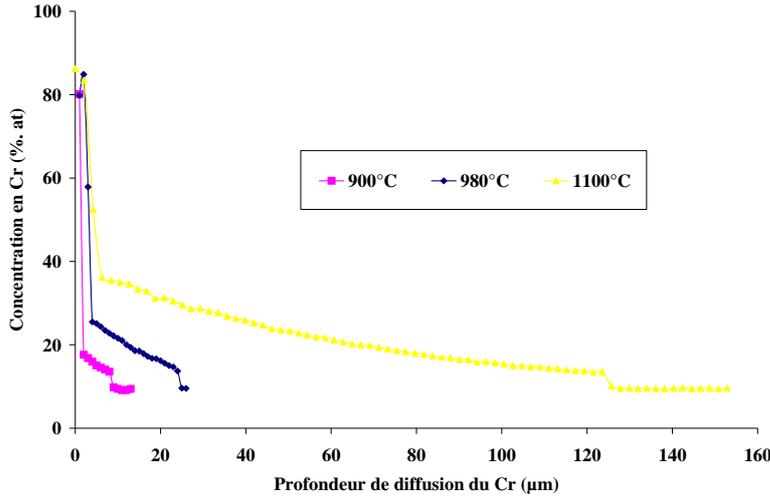


Figure III-6 : Effet de la température sur la cinétique de croissance de la couche de revêtement de chrome à 1 h.

De plus, la teneur en chrome de la zone de diffusion augmente globalement avec la température, avec des variations notables des compositions d'équilibre à ses interfaces respectives avec le substrat et la couche de carbure.

Afin de déterminer l'énergie d'activation de ce processus, la représentation d'Arrhenius de ces résultats est donnée à la figure III-7.

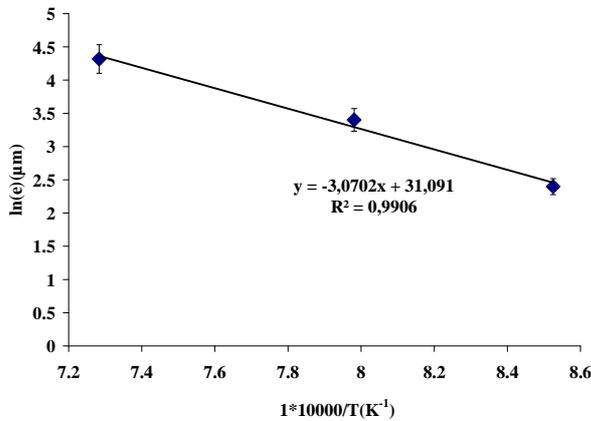


Figure III-7 : Logarithme népérien de l'épaisseur de la couche de diffusion $Fe_{1-x}Cr_x$ en fonction de l'inverse de la température pour des traitements de 3 h

L'énergie d'activation du processus de croissance de la couche de diffusion est déduite de la valeur de la pente de la droite (figure III-7). Elle est égale à $Q=255,13$ kJ/mol et est caractéristique de la diffusion du chrome en site substitutionnel dans le fer γ . En effet, elle est très proche de la valeur de l'énergie d'autodiffusion de Fe dans le Fe (γ), égale à 284 kJ/mol, donnée par Philibert *et al*⁴, semblant indiquer même que le chrome est plus mobile que le fer dans la structure cubique à faces centrées. Elle reste constante en fonction du temps : le processus est donc bien thermiquement activé. A ce stade, il est possible de proposer une

valeur approximative du coefficient de diffusion du chrome dans ce système solide particulier.

L'application de l'équation :

$$\frac{C_t - C_s}{C_s - C_o} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

supposant que le coefficient d'hétérodifusion du chrome est indépendant de la variation de la composition au cours du temps, et en prenant en compte que les compositions aux interfaces de la couche de diffusion sont constantes et égales à C_s à l'interface engageant le carbure, C_o à celle concernant le substrat, conduit aux valeurs reportées dans le tableau III-1. Elles sont en parfait accord avec leurs homologues déjà mesurées par d'autres auteurs^{5,6,7}.

Tableau III-1 : Valeurs caractéristiques du processus d'hétérodifusion du chrome dans le fer calculées à partir des profils de concentration (figure III - 4). D_o : facteur de fréquence, Q : énergie d'activation, D_{Cr}/D_{Fe} : mobilité relative du chrome et du fer

Données	Temp (K)	$D_o(\text{cm}^2/\text{s})$	$Q (10^3\text{J/mol})$	$D_{Cr}(\text{cm}^2/\text{s})$	D_{Cr}/D_{Fe}
Profil 6,5 h	1252	1,15	255,13	$2,7.10^{-11}$	--
Profil 3 h	1252	5,53	255,13	$1,3.10^{-10}$	--
⁵	1048~1971	2,33	238,8	$2,6.10^{-10}$	1,35
^{6,7}	1173~1618	0,169	263,9	$2,4.10^{-11}$	1,6

Par ailleurs on peut signaler que le carbure Cr_{23}C_6 se dissout au cours des élaborations prolongées à 1100°C comme le montrent les valeurs d'épaisseur reportées dans le tableau III-2. Ceci est le résultat de l'absence de carbone dans le métal donneur qui entraîne une diffusion de cet élément depuis le substrat vers le ciment. Ce processus se manifeste également aux autres températures d'élaboration et se traduit par la formation d'une couche poreuse de carbure. In fine, le choix de 980°C comme température d'élaboration semble être un bon compromis du point de vue du dépôt. En présence d'irradiation cependant, une telle teneur en Cr provoquerait une fragilisation induite par la précipitation de la phase gamme prime.

Tableau III-2 : Epaisseurs des deux couches $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ et $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ constitutives du revêtement de chrome réalisé à 1100°C .

Temps	30min	1h	2h	4h	9h	16h
Epaisseur de la couche M_{23}C_6 (μm)	1,32	2,17	4,3	5,8	-	3,3
Epaisseur couche totale de diffusion (μm)	17,8	54,3	76	124,6	196,8	236

I.1.2.3. La microstructure du substrat optimisée

La microstructure du substrat de départ est donnée sur la figure III–8. Il s’agit d’un acier martensitique dont la dureté est égale à 250 Hv₅₀*. L’acier a subi le cycle thermique suivant : austénitisation d'une heure suivie d’une trempe à l’air et d’un traitement de revenu d'une heure à 750°C. Ce traitement confère à l’acier les bonnes propriétés mécaniques requises pour qu’il soit utilisé comme matériau de structure dans les réacteurs ADS.

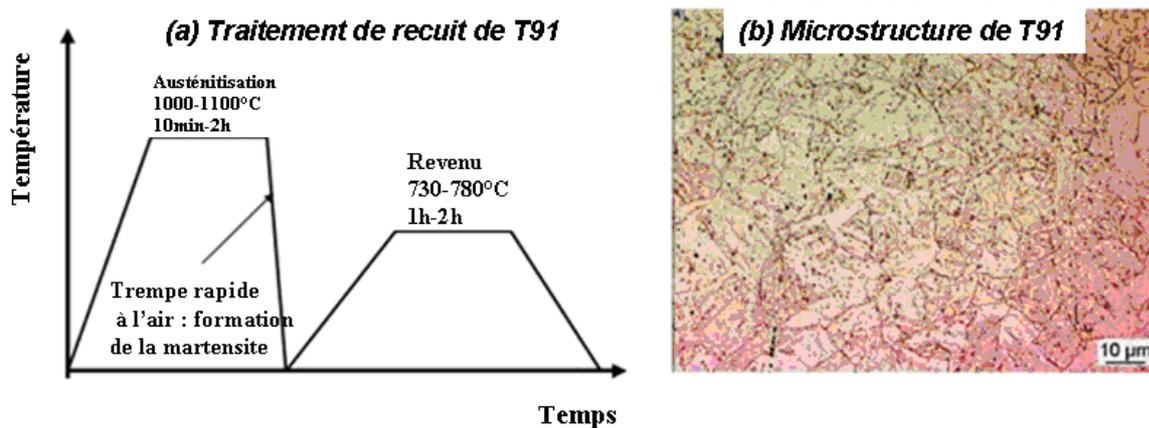


Figure III–8 : a) Cycle de traitement thermique de l’acier T91 b) microstructure de l’acier martensitique après attaque chimique

Le traitement thermique schématisé à la figure III-8a est nécessaire pour modifier une partie de la martensite en ferrite et permettre la précipitation des carbures de façon homogène autour des lattes de martensite. La microstructure obtenue (figure III-8b) consiste en des lattes de martensite précipitant dans une matrice de ferrite avec des carbures de types M₂₃C₆, MC et M₂C qui précipitent aux joints de grains initiaux de l'austénite.

Pour mettre en évidence l’influence de la température du dépôt sur la microstructure du substrat, des échantillons ont été traités et attaqués chimiquement par une solution d’acide picrique (1 g d’acide picrique, 5 ml de HCl et 100 ml d’éthanol.). La figure III–9 montre le faciès d’un échantillon ayant subi une chromisation à 980°C durant 1h15.

* 50 : Correspond à la charge en gramme appliquée pour effectuer les mesures de dureté

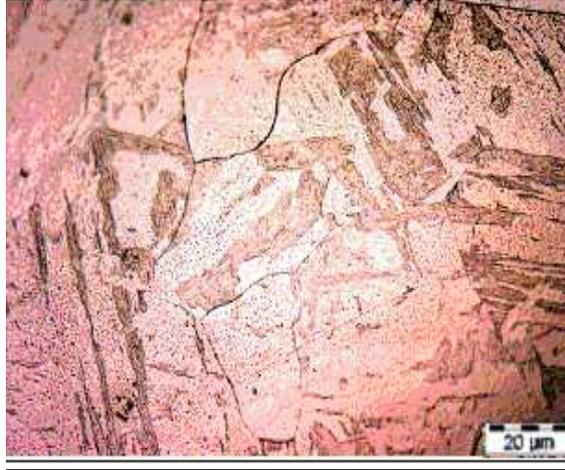


Figure III-9 : Echantillon T91 chromisé à 980°C et 1h15 puis attaqué à la solution d'acide picrique et observé au microscope optique

La microstructure de l'acier a évolué affectant ainsi les propriétés mécaniques du matériau. La valeur de dureté du cœur de cet échantillon est passée de 250 Hv à 360 Hv.

Dans le but de retrouver les propriétés mécaniques de l'acier de départ, le cycle thermique décrit à la figure III-8 est appliqué à ces échantillons qui ont été revêtus de chrome.

Après ce traitement thermique, des mesures de dureté ont été réalisées. La figure III-10 permet de comparer l'évolution des duretés de l'acier T91 revêtu de chrome simplement et de l'acier revêtu de chrome puis traité thermiquement.

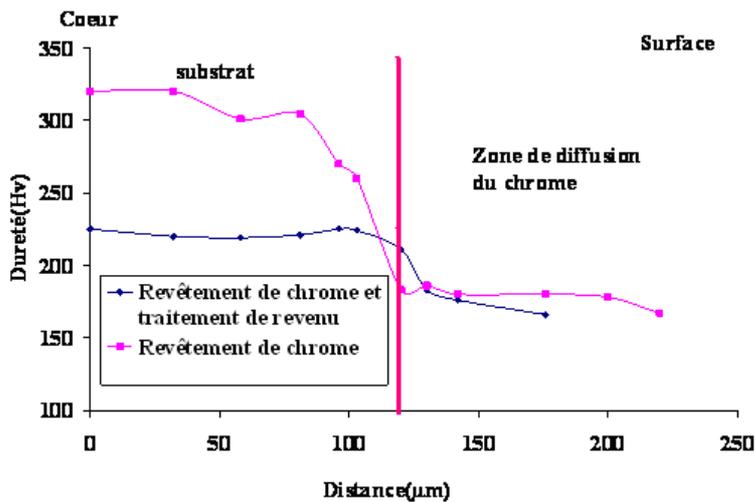


Figure III-10 : Evolution de la dureté mesurée avec une charge de 0,5 kg des échantillons chromisés à 980°C pendant 1h

On remarque nettement que le traitement thermique permet d'adoucir fortement le substrat et légèrement la zone de diffusion du chrome.

En ce qui concerne la dureté du carbure, seules les valeurs de la littérature ont été reportées (valeur moyenne : 1600 Hv) car l'épaisseur est trop petite pour y effectuer des mesures fiables.

I.2. Le dépôt d'aluminium

I.2.1. La microstructure du dépôt obtenu

La réalisation de ce dépôt a été effectuée en utilisant les mêmes proportions de réactifs que dans le cas de la chromisation *i.e.* un mélange en masse contenant 75% de l'aluminium pur (donneur), 25% d' Al_2O_3 (diluante inerte) et 17 mg de $\text{CrCl}_3(\text{s})$ (agent activant). La température du dépôt est celle déterminée par Rohr *et al.*⁸ : elle est comprise dans l'intervalle 600°C et 750°C. Le calcul thermodynamique de la composition de la phase vapeur (figure III-11) indique :

- que l'utilisation de CrCl_3 au lieu de NH_4Cl classiquement employé pour aluminiser conduit à la même composition de la phase vapeur ;
- que les quantités de di- et trichlorures d'aluminium ($\text{AlCl}_2(\text{g})$ et $\text{AlCl}_3(\text{g})$) sont suffisantes pour assurer le transport de l'aluminium ;
- que les quantités de chlorures de chrome et de fer sont inférieures respectivement de sept et dix ordres à celle d'aluminium interdisant toute possibilité de co-dépôt.

Le point positif de cette situation est que l'attaque de la surface de l'acier par formation de chlorure de fer peut être négligée.

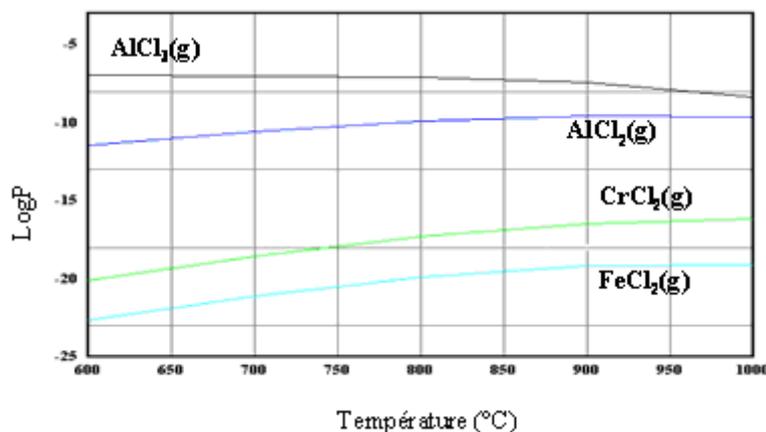


Figure III-11 : Pressions partielles à l'équilibre des halogénures métalliques pour une aluminisation activée par CrCl_3 sur Fe (acier T91)

Dans un premier temps, les conditions opératoires retenues pour pratiquer l'aluminisation ont été une température de 650°C ce qui est inférieur à la température de fusion de l'aluminium (660°C) mais suffisamment important pour optimiser la diffusion en phase solide.

Le résultat obtenu est donné sur la figure III-12. La microstructure présente deux couches d'environ 50 μm . L'analyse microsonde de ces échantillons montre qu'elles sont constituées d'une couche externe (FeAl_3) de faible épaisseur et d'une couche interne d'épaisseur plus importante (Fe_2Al_5). Le diagramme d'équilibres de phases Fe-Al (annexe 1) indique l'existence du composé Fe-Al qui apparemment n'est pas révélé par l'analyse métallographique. Toutefois, un examen approfondi fait apparaître un liseré très fin à l'interface acier T91/revêtement dont le contraste aux électrons rétrodiffusés est compatible avec un enrichissement en fer. Il s'agit probablement d'un liseré de FeAl dont la vitesse de croissance est très faible. Cette hypothèse voire affirmation est corroborée par les résultats de la cémentation de l'acier T91 par un pack de composition Fe_2Al_5 : une couche unique de composition FeAl se forme et son épaisseur reste faible et constante quel que soit le temps de dépôt.

Afin d'évaluer la vitesse de croissance de ces couches, des revêtements ont été réalisés à 650°C au cours de traitements de durée différente, à savoir : 36 min, 64 min et 81 min.

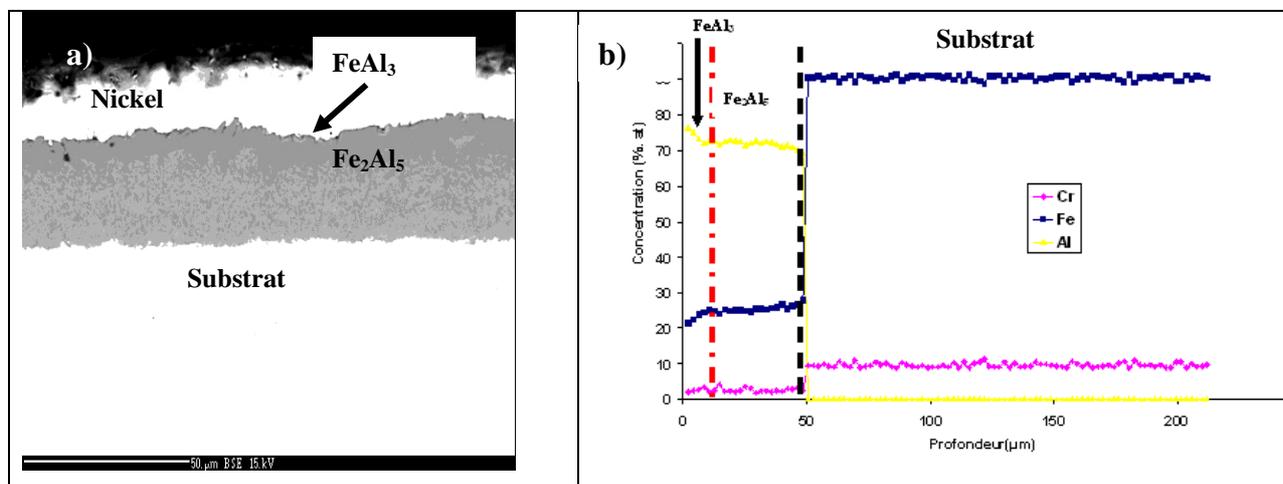


Figure III-12 : a) Section métallographique (MEB) et b) profil de diffusion des éléments majeurs (WDS) dans la couche de revêtement formée à partir du «pack» 75 Al – 25 Al_2O_3 (wt. %) et 17 mg CrCl_3 à 650°C et 1 h

1.2.2. Cinétique de croissance du dépôt

Le tracé des profils de diffusion de l'aluminium réalisés au cours de maintiens à 650°C (36, 64, 81minutes) est représenté sur la figure III-13. Il illustre bien le fait que Fe_2Al_5 a une

composition quasiment constante et sont exploitation permet d'estimer la dépendance de l'épaisseur du revêtement et du temps (figure III-14)

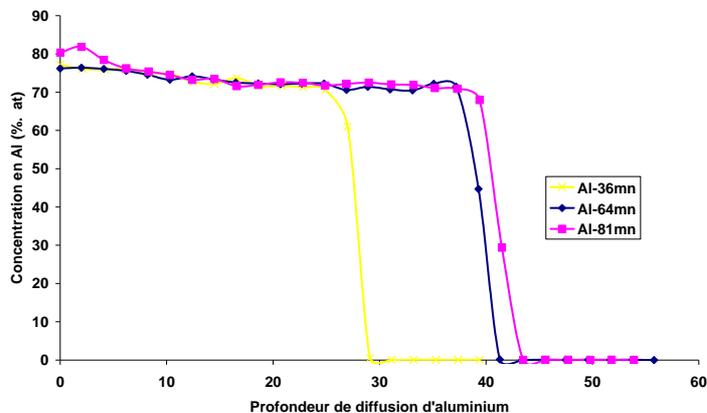


Figure III-13 : Effet du temps d'aluminisation sur la profondeur de diffusion d'Al dans la couche de revêtement formée à 650°C.

La variation linéaire de l'épaisseur en fonction de la racine carrée du temps est une fois encore caractéristique de la limitation cinétique imposée par la diffusion en phase solide.

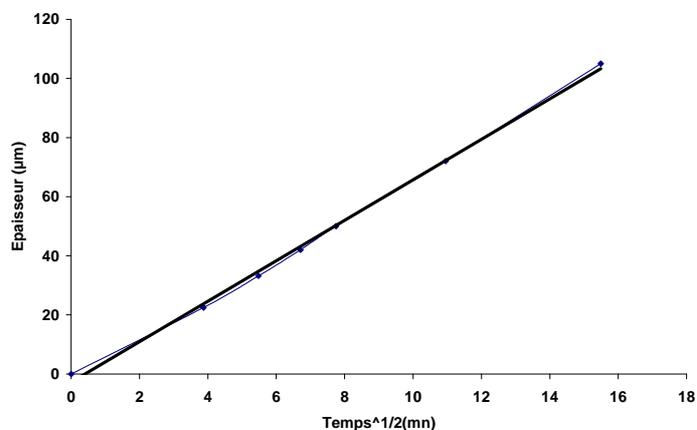


Figure III-14 : Dépendance de l'épaisseur de la couche de revêtement et de la durée d'aluminisation à 650°C

Un examen métallographique des différents dépôts réalisés entre 36 et 86 min a été effectué. Les résultats (figure III-15) montrent que les trois dépôts ont les mêmes caractéristiques. Cependant, on note l'apparition de fissures dès que la durée des traitements atteint 84 min.

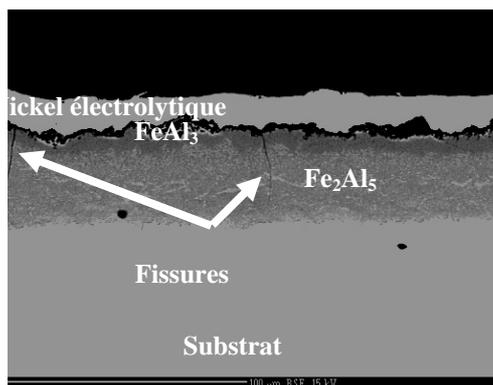


Figure III-15 : Section métallographique (MEB) du revêtement d'aluminium formé à partir du pack 75% Al – 25% Al_2O_3 (en masse) et 17mg de $CrCl_3$ à 650°C et pendant 81 mn

En ce qui concerne la température de dépôt, son influence n'a pas été évaluée dans la mesure où le passage par les hautes températures devait être évité pour ne pas perturber les propriétés mécaniques du substrat. De plus, la figure III-15 indique qu'à basse température entre 600°C et 750°C, les teneurs des chlorures d'aluminium de la phase gazeuse sont quasiment constantes et ne devraient pas avoir d'influence sur la composition et la cinétique de croissance du dépôt.

I.3. Le dépôt de bore

I.3.1. Etude thermodynamique de la phase gazeuse

L'agent activant $CrCl_{3(s)}$ a été employé pour réaliser l'ensemble des dépôts présentés ci-dessus. Les essais préliminaires ainsi que les calculs thermodynamiques montrent que cet activant est inopérant pour la réalisation de revêtements de bore. Il s'avère que le seul dépôt de bore réalisé par le procédé de la pack-cémentation et recensé dans la littérature a été fait par l'intermédiaire de KBF_4 ⁹. Les raisons de ce choix sont données par la comparaison des résultats du calcul de la composition de la phase gazeuse formée soit de chlorures, soit de fluorures. La figure III-16 permet d'effectuer cet exercice. Les mélanges considérés dans les calculs sont composés de : 75% en masse de bore pur (donneur), 25% en masse d' Al_2O_3 (diluant inerte) et 17 mg de KBF_4 ou $CrCl_{3(s)}$ (agents activateurs).

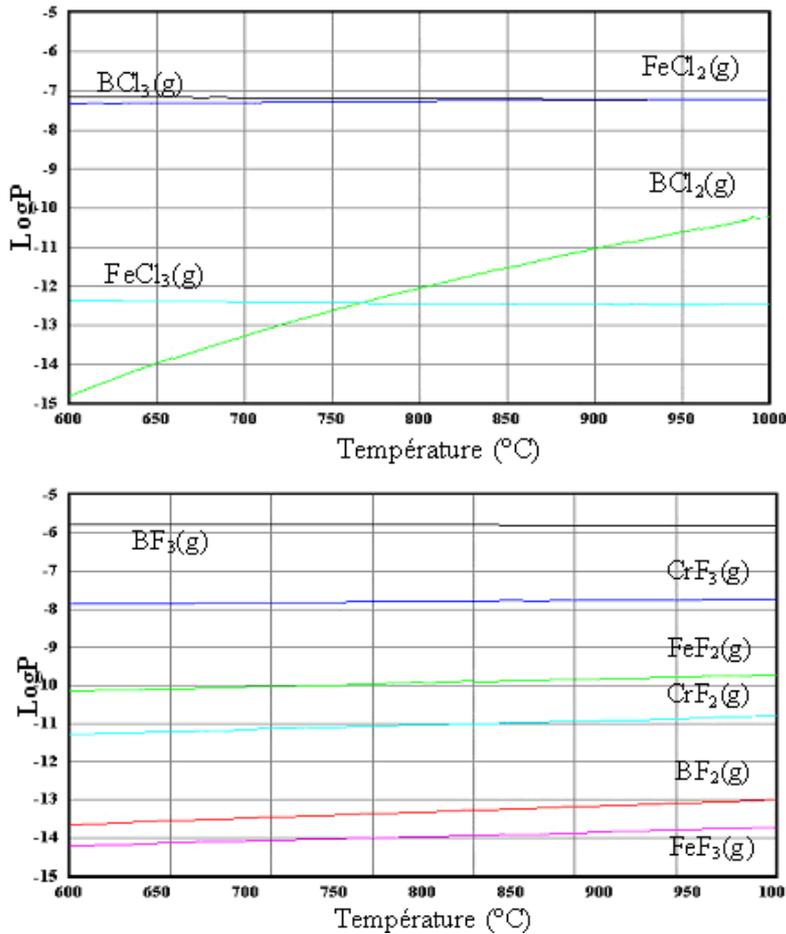


Figure III-16 : Pressions partielles à l'équilibre des halogénures métalliques dans le cas d'une cémentation activée par CrCl₃ (haut) et KBF₄ (bas) sur Fe (acier T91)

Ces résultats montrent que la pression partielle des trihalogénures de bore dans la phase gazeuse obtenue avec l'agent activant KBF₄ est supérieure de deux ordres de grandeurs à celle produite par CrCl₃. De plus, dans le cas des chlorures, $P_{FeCl_2(g)}$ est du même ordre de grandeur que $P_{BCl_3(g)}$. Il est légitime de penser que le revêtement produit par une telle atmosphère a toutes les chances d'être poreux. En effet, le départ de Fe sous forme de FeCl₂(g) peut être en compétition avec le dépôt de B par l'intermédiaire de BCl₃(g). En revanche, ce phénomène de volatilisation du fer ne risque pas de se produire avec KBF₄ au regard de l'écart des pressions partielles entre $P_{BF_3(g)}$ et $P_{FeF_2(g)}/P_{FeF_3(g)}$.

Les résultats obtenus à partir de cette étude thermodynamique ont permis pour la première fois à notre connaissance de faire la lumière sur le choix porté sur les fluorures. KBF₄ a donc été employé comme agent activant.

En définitive, le mélange contenant 75% de bore pur (donneur), 25% d'Al₂O₃ (diluant inerte) et 17 mg de KBF₄ (agent activant) a été pour constituer le pack donneur de bore.

1.3.2. La microstructure du dépôt obtenu

La figure III–17 montre la microstructure du revêtement de bore obtenu dans les conditions opératoires suivantes :

- "Pack": 75% de bore pur (donneur), 25% d'Al₂O₃ (diluant inerte) et 17 mg de KBF₄ (agent activant)
- Temps : 2 h
- Température : 950°C.

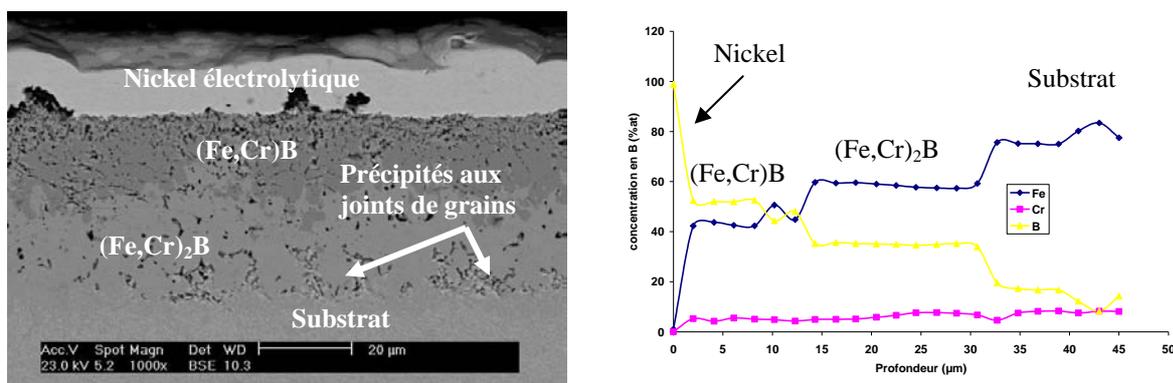


Figure III–17 : Section métallographique (MEB) et profil de diffusion (WDS) des éléments majeurs de la couche de revêtement formée avec le pack 75 (pds. %) B – 25 Al₂O₃ (pds. %) et 17mg KBF₄ à 950°C et 2 h

L'analyse chimique effectuée à la microsonde de Castaing couplée à l'analyse métallographique du revêtement de bore, ont permis d'identifier la formation de deux couches sur le substrat. La plus externe, (Fe,Cr)B, a une épaisseur d'environ une dizaine de micromètres tandis que la plus interne est moins riche en bore, (Fe,Cr)₂B, et mesure trente micromètres. La succession de ces couches est compatible avec les données du diagramme de phases binaire Fe-B reporté en annexe 1. La quantité de chrome présente dans ces deux couches est constante et environ égale à 6% massique. Concernant les analyses compositionnelles, il convient de signaler que les résultats du dosage du bore présentés dans ce paragraphe ont été obtenus par différence et non par comptage direct. En effet, le dosage à la microsonde électronique de Castaing des éléments légers tels que le bore, le carbone et l'azote, est délicat et donc peu précis. Cette situation est particulièrement critique dans le cas des matériaux étudiés ici où carbone et bore doivent être dosés simultanément. Par ailleurs, du point de vue de la stabilité thermodynamique, il est évident que la formation des borures mixtes de fer et chrome est privilégiée par rapport à celle des borures de carbone

$(\Delta_{\text{form}}\text{H}_{(1253\text{K})}^{B_4C} = -14,6 \text{ kJ/mol(B)} > ; \Delta_{\text{form}}\text{H}_{(1253\text{K})}^{FeB} = -70,5 \text{ kJ/mol(B)})$. La formation de ces derniers doit toutefois être envisagée et il est fort probable que les phases précipitées aux joints de grains des borures de fer-chrome et mises en évidence par la micrographie de la figure III - 17 soient les borures de carbone.

1.3.3. Cinétique de croissance des couches

La profondeur de la diffusion du bore a été évaluée à 950°C et pour des durées comprises entre 2 h et 9 h. La figure III–18 semble indiquer que l'épaisseur du borure interne $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{B}]$ est double de celle du borure superficiel $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{B}]$. Il est toutefois difficile de quantifier précisément l'évolution des épaisseurs en fonction du temps de traitement car la mesure effectuée manque de précision. Ceci est imputable au fait que la croissance des couches ne se fait pas par déplacement d'une interface plane parallèlement à la surface initiale de l'échantillon. Il existe donc au sein du revêtement en cours de croissance des fluctuations locales des activités élémentaires (B, C et Fe) engendrées probablement par la réorganisation nécessaire des grains d'acier T91 en borure mixte de fer et de chrome et des joints de grains en borure de carbone. Les profils de concentration présentés à la figure III - 18 illustrent bien l'imprécision de mesure évoquée ci-dessus et ne permet que de donner une ordre de grandeur de la longueur de diffusion du bore : $x = \sqrt{Dt} = 120 \times 10^{-4} \text{ cm}$ et $D \approx 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

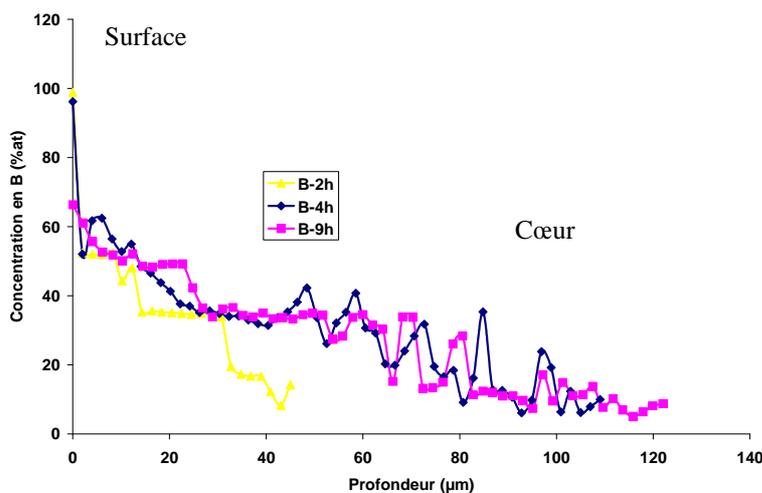


Figure III–18 : Effet du temps de boruration sur la profondeur de diffusion du B dans la couche de revêtement formée à 950°C

De plus, l'existence de la zone biphasée dans la partie inférieure du revêtement, illustrée par la figure III–19, ne contribue pas à améliorer le comptage.

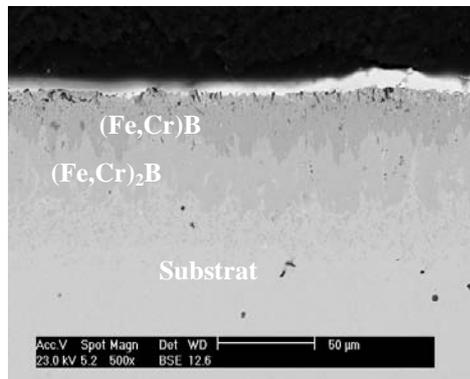


Figure III–19 : Section métallographique (MEB) du revêtement formé avec le pack 75B–25Al₂O₃ (pds. %) et 17mg de K₂F₄ à 950°C et 9 h. Les borures de fer ont une microstructure en dents de scie

Les différents revêtements présentés ci-dessus ont été testés mécaniquement et chimiquement afin d'évaluer leur aptitude à résister simultanément à la fragilisation par l'eutectique liquide et à la corrosion par l'oxygène résiduel. Les résultats obtenus seront discutés et comparés à ceux de l'acier T91 non revêtu.

II. Mesures de mouillabilité

La première caractérisation a consisté à mesurer de façon semi-quantitative la mouillabilité par l'eutectique Pb-Bi liquide des divers composés présents à la surface de l'acier T91. Les tests de mouillage sont réalisés à 130°C et durant 5 mn selon la procédure présentée au chapitre II. Il convient de signaler qu'avant chaque essai, la surface des parallélépipèdes de Pb-Bi solide est polie au papier abrasif à l'intérieur du sac à gants permettant de travailler sous argon. Il en est de même pour le fer pur et l'acier T91. En ce qui concerne les aciers revêtus, la préparation de surface se limite à un nettoyage à l'alcool afin de ne pas détériorer le revêtement.

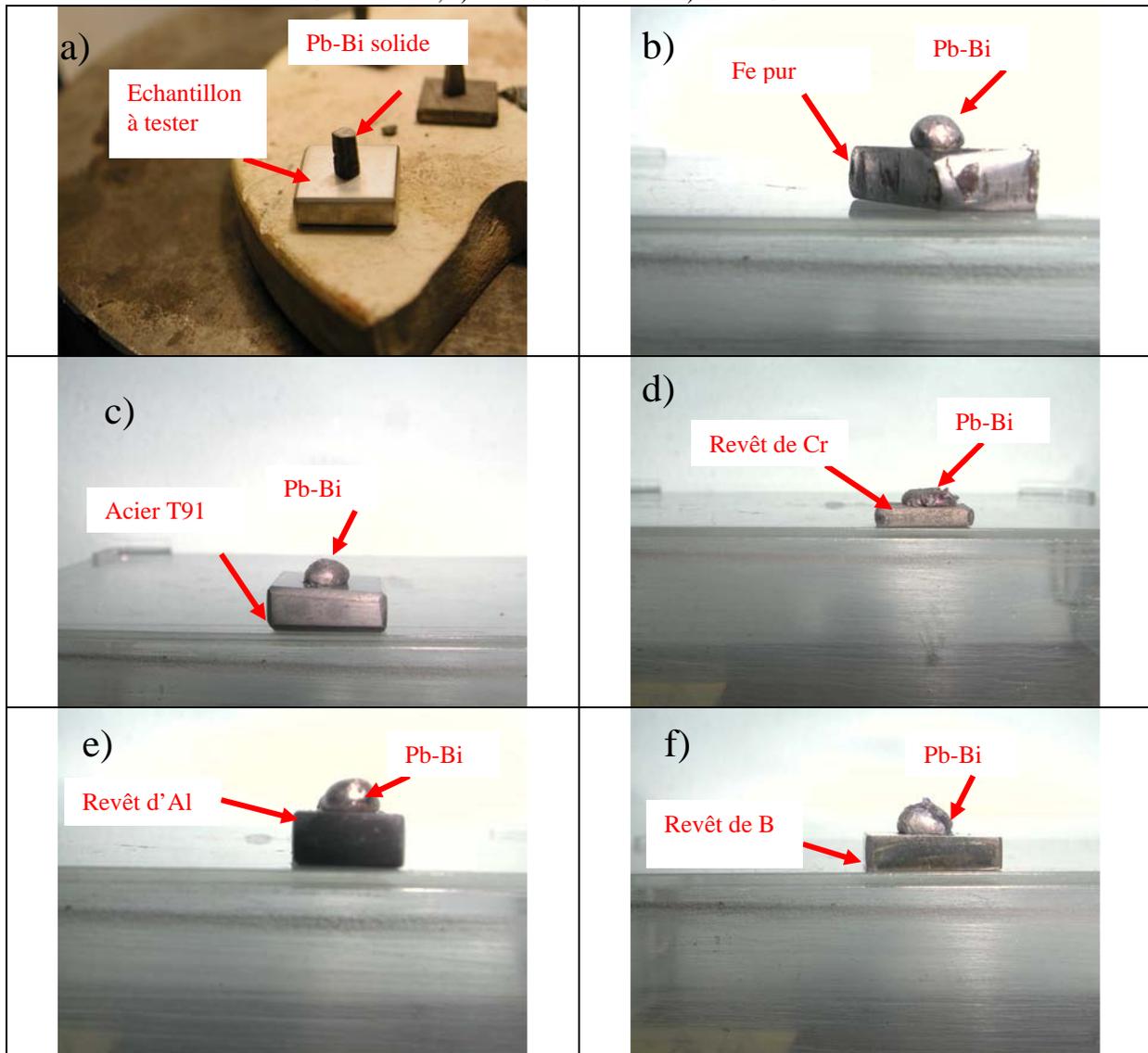
Les édifices substrat/goutte déposée sont observées et photographiées tout au long de la manipulation. A chaud alors que la goutte est liquide, comme à froid, une fine couche d'oxyde est observable à la surface de la goutte de Pb-Bi. L'oxyde interfère avec le rayonnement lumineux et produit ainsi des teintes interférentielles qui le rendent particulièrement visible à la température ambiante. Les observations macroscopiques des substrats réalisées dans les mêmes conditions d'atmosphère n'apportent pas d'information particulière. L'aspect métallique

du fer pur et de l'acier non traité semble conservé. Il en va de même pour les aciers revêtus : leur aspect initial, qui semble moins métallique que celui du fer pur dû à la présence probable d'une fine couche d'oxyde, est également conservé.

Les différents échantillons sont *in fine* traités "numériquement" à la température ambiante : mesure de l'angle de contact à partir d'un cliché photographique puis désolidarisation des deux pièces de l'échantillon et mesure de la hauteur et du diamètre de la goutte.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux-III-3 et III-4.

Tableau III-3 : Photos récapitulatives des tests de mouillage : a) avant fusion, b) Fer pur, c) acier T91, d) acier T91 chromisé, e) acier T91 aluminisé f) acier T91 boruré

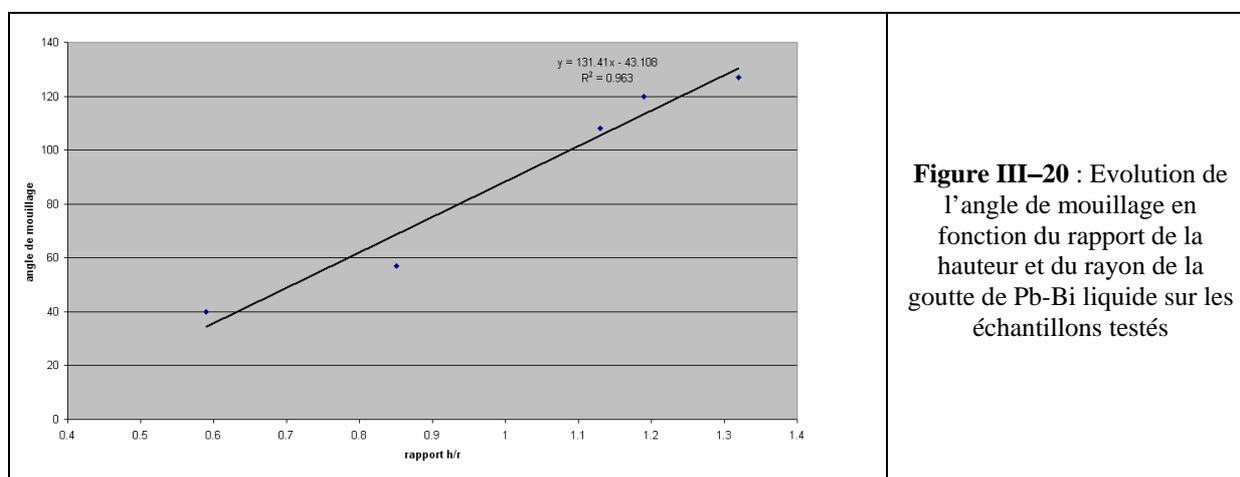


Les valeurs absolues des grandeurs mesurées ne peuvent pas en l'état être reliées à l'énergie de surface des échantillons testés. En effet, il serait nécessaire au préalable de caractériser précisément la nature des deux surfaces réactives. Toutefois, ces valeurs sont d'une part

cohérentes comme le montre le graphe de la figure III-20, et permettent d'autre part de comparer les cinq substrats.

Tableau III-4 : Résultats des tests de mouillage par l'eutectique Pb-Bi - rapport de la hauteur et du rayon de la goutte de Pb-Bi - angle de mouillage

Echantillons testés	Hauteur (h) de la goutte de Pb-Bi (mm)	Diamètre (D) de la goutte de Pb-Bi (mm)	$\frac{h}{D/2}$	Angles de mouillage
Fer pur	5,57	8,40	1,32	127°
Acier T91	2,99	7	0,85	57°
Acier T91+Revêtement de Cr	2,40	8,11	0,59	40
Acier T91 + revêtement d'Al	5,03	8,4	1,19	120
Acier T91 + revêtement de B	4,87	8,6	1,13	108



Le classement des matériaux au regard de leur aptitude à être mouillé par l'eutectique Pb-Bi est le suivant :

Fer pur < T91 aluminisé < T91 boruré < T91 < T91 chromisé.

III. Evaluations mécaniques des dépôts (réalisées au LMPGM - Lille)

Des échantillons d'acier T91 nus et revêtus (de chrome, d'aluminium et de bore) sous formes de disques d'épaisseur $e = 500$ (0/+40) μm et de rayon $r = 8,9$ mm ont été testés. Les essais de Small Punch Test (SPT), décrits au chapitre II ont été effectués à 300°C et dans deux milieux : à l'air et dans l'eutectique Pb-Bi sous atmosphère d'air (sans contrôle d'oxygène). Les essais sont menés jusqu'à fissuration des échantillons. Dans un premier temps, l'évolution

de l'effort appliqué en fonction du déplacement a été étudiée. Dans un deuxième temps, afin de mieux comprendre les mécanismes d'initiation et de propagation des fissures, des analyses métallographiques des faciès de rupture ont été réalisées.

Pour mémoire, rappelons que l'acier T91 est un acier martensitique qui subit une austénitisation à 1050°C d'une heure suivie d'un traitement de revenu à 750°C d'une heure également. Sa dureté à l'état revenu est de l'ordre de 250 Hv₅₀.

III.1. SPT sur l'acier T91 et le revêtement de chrome

Les microstructures et les profils de microdureté des échantillons revêtus de chrome à 980°C durant 1 h, avec ou sans traitement de revenu précédé d'une trempe à l'air, sont reportés à la figure III-21.

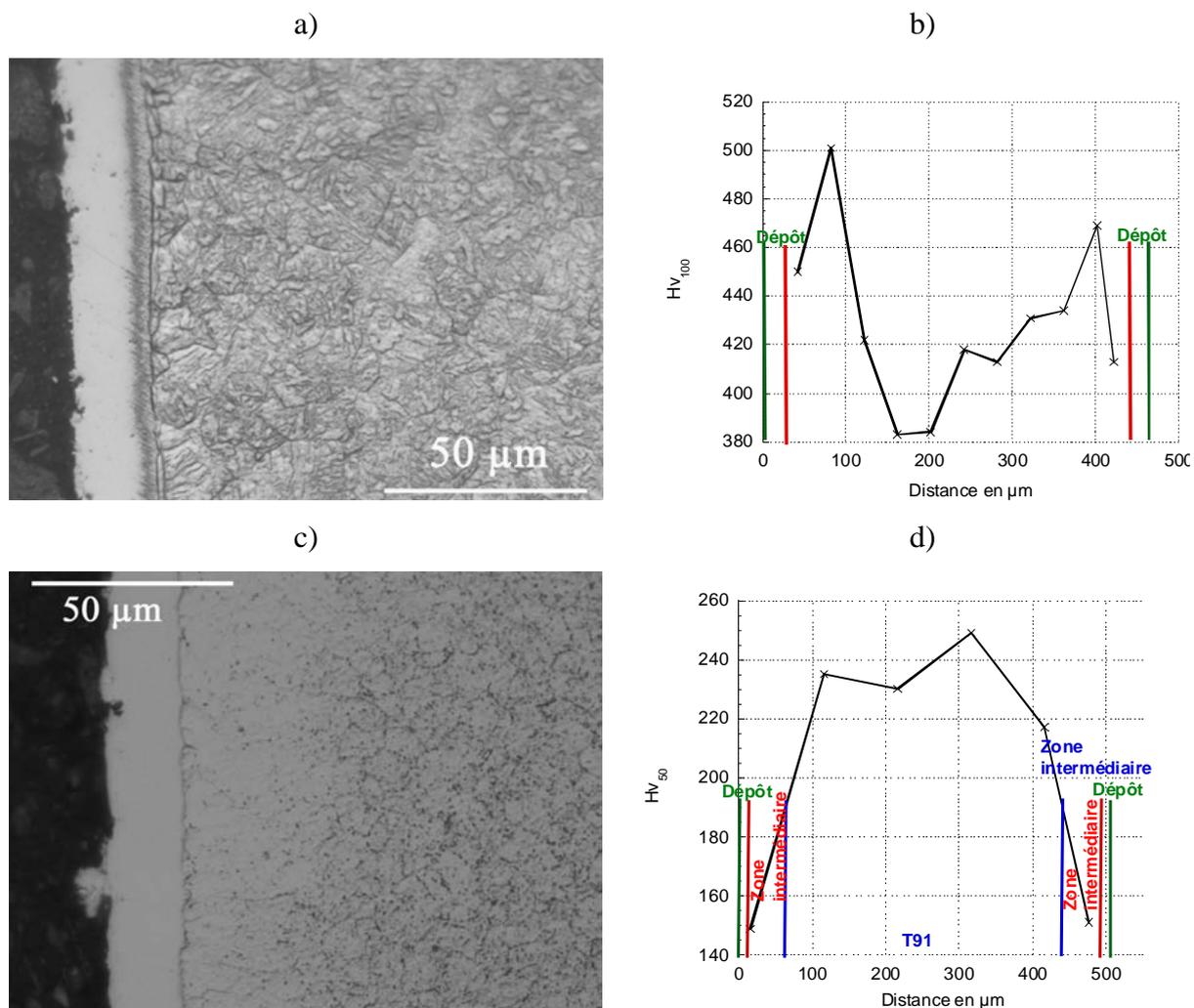


Figure III-21 : Microstructures et profils de micro dureté de l'acier T91 chromisés à 980°C durant 1 h : a) et b) sans revenu, c) et d) avec revenu (750°C -1 h)

L'acier chromisé sans revenu présente une dureté moyenne d'environ 400 Hv_{100} avec des pics à 500 Hv_{100} en surface sous le dépôt. Ces valeurs sont liées à la modification de la microstructure du substrat lors du traitement de dépôt qui finalement correspond à une austénitisation suivie d'une trempe. Le traitement de revenu appliqué à ce type d'échantillon permet d'abaisser la dureté du substrat qui passe de 400 Hv_{50} à 240 Hv_{50} . On note aussi que les propriétés mécaniques de la zone de diffusion fer – chrome sont modifiées lors de ce revenu.

Les essais de *SPT* ont été réalisés sur les deux types d'échantillons (revenu et sans revenu) ainsi que sur l'acier T91 nu. Les résultats obtenus sont regroupés à la figure III–22. A l'exception de l'acier chromisé non revenu testé en présence de LBE qui semble avoir un comportement fragile, les autres échantillons chromisés (non revenu testé à l'air et revenu testé à l'air et dans le LBE), ont un comportement ductile au vu des courbes force-déplacement enregistrées à 300°C.

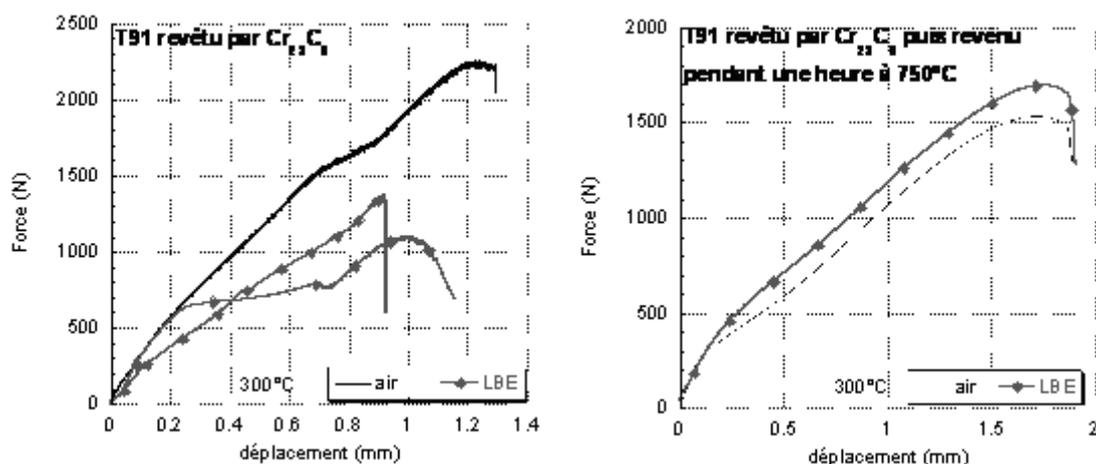


Figure III–22 : Courbes d'essais de Small Punch Test du T91 revêtu par un dépôt de $Cr_{23}C_6$: à gauche : sans traitement de revenu, à droite : après un traitement de revenu à 750°C pendant une heure

L'analyse métallographique des faciès de rupture (figure III–23) confirme les conclusions tirées des courbes force-déplacement.

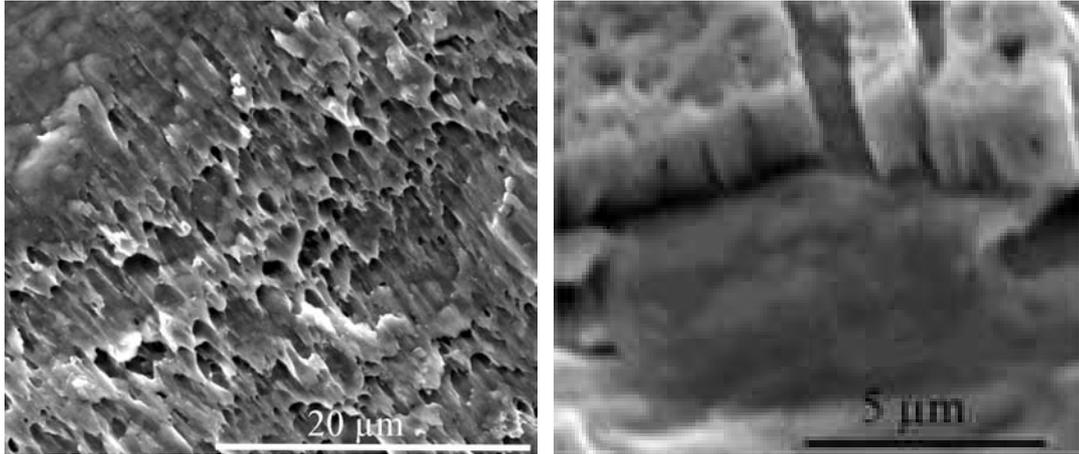


Figure III-23 : T91 revêtu par Cr_{23}C_6 et revenu à $750\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure : faciès de rupture par SPT à $300\text{ }^\circ\text{C}$ dans LBE : à gauche au niveau de l'acier T91 (rupture ductile), à droite au niveau du dépôt (rupture fragile)

Les échantillons d'acier chromisé-revenu testés en présence d'air et de LBE présentent, en effet, un faciès de rupture ductile. Une analyse fine des faciès de rupture montre que le dépôt est fragile dans le LBE (figure III-24). Cependant, la fragilité du dépôt n'affecte pas la ductilité de l'acier T91 et donc le comportement ductile de l'échantillon.

En ce qui concerne l'acier chromisé non revenu, le faciès de rupture des échantillons testés à l'air présente un caractère ductile au niveau du substrat et de la couche de diffusion $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$, le carbure $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ restant fragile (figure III-25). Cependant, pour les essais effectués en LBE, la déformation à-rupture est fortement réduite par rapport à celle obtenue lors des essais effectués à l'air. Le faciès de rupture, observé au MEB, est caractéristique d'une rupture fragile, tant au niveau du dépôt que du substrat (figure III-25).

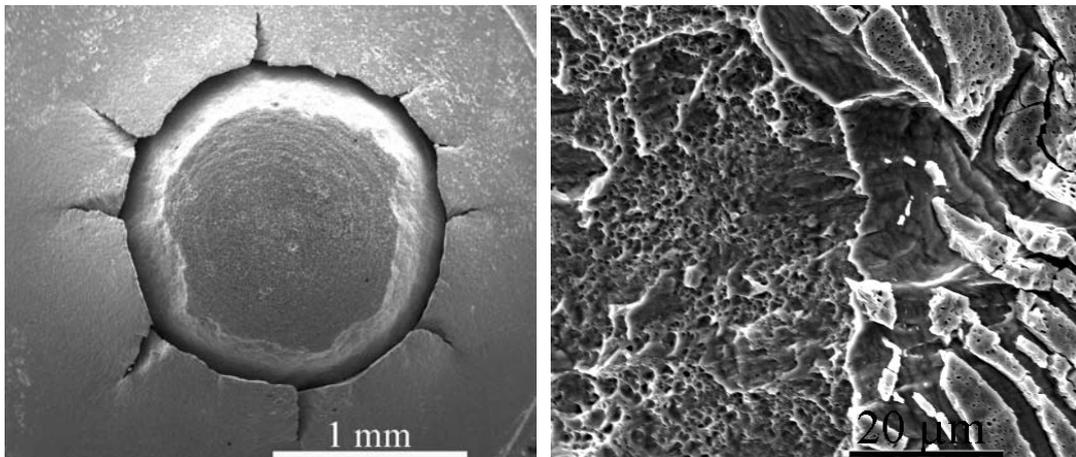


Figure III-24 : T91 revêtu par Cr_{23}C_6 : faciès de rupture à $300\text{ }^\circ\text{C}$ et à l'air : à gauche fissure circulaire avec des fissures radiales, et à droite au niveau du dépôt : rupture ductile de la couche de diffusion $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ et fragile de $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$

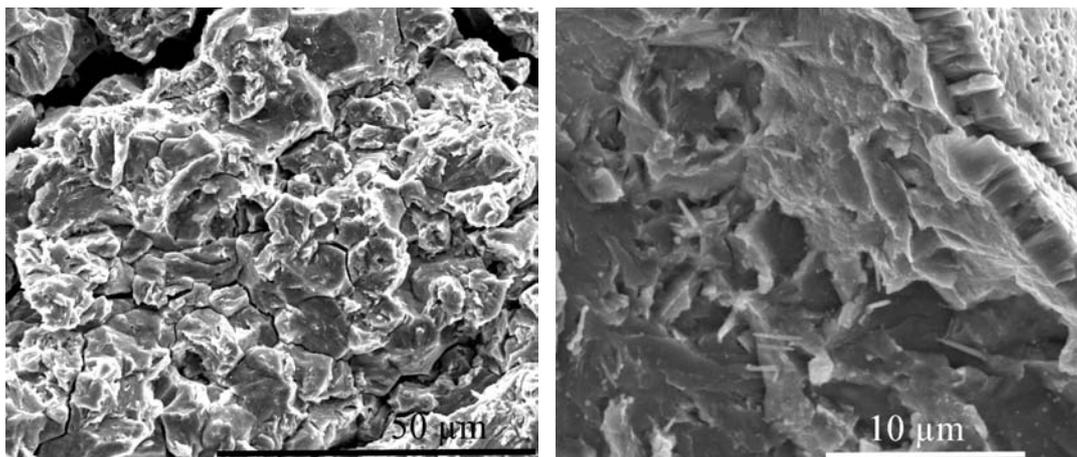


Figure III-25 : T91 revêtu par Cr_{23}C_6 : faciès de rupture à 300°C et dans LBE : à gauche au niveau de l'acier T91, et à droite au niveau du dépôt : rupture fragile

Ainsi, il existe une transition ductile/fragile de l'acier T91 revêtu par un dépôt de Cr_{23}C_6 induite par l'alliage eutectique Pb-Bi si un traitement de revenu n'est pas effectué après la chromisation. Cette fragilisation est attribuée à l'état microstructural de l'acier T91 qui correspond à celui d'un acier trempé¹⁰. Ce résultat met en évidence l'importance du traitement thermique (ou de l'histoire thermique) d'une pièce par rapport à sa sensibilité à la fragilisation par les métaux liquides.

L'acier T91 revêtu par un dépôt de Cr_{23}C_6 puis revenu à 750°C n'est pas sensible à la présence de LBE et est ductile à l'air et dans le LBE. De plus, le caractère fragile du dépôt dans le LBE n'a pas d'influence sur le comportement de l'acier T91 (pas de transfert du caractère fragile). La comparaison des facteurs J (*rapport de l'énergie de déformation sur l'épaisseur de l'échantillon*) caractéristiques des échantillons revêtus ou non montre que la présence du dépôt ne dégrade pas les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau à l'air et en LBE (dans les conditions de sollicitations de l'essai Small Punch Test).

	Air	LBE	Tableau III-5 : Valeurs du facteur J (J/mm) correspondant au rapport de l'énergie à rupture sur l'épaisseur de l'échantillon chromisé
Dépôt de Cr sans revenu	3,35	1,26	
Dépôt de Cr avec revenu	3,33	3,7	
T91-TR750	3,29	3,5	

III.2. SPT de l'acier T91 et le revêtement de bore

Il a été montré précédemment que les propriétés mécaniques initiales des alliages revêtus ne sont pas conservées si un traitement de revenu n'est pas appliqué lorsque la température de

dépôt est supérieure à 750°C. C'est pourquoi dans le cas des alliages revêtus de bore à 950°C, les échantillons ont été systématiquement revenus à 750°C avant les essais de SPT. La microstructure de l'échantillon revêtu de bore testé est donnée à la figure III-26.

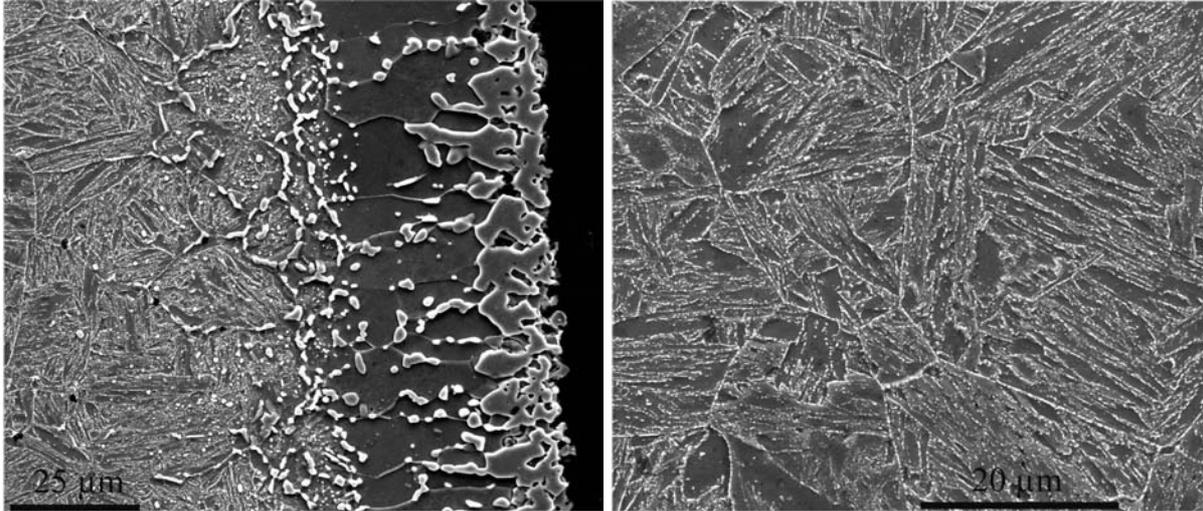


Figure III-26 : Acier T91 boruré à 950°C durant 4h et traité thermiquement (dépôt et substrat)

La dureté de la couche duplex de borure est d'environ 340 Hv₅₀ et celle du substrat est égale à 280±5 Hv₅₀. Cette dernière est légèrement supérieure à celle de l'acier T91 revenu (250 Hv₅₀). Les modifications microstructurale et de dureté de l'acier T91 semblent dues à la diffusion du bore au sein du substrat lors du traitement de revenu.

Les résultats des essais de SPT donnés à la figure III-27 révèlent que l'acier T91 revêtu a un comportement ductile à 300°C tant à l'air que dans le LBE.

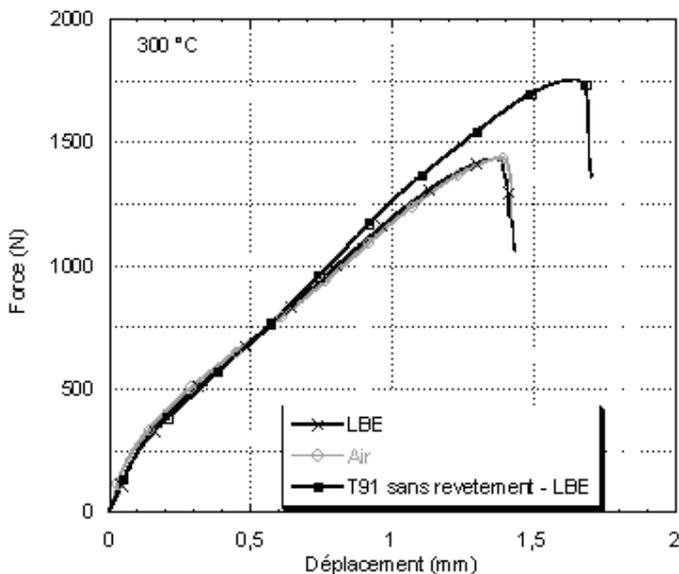


Figure III-27 : Courbes effort-déplacement de l'acier T91 dans le LBE et de l'acier boruré à 300°C à l'air et dans le LBE

Cependant, le revêtement de bore diminue la résistance mécanique de l'acier T91 : l'effort maximal, le déplacement à rupture et l'énergie nécessaire à la rupture sont inférieures.

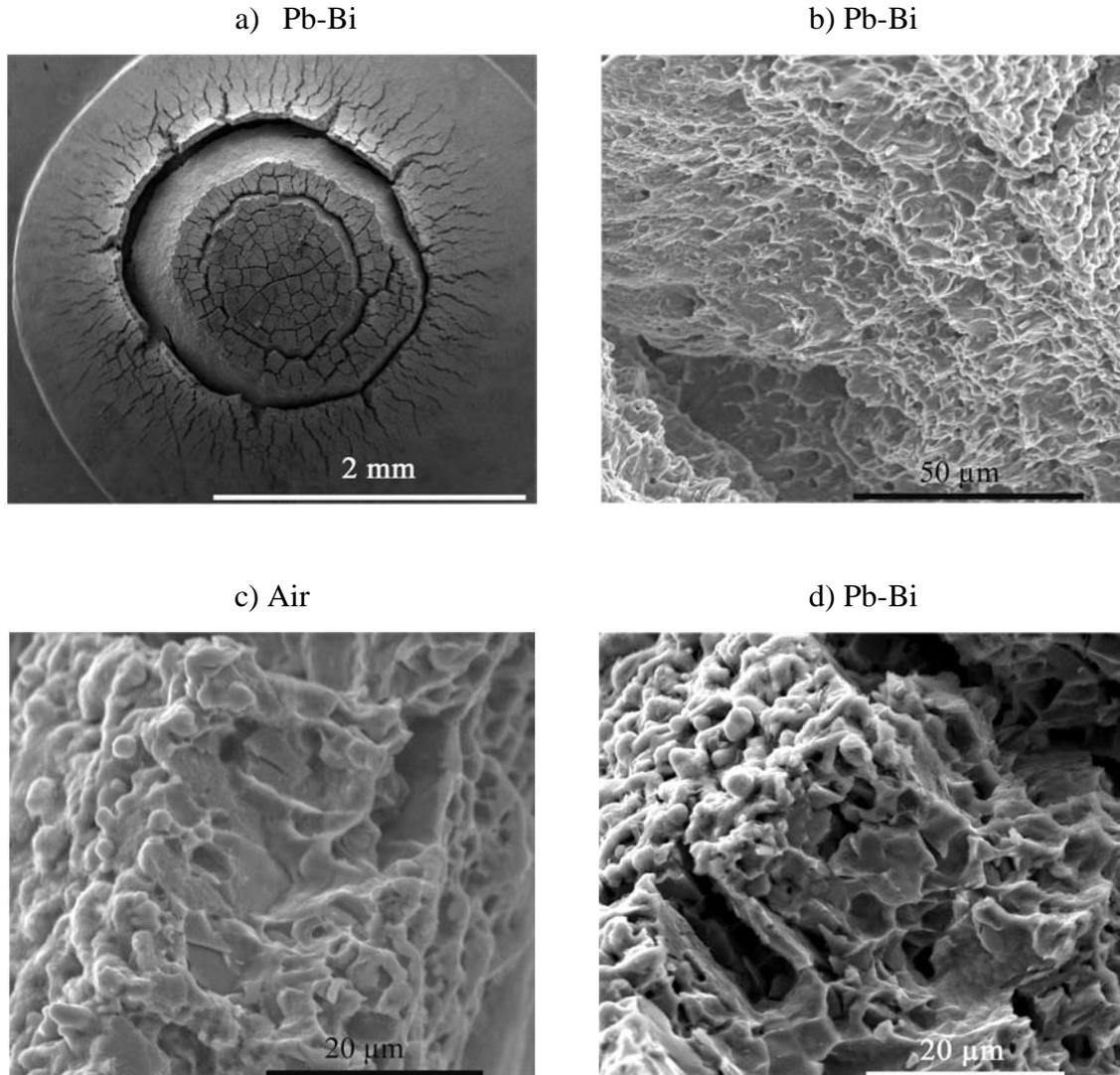


Figure III-28 : Faciès de rupture des échantillons revêtus de bore et revenus testés à 300°C

L'analyse des faciès de rupture met en évidence une rupture ductile du substrat T91 tant à l'air que dans l'eutectique Pb-Bi (figure III-28b). Cependant, la rupture du dépôt est très majoritairement fragile (figure III-28 c et d). Ainsi le caractère fragile du dépôt, notamment en présence de métal liquide, ne semble pas avoir d'influence sur le comportement de l'acier T91. La diminution des caractéristiques mécaniques de l'acier revêtu par rapport à celle de l'acier T91 peut s'expliquer par la présence du dépôt, qui est fragile, et par la présence de bore au sein du substrat de T91. Cette interprétation semble confortée par les valeurs du facteur J reportées dans le tableau III-6.

	air	LBE
Dépôt de B avec revenu	2,45	2,36
T91-TR750	3,29	3,5

Tableau III-6 : valeurs du facteur J (J/mm) correspondant au rapport de l'énergie à rupture sur l'épaisseur de l'échantillon boruré

III.3. SPT de l'acier T91 et le revêtement d'aluminium

Dans le cas de l'acier revêtu d'aluminium (figure III-28), le substrat possède une dureté comprise entre 255 et 295 Hv₅₀ et celle de la couche de revêtement Fe₂Al₅ est de 900 Hv₅₀. Contrairement aux échantillons revêtus de chrome ou de bore, ceux d'aluminium ne nécessitent pas de recuit. Les températures de traitement n'ont pas affecté la microstructure du substrat.

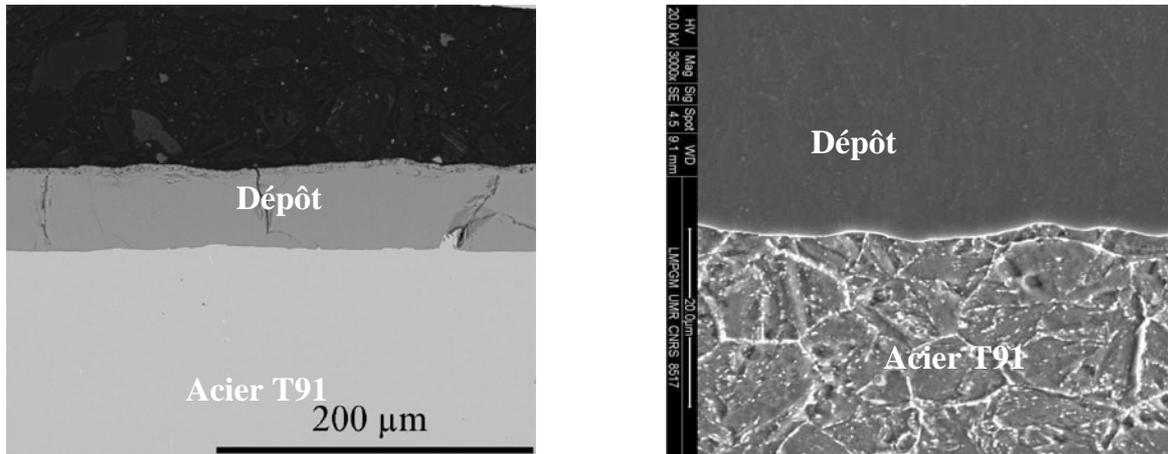


Figure III-29 : Acier T91 aluminisé à 650°C durant 30 mn

Les courbes force-déplacement, enregistrées lors des essais de SPT (figure III-30), montrent que l'acier T91 revêtu par un dépôt de d'aluminium est sensible à la présence de LBE. Les essais effectués à l'air présentent une courbe typique de celle des matériaux ductiles. De plus, le comportement à l'air du matériau revêtu est similaire à celui de l'acier T91 non revêtu (tableau III-7). En ce qui concerne le comportement de l'acier revêtu en contact avec le LBE, une rupture prématurée des échantillons testés en LBE est observée : l'effort maximal, le déplacement à rupture, l'énergie nécessaire à la rupture sont inférieurs.

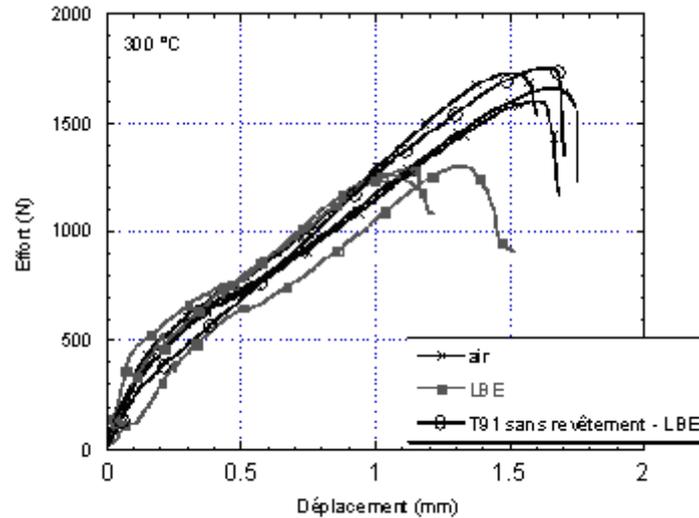


Figure III-30 : Courbes effort-déplacement de l'acier T91 et de l'acier aluminisé testés à 300°C et à l'air et dans le LBE

L'analyse des faciès de rupture montre que le dépôt est fragile à l'air et dans le LBE (figure III-31). La fragilité du dépôt est sans doute liée à la dureté élevée de l'intermétallique Fe_2Al_5 (900 Hv_{100} avec présence de fissure au niveau des sommets de l'empreinte d'indentation) mais elle n'affecte pas la ductilité de l'acier T91 à l'air (figure III-32) et donc le comportement de l'échantillon à l'air. En revanche, la présence du revêtement fragile combinée à la présence de LBE a une influence négative sur le comportement du matériau revêtu. Deux hypothèses peuvent être émises. Le LBE pourrait provoquer une rupture prématurée du dépôt. Du fait de l'épaisseur du dépôt, environ 40 μm , l'épaisseur de matière « supportant » l'effort est alors très largement diminuée, ce qui peut expliquer la diminution de l'énergie nécessaire à la rupture ainsi que celle de la force maximale. Un moyen de vérifier cette hypothèse serait d'effectuer des essais interrompus à l'air et en LBE afin de comparer selon le déplacement imposé et le milieu, l'évolution de la fissuration du dépôt. La seconde hypothèse serait que le caractère fragile du dépôt dans le LBE ait une influence sur le comportement de l'acier T91 : un transfert local de la fragilité. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par une analyse très fine des faciès de rupture du substrat, analyse très délicate étant donnée la géométrie des faciès.

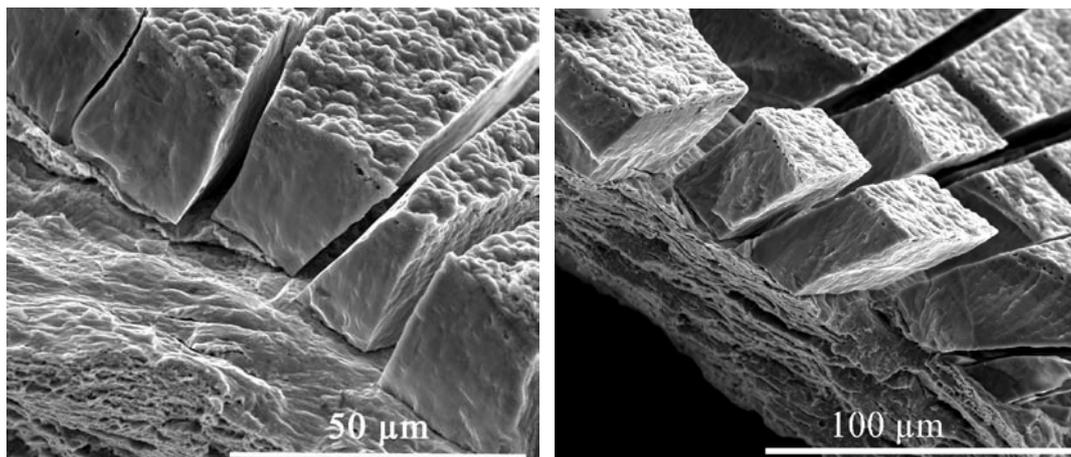


Figure III-31 : T91 revêtu par un revêtement de Fe_2Al_5 : faciès de rupture au niveau du dépôt à 300°C : à gauche à l'air (rupture fragile) et à droite dans le LBE (rupture fragile)

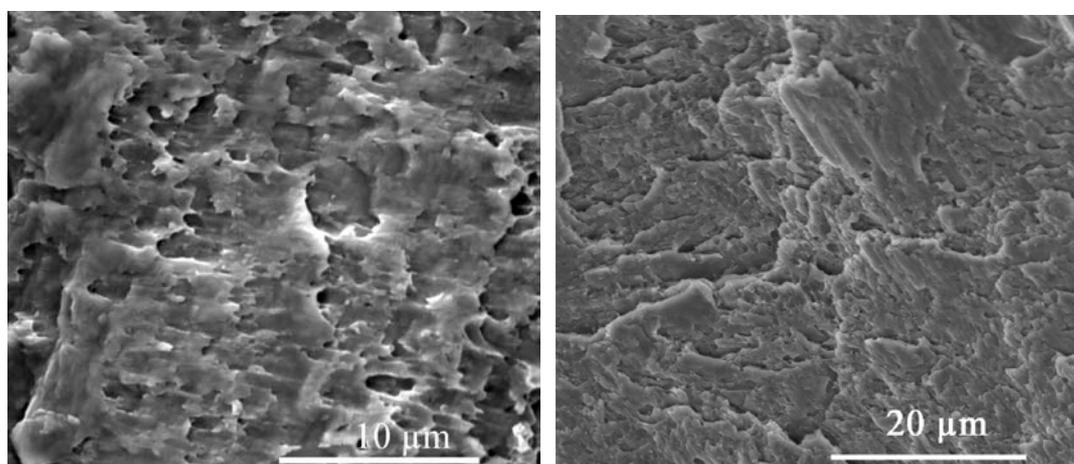


Figure III-32 : T91 revêtu par un revêtement de Fe_2Al_5 : faciès de rupture à 300°C : à gauche à l'air : rupture ductile et à droite dans le LBE : rupture ductile

	Air	LBE
dépôt	3.01	1.77
T91-TR750	3.29	3.5

Tableau III-7 : valeurs du facteur J (J/mm) correspondant au rapport de l'énergie à rupture sur l'épaisseur de l'échantillon aluminisé

IV. Résistances à l'oxydation et à la corrosion des matériaux synthétisés

IV.1. Oxydation à l'air

Les traitements d'oxydation ont été réalisés à 815°C sous air. Ces conditions correspondent à celles que pourraient rencontrer les matériaux de structures des réacteurs ADS en cas d'accident. Deux études ont été menées, l'une en condition isotherme et l'autre en condition cyclique.

IV.1.1. Oxydation isotherme – Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes thermogravimétriques obtenues pour les quatre échantillons l'acier T91 nu et revêtu par du chrome, de l'aluminium et du bore, sont représentées sur la figure III–33. Le tracé de la prise de masse par unité de surface en fonction du temps montre clairement la grande sensibilité de l'acier T91 à l'oxydation par l'air à haute température. L'efficacité protectrice des divers revêtements est également remarquable avec une nette supériorité des revêtements à base de chrome et d'aluminium.

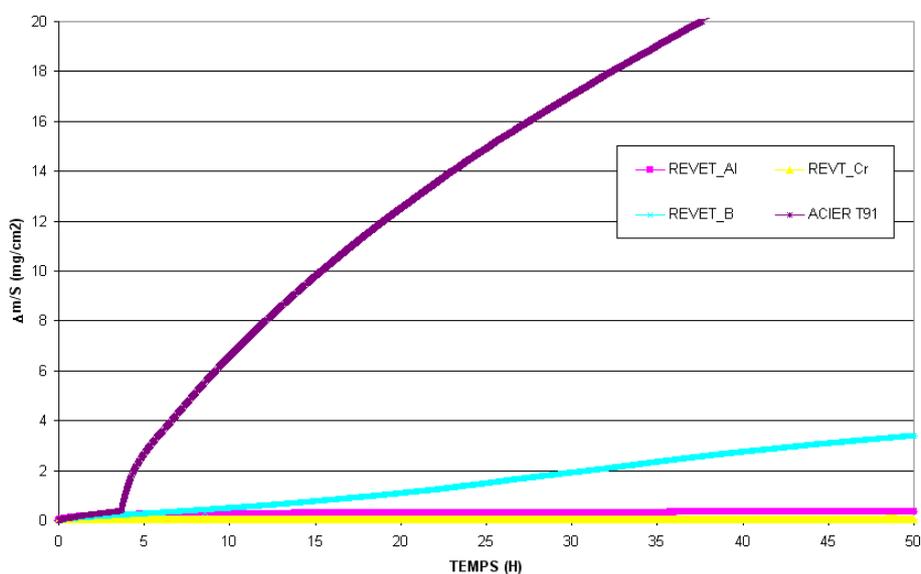


Figure III–33 : Thermogrammes des divers matériaux testés à l'air en condition isotherme à 815°C durant 50 h

L'analyse cinétique des thermogrammes présentée à la figure III-34 a consisté à représenter simplement la variation de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps. Elle révèle que les mécanismes d'oxydation sont régis par des cinétiques paraboliques à l'exception du cas du revêtement de bore *a priori*. En effet, les oxydations de l'acier T91 et de l'acier revêtu d'aluminium font intervenir respectivement deux processus successifs dont les cinétiques sont paraboliques. Dans le cas de l'acier T91, le régime initial s'établit grossièrement durant les cinq premières heures de traitement. Il est suivi par un régime également parabolique dont la vitesse est plus élevée. Ce dernier correspond apparemment au régime d'oxydation stationnaire. L'oxydation de l'acier revêtu d'aluminium débute par un

régime transitoire parabolique plus court, d'une durée d'environ deux heures, et se poursuit à vitesse lente au cours d'un régime stationnaire à la cinétique également parabolique.

La prise de masse de l'acier revêtu de chrome est plus faible et le régime quasi-stationnaire d'oxydation est atteint après 10 mn de séjour à 815°C. Concernant le revêtement de bore, son thermogramme semble également montrer l'existence de deux régimes d'oxydation caractérisés par une vitesse lente pour le premier et plus rapide pour le second.

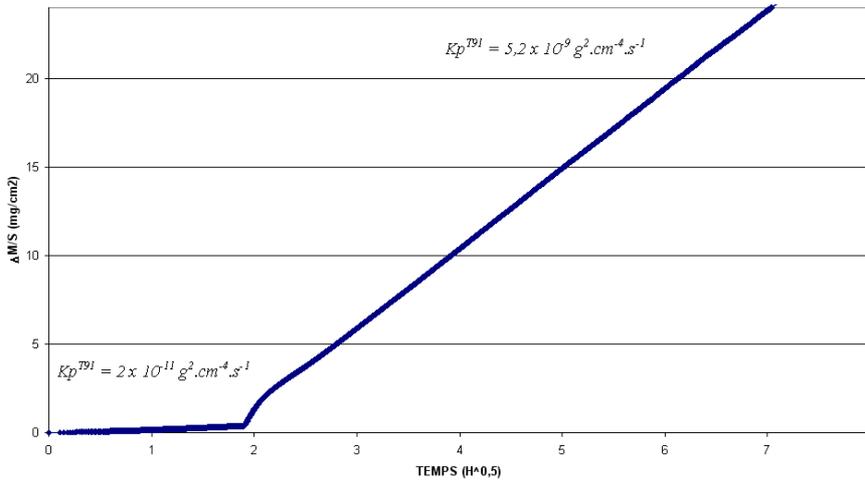


Figure III-34a :
Thermogramme de l'acier T91 testé dans l'air en condition isotherme à 815°C - variation linéaire de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps

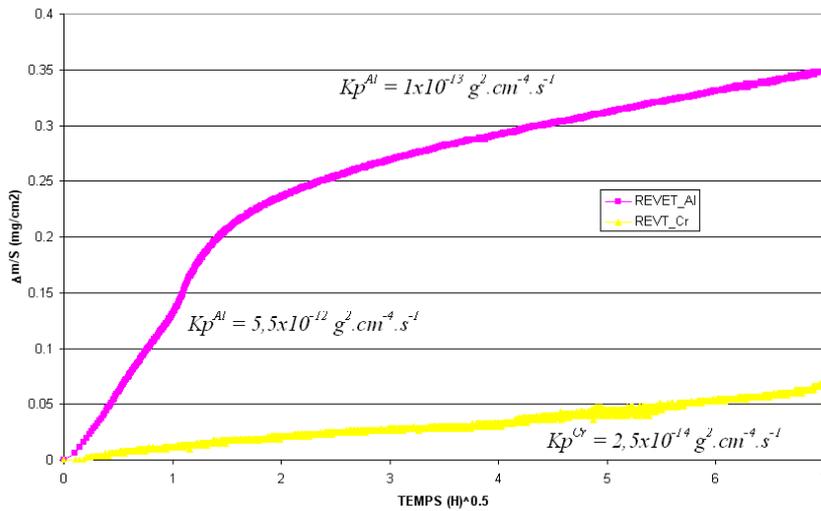


Figure III-34b :
Thermogrammes relatifs aux revêtements de chrome et d'aluminium testés dans l'air en condition isotherme à 815°C - variation linéaire de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps ; deux régimes distincts caractérisent le processus d'oxydation du revêtement d'aluminium

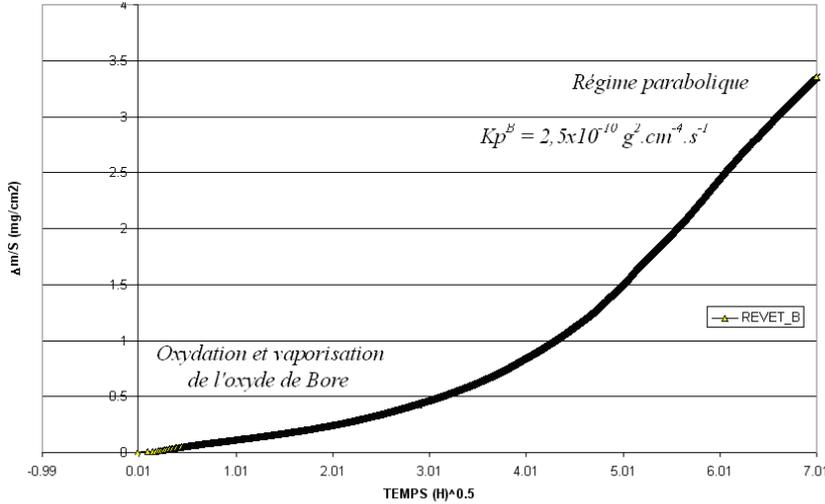


Figure III-34c : Thermogramme relatif au revêtement de bore testé dans l'air en condition isotherme à 815°C - variation linéaire de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps ; deux régimes distincts caractérisent le processus d'oxydation du revêtement de bore. Un régime pseudo-parabolique peut être caractérisé par un k_p apparent

Par ailleurs, l'oxydation à haute température des alliages chromine-formeurs est conditionnée par deux processus : la croissance de la couche d'oxyde et sa vaporisation. Cette dernière est habituellement de faible intensité aux températures inférieures à 1000°C^{11,12} et peut donc être négligée dans le cas présent. Les constantes paraboliques des lois de vitesse peuvent donc être déduites et leurs valeurs sont données sur la figure III-34. Elles ont été calculées suivant le modèle classique dérivant de la loi de Wagner¹³. Les grandeurs caractéristiques k_p sont calculées à partir de l'intégration de l'équation (Eq. III-1) :

$$\frac{d \frac{\Delta m}{S}}{dt} = \frac{k_p}{\frac{\Delta m}{S}} \quad \text{Eq. (1)} \Rightarrow \int \frac{\Delta m}{S} d \frac{\Delta m}{S} = \int k_p dt \Rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 = k_p t + \text{Constante}$$

$$\frac{\Delta m}{S} = A \times \sqrt{t} + \text{Constante} \Rightarrow A = \sqrt{2k_p}$$

et s'obtiennent pratiquement à partir des coefficients directeurs (A) des droites obtenues dans les représentations $\Delta m/S = f(t^{1/2})$. Les grandeurs indiquées sur les thermogrammes de la figure III-34 et reportées sur la figure III-35 vérifient la relation $2k_p = A^2$. Elles peuvent être comparées aux valeurs moyennes collectées par Hindam et al¹⁴ sur un grand nombre d'alliages alumino-, chromino- et silico-formeurs (figure III-35). La valeur caractérisant le revêtement à base d'aluminium est en bon accord avec celles des alliages alumino-formeurs tandis que celle relative au revêtement à base de chrome s'avère inférieure à celles communément calculées pour les matériaux chromino-formeurs.

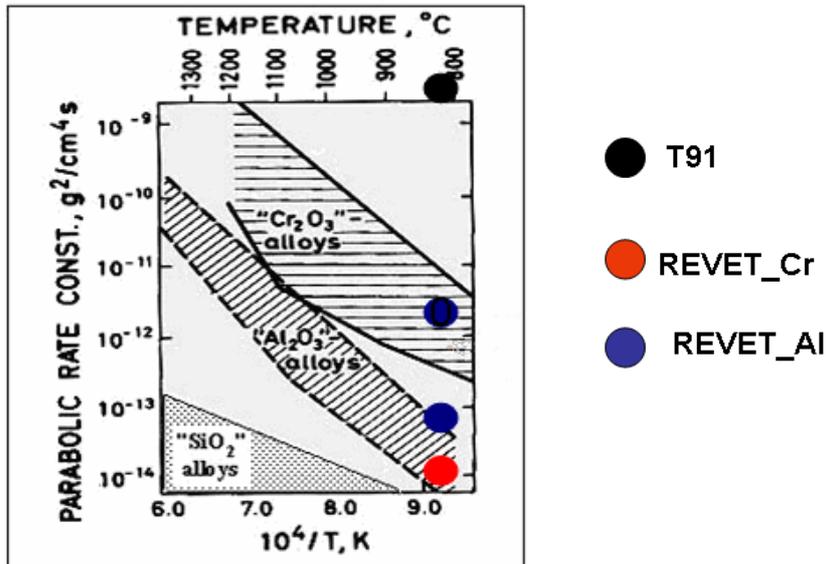


Figure III-35 : Valeurs de k_p relatives à de nombreux alliages aluminos-, chromino- et silico-formeurs comparés à celles d'après¹⁴

Le revêtement de bore présente deux régimes. Le premier régime dure 25 h et correspond aux oxydations du bore et du fer accompagnées de la vaporisation de l'oxyde de bore. Durant les 10 premières heures, la courbe d'oxydation peut être assimilée à un polynôme d'ordre deux qui conduit à la détermination d'un k_p apparent égale à $6,2 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Le deuxième régime est strictement parabolique. Sa constante cinétique $k_p = 2,5 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ est relativement importante et par conséquent, la couche d'oxyde formée ne doit pas être très protectrice même si elle doit tout de même atténuer la libre diffusion de l'oxygène moléculaire. De plus, compte tenu des caractéristiques cinétiques proches de celles liées à la croissance des oxydes de fer qui se développent sur l'acier T91, il n'est pas déraisonnable de penser qu'après la volatilisation de B_2O_3 , la croissance des oxydes de fer devienne le processus cinétiquement limitant.

Les sections métallographiques de ces échantillons (figure III-36) montrent que l'acier T91 s'oxyde en formant des oxydes mixtes de fer-chrome au contact de l'acier et des oxydes de fer à la surface, comme le prévoit la thermodynamique.

Le revêtement d'aluminium se recouvre d'une couche d'alumine protectrice au vu de la valeur de k_p .

Le revêtement à base de bore développe une couche poreuse d'oxyde mixte de fer et de chrome en surface tandis que la couche interne de Fe_2B se dégrade en laissant apparaître de nombreux pores de grandes dimensions. Les produits d'oxydation ne sont à l'évidence pas protecteurs comme l'atteste également l'importante vitesse d'oxydation.

Enfin, le revêtement à base de chrome développe une fine couche de chromine qui semble être la plus protectrice des oxydes observés.

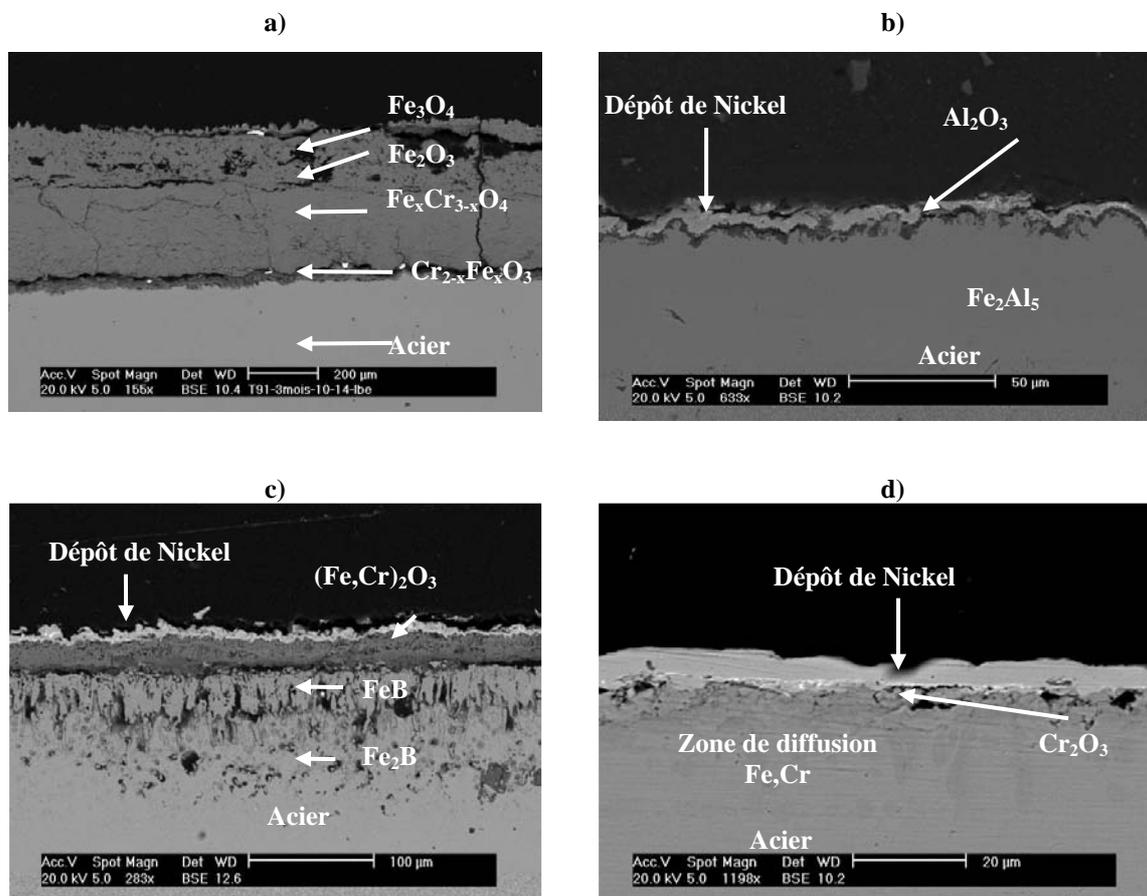


Figure III-36 : Sections métallographiques des matériaux oxydés dans l'air à 815°C en condition isotherme : a) Acier T91, b) T91 + revêtement d'aluminium, c) T91 + revêtement de bore, d) T91 + revêtement de chrome
Le dépôt de nickel sert à protéger la couche d'oxyde ou de revêtement

IV.1.2. Oxydation cyclique

L'évolution de la prise de masse au cours des maintiens périodiques à 815°C est illustrée par la figure III-37. La contrainte mécanique induite par le cyclage thermique provoque un accroissement de l'oxydation des matériaux testés qui se traduit par une prise de masse plus importante qu'en condition isotherme. Il convient de remarquer que les cinétiques d'oxydation de l'acier T91 et du revêtement à base d'aluminium peuvent être décrites par des lois paraboliques. Les constantes k_p sont toutefois supérieures d'un ordre de grandeur à celles mesurées en condition isotherme.

Les revêtements continuent d'améliorer la résistance à la corrosion de l'acier T91 avec de meilleures performances pour le revêtement à base d'aluminium.

Les sections métallographiques reportées à la figure III–36 ne font que confirmer les conclusions tirées des essais gravimétriques : la mauvaise adhérence des couches d'oxydes stratifiées et/ou poreuses est aggravée par le cyclage thermique. On constate que les performances du revêtement de carbure de chrome ne sont pas à la hauteur de la bonne tenue constatée en condition isotherme.

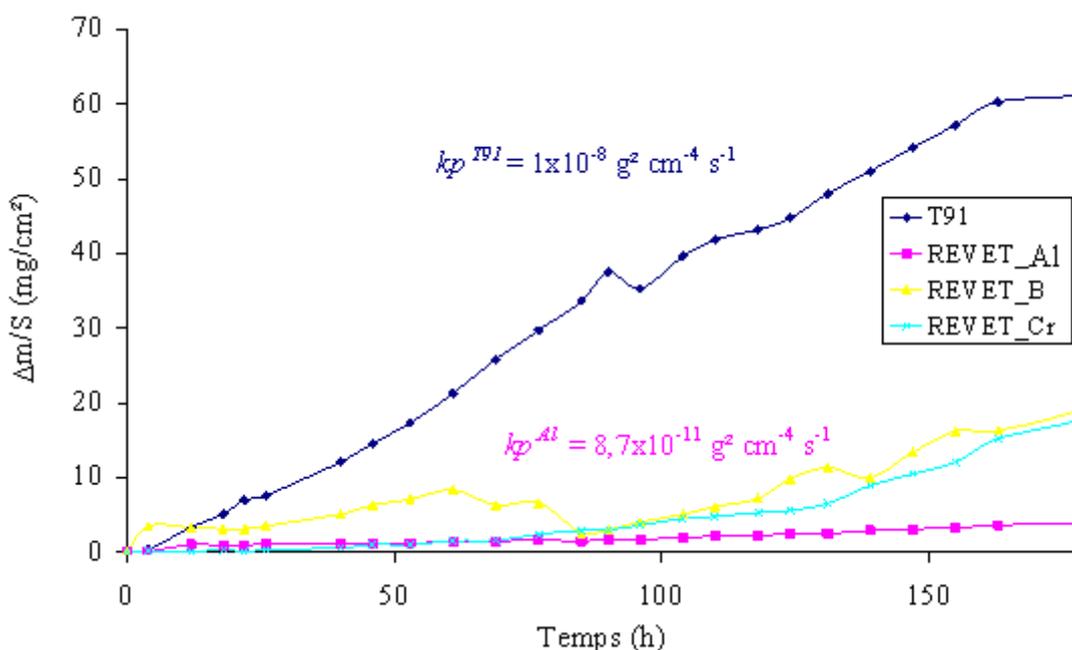


Figure III-37 : Evolution de la masse en fonction du nombre de cycles d'une heure à 815°C ; les cinétiques d'oxydation de T91 et du revêtement à l'aluminium suivent des lois paraboliques

On peut souligner que ponctuellement, des oxydes mixtes de bore, chrome et fer particulièrement couvrant peuvent se former et protègent efficacement la surface de l'acier (figure III–39).

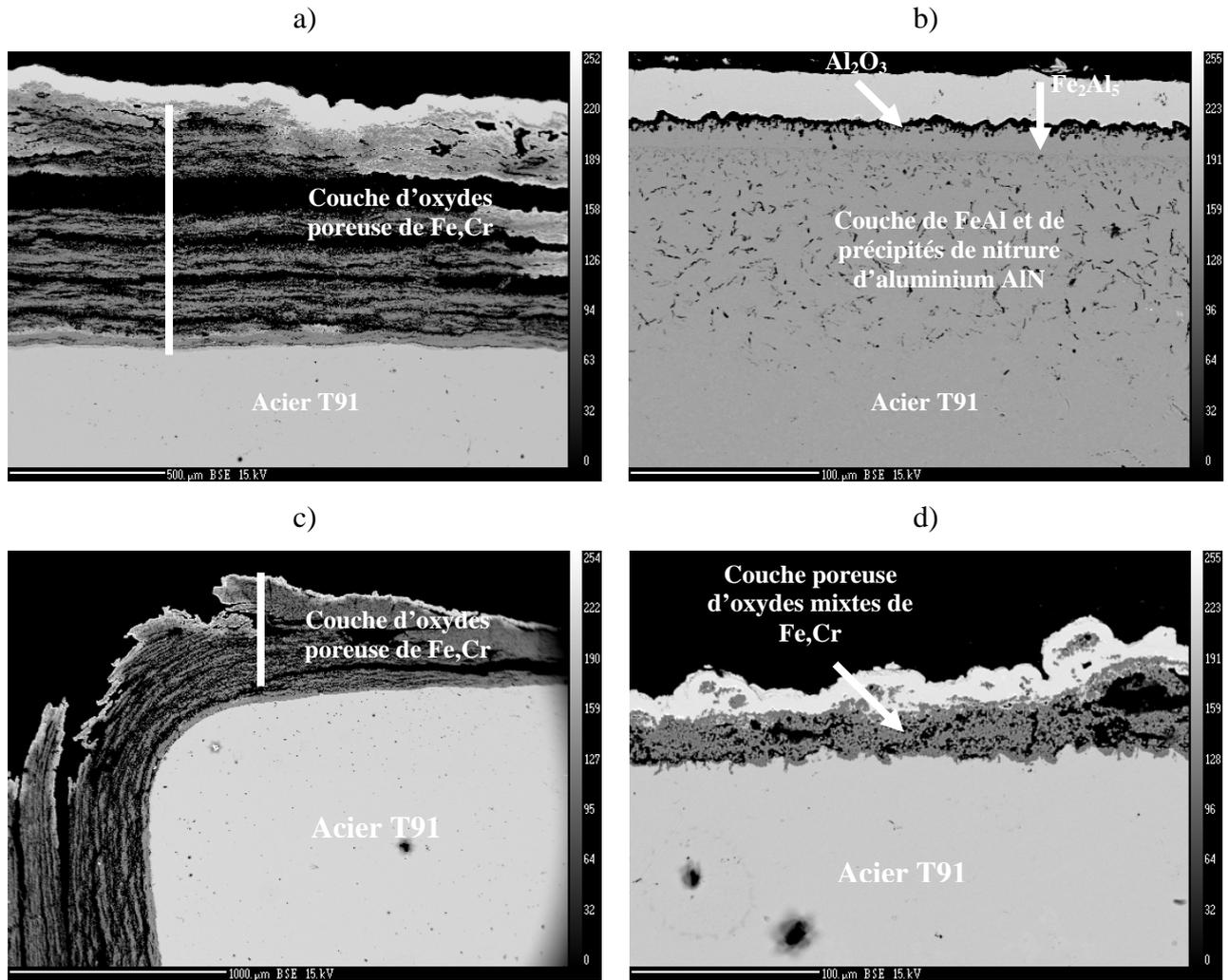


Figure III-38 : Sections métallographiques des matériaux oxydés dans l'air à 815°C en condition cyclique: a) Acier T91, b) Revêtement d'aluminium, c) Revêtement de bore, d) Revêtement de chrome

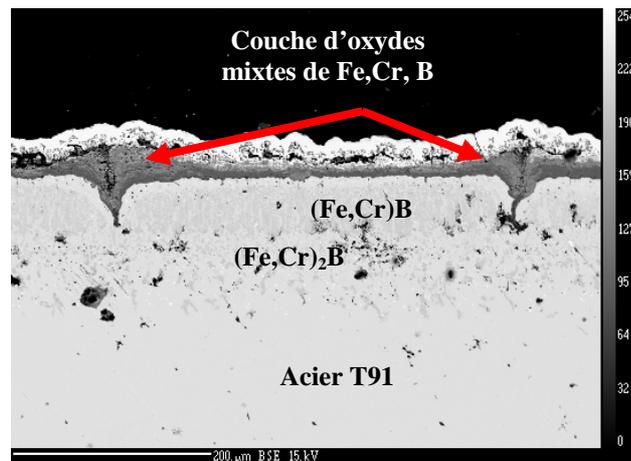


Figure III-39 : Section métallographique du revêtement de bore oxydé dans l'air à 815°C en condition cyclique : zone particulièrement résistante

IV.2. Corrosion dans l'alliage Pb-Bi

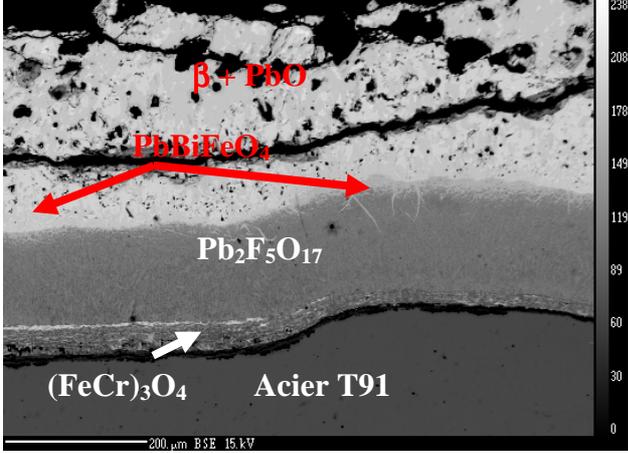
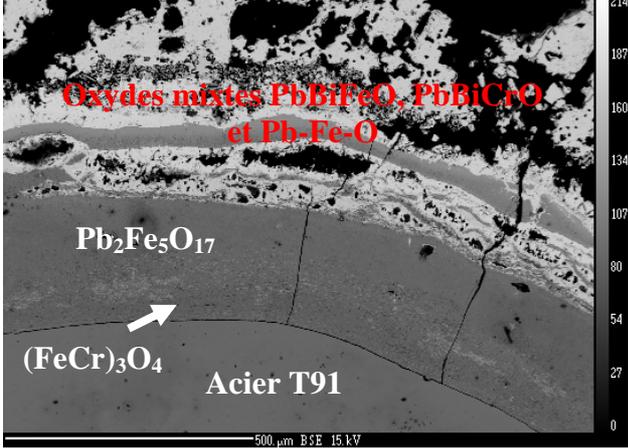
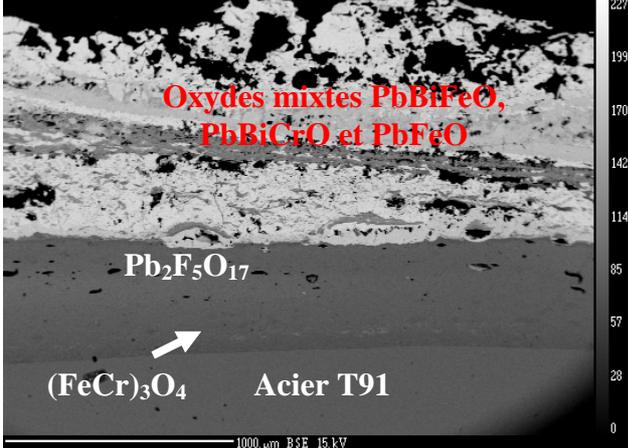
Les tests de corrosion par l'eutectique liquide plomb bismuth ont été réalisés à 600°C, température maximale de travail des réacteurs ADS. On rappelle que les trois atmosphères testées sont :

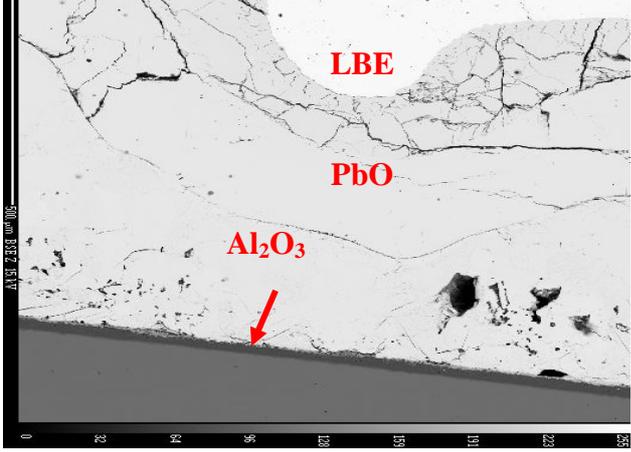
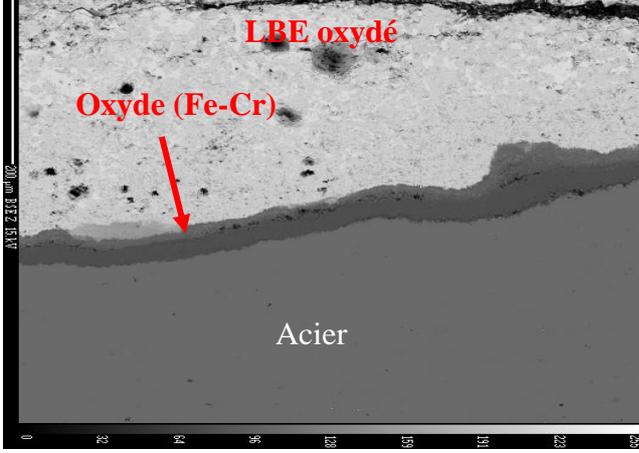
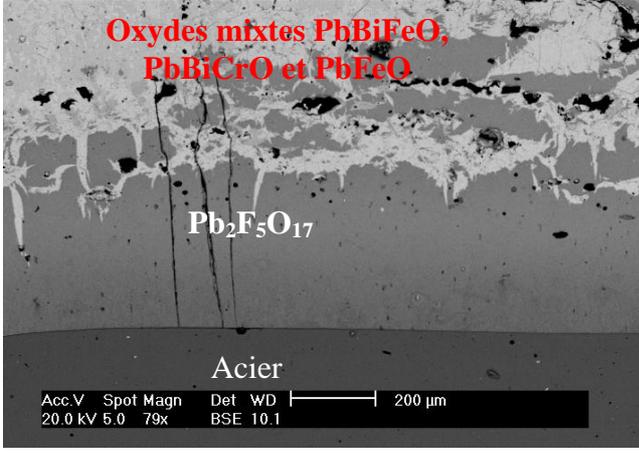
- l'air ;
- une pression réduite d'oxygène égale à 10^{-6} atm (obtenue en mettant les échantillons dans un four à moufle sous argon) ;
- une seconde pression réduite d'oxygène de 10^{-14} atm (obtenue en mettant les échantillons dans une ampoule en silice en présence d'un mélange Pb/PbO).

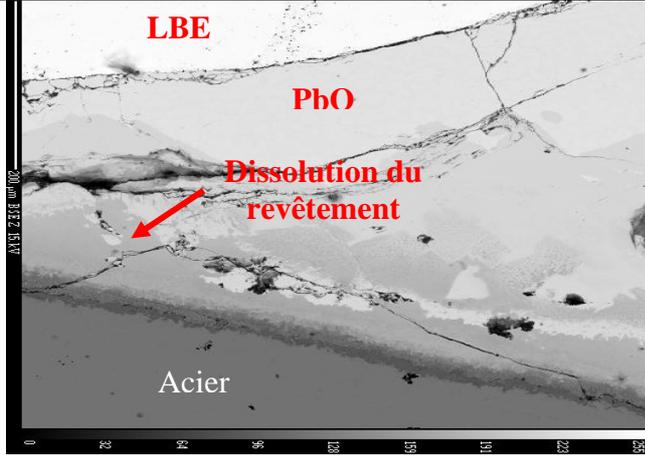
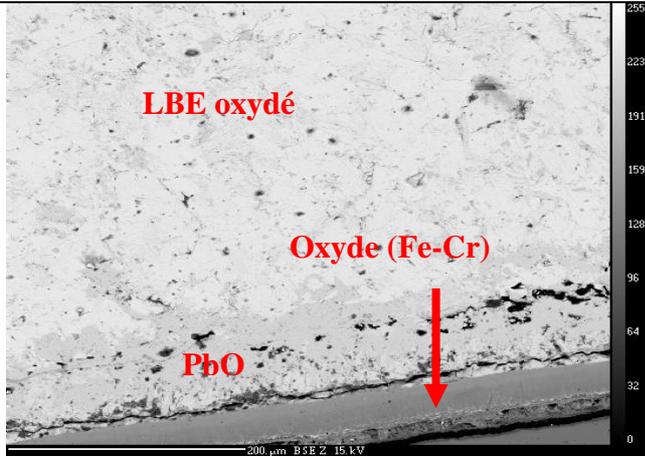
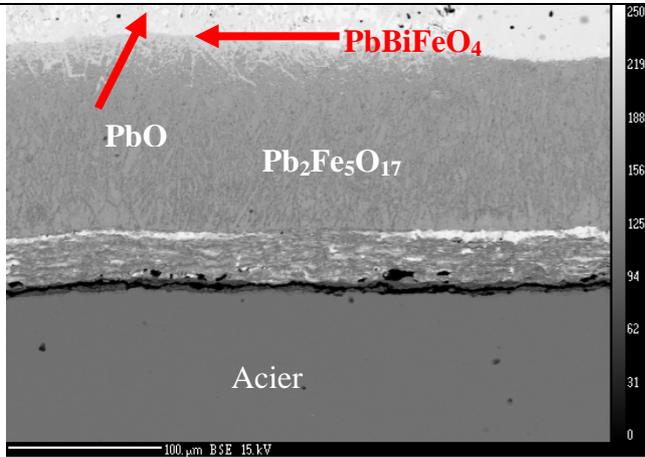
Les tableaux III-8 et III-9 présentent, respectivement, les résultats relatifs à l'atmosphère d'air et à des atmosphères faiblement oxygénées. La succession des couches donnée dans ces tableaux est établie depuis l'interface (T91 ou Revêtement)/oxyde vers l'interface (produits de corrosion)/LBE.

Les résultats concernant la notion de "mouillage par le LBE" s'appuient sur l'observation macroscopique des échantillons à l'issue des tests. Il apparaît clairement qu'à la température ambiante lors de la récupération des échantillons, certains sont enfouis/inclus dans le volume de LBE tandis que d'autres n'ont aucune liaison avec la masse de LBE et s'en détachent librement (*ceux-ci donnent même l'impression d'avoir surnagé sur le LBE liquide*). Les premiers s'avèrent très corrodés tandis que les seconds le sont moins et seront affectées par la motion "**mouillage imparfait**".

Tableau III-8 : Résultats des tests d'immersion sous air

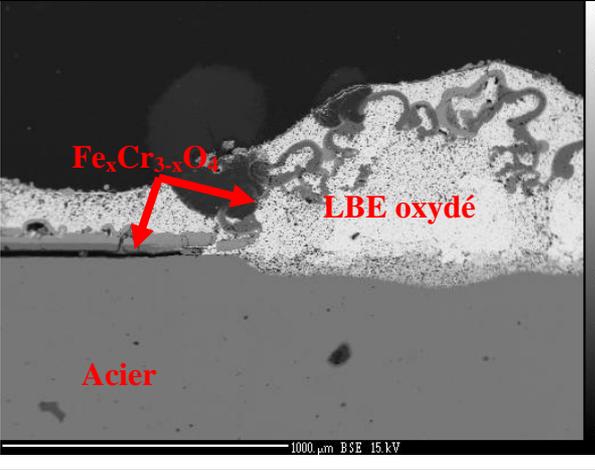
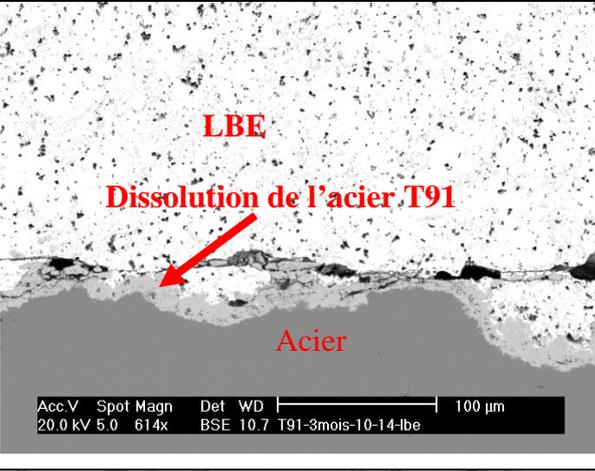
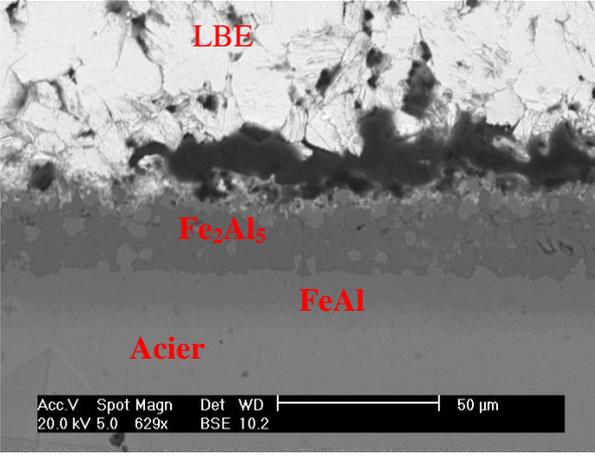
Condition expérimentale	Image	Nature des couches et commentaires
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91 Atmosphère : Air Temps : 1 mois 		<ul style="list-style-type: none"> Formation de couche d'oxydes (Spinelle Fe-Cr), oxyde $Pb_2F_5O_{17}$, $PbBiFeO_4$, β et PbO Epaisseur de la couche de produits de corrosion (CPC) : 314 μm
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91 Atmosphère : Air Temps : 2 mois 		<ul style="list-style-type: none"> Même succession de couches que dans l'échantillon immergé un mois. Densification et augmentation des couches d'oxydes Epaisseur de CPC: 563 μm
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91 Atmosphère : Air Temps : 3 mois 		<ul style="list-style-type: none"> Même comportement que l'acier immergé 2 mois augmentation de la couche d'oxydes. Epaisseur de CPC : 1267 μm

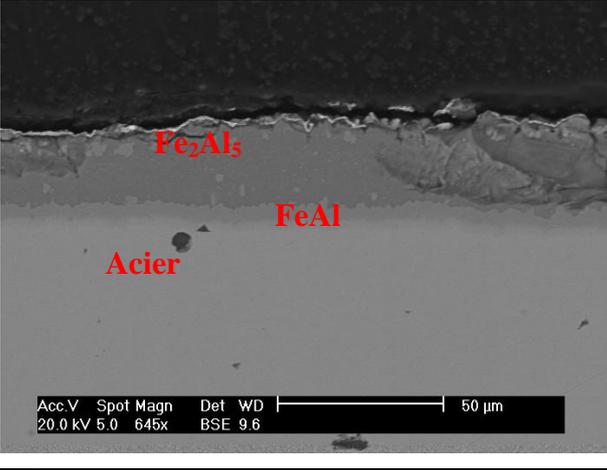
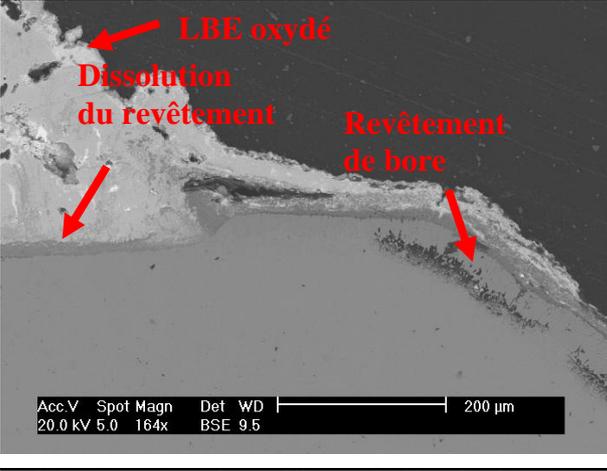
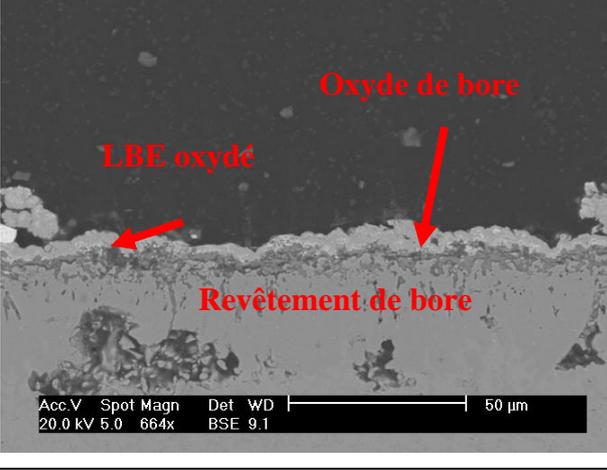
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91+ Revêt Al Atmosphère : Air Temps : 1 jour 		<ul style="list-style-type: none"> Oxydation du revêtement Oxydation du plomb uniquement dans le LBE Bi n'est pas oxydé
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91+ Revêt Al Atmosphère : Air Temps : 10 jour 		<ul style="list-style-type: none"> Disparition totale du revêtement. Formation d'un oxyde mixte de Fe et Cr près de l'acier au contact du LBE Oxydation du plomb et du Bismuth dans le LBE
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91+ Revêt Al Atmosphère : Air Temps : 1 mois 		<ul style="list-style-type: none"> Résultats identiques à l'acier nu trempé dans le LBE et à l'air

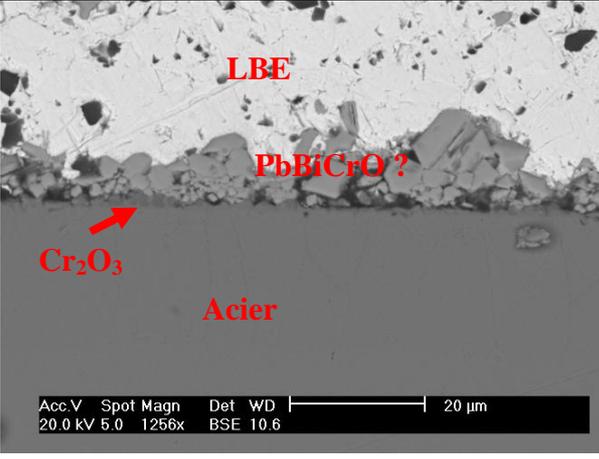
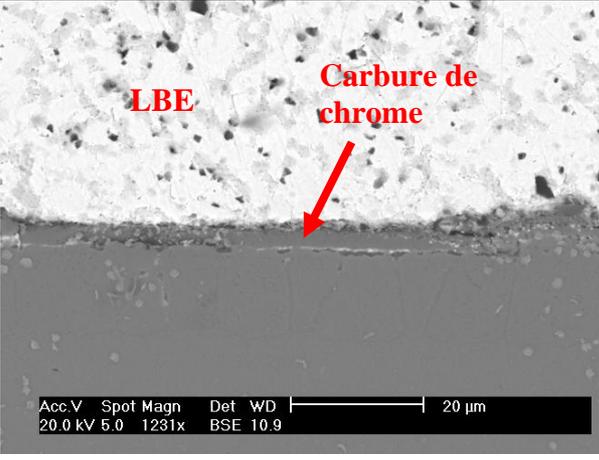
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91+ Revêt B Atmosphère : Air Temps : 1 jour 		<ul style="list-style-type: none"> Dissolution du revêtement Oxydation du plomb uniquement dans le LBE
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91+ Revêt B Atmosphère : Air Temps : 10 jours 		<ul style="list-style-type: none"> Résultats proches de ceux caractérisant l'acier nu testé durant un mois. Oxydation du plomb et du bismuth dans le LBE
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91+ Revêt B Atmosphère : Air Temps : 1 mois 		<ul style="list-style-type: none"> Résultats identiques à l'acier nu trempé dans le LBE et à l'air durant 1 mois

<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91+ Revêt Cr Atmosphère : Air Temps : 1 jour 	<p>A cross-sectional micrograph showing the interface between a lead-based enamel (LBE) coating and a T91 steel substrate. The LBE layer is partially oxidized, with a dark layer of lead oxide (PbO) and chromium oxide (Cr₂O₃) at the interface. The steel substrate is labeled 'Acier'.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Oxydation partielle du revêtement Oxydation du plomb uniquement dans le LBE Formation de composés mixtes entre Cr₂O₃ et PbO
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91+ Revêt Cr Atmosphère : Air Temps : 10 jour 	<p>A cross-sectional micrograph showing the interface between a lead-based enamel (LBE) coating and a T91 steel substrate after 10 days. The LBE is significantly oxidized, forming a mixed iron and chromium oxide layer (Fe_xCr_{2-x}O₃) at the interface. The steel substrate is labeled 'Acier'.</p>	<p>Le revêtement subsiste en partie.</p> <ul style="list-style-type: none"> Formation d'un oxyde mixte de Fe et de Cr près de l'acier au contact du LBE Oxydation du plomb et du Bismuth dans le LBE
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91+ Revêt Al Atmosphère : Air Temps : 1 mois 	<p>A cross-sectional micrograph showing the interface between an aluminum-based enamel (Al) coating and a T91 steel substrate after 1 month. The coating has completely disappeared, and a mixed oxide layer (PbBiFe(Cr)O) has formed at the interface. The steel substrate is labeled 'Acier T91'. Technical data at the bottom: Acc.V 20.0 kV, Spot 5.0, Magn 620x, Det BSE, WD 10.6, 50 μm scale bar.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Le revêtement a totalement disparu. Formation de couches mixte de PbBiFeO et PbBiCrO

Tableau III-9 : Résultats des tests sous des pressions de 10^{-6} et 10^{-14} en oxygène

Condition Expérimentale	Image	Commentaires
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91 Atmosphère : $P_{O_2} = 10^{-6}$ atm Temps : 3 mois 		<ul style="list-style-type: none"> Formation d'une double couche d'oxydes : Spinelle Fe-Cr poreuse. Infiltration du LBE oxydé et décrochement de cette couche, dégradation de l'acier
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91 Atmosphère : $P_{O_2} = 10^{-14}$ atm Temps : 3 mois 		<ul style="list-style-type: none"> Oxydation du LBE. Pas de formation de Spinelle Dissolution de l'acier
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91 + Revêt Al Atmosphère : $P_{O_2} = 10^{-6}$ atm Temps : 3 mois 		<p>Dans les 2 cas :</p> <ul style="list-style-type: none"> le LBE est oxydé. une couche d'alumine se forme en surface de la couche de Fe_2Al_5. Ceci s'accompagne de la formation d'une couche de FeAl sous Fe_2Al_5. <p>Ce revêtement permet de garder l'acier intact</p>

<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91 + Revêt Al Atmosphère : $P_{O_2} = 10^{-14}$ atm Temps : 3 mois 		<p>car le LBE oxydé mouille imparfaitement la surface d'alumine</p>
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91 + Revêt B Atmosphère : $P_{O_2} = 10^{-6}$ atm Temps : 3 mois 		<p>Dans les deux cas :</p> <ul style="list-style-type: none"> Formation de l'oxyde de Bore. Si le LBE oxydé est au contact du revêtement, B_2O_3 s'y dissout (partie gauche). Si le LBE n'est pas en contact du revêtement, la couche interne Fe_2B se dégrade et s'accompagne de la formation de trous (partie droite).
<ul style="list-style-type: none"> Echantillon : T91 + Revêt B Atmosphère : $P_{O_2} = 10^{-14}$ atm Temps : 3 mois 		

<ul style="list-style-type: none"> • Echantillon : T91 + Revêt Cr • Atmosphère : $P_{O_2} = 10^{-6}$ atm • Temps : 3 mois 		<p>Dans les 2 cas :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Une couche de chromine se forme en surface de l'acier et des oxydes mixtes de Pb-Bi-Cr-O • Le LBE est oxydé <p>Ce revêtement permet de garder l'acier intact.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Echantillon : T91 + Revêt Cr • Atmosphère : $P_{O_2} = 10^{-14}$ atm • Temps : 3 mois 		

Pour les échantillons, dont les immersions ont duré de 1 et 10 jours, des images X réalisées à la microsonde électronique de Castaing sont présentées dans l'annexe 2 et viennent conforter les observations des résultats résumées dans les tableaux ci-dessus

V. Discussion générale

La nécessité d'améliorer les performances de l'acier T91 vis à vis des agressions par l'eutectique Pb-Bi liquide faiblement oxygéné a conduit à mener l'étude des revêtements céramiques à base de carbure ($Cr_{23}C_6$), de borure ($FeB-Fe_2B$) et d'oxyde (Al_2O_3). Les motivations d'une telle entreprise reposaient sur l'idée que l'interposition d'une barrière physique, **efficace car non métallique**, entre le matériau de structure T91 et l'alliage eutectique Pb-Bi devait résoudre ou tout du moins atténuer les problèmes de fragilisation par les métaux liquides.

La première étape de ce travail a consisté à montrer la faisabilité de tels dépôts superficiels. La technique de packcémentation s'est avérée particulièrement bien adaptée pour

produire des couches de nature et d'épaisseur contrôlées, particulièrement bien adhérentes car résultant de l'interdiffusion des éléments du substrat et de l'alliage donneur. Le calcul thermodynamique de la composition de la phase gazeuse a montré que l'activation par les chlorures devait être efficace pour élaborer deux des trois revêtements : le carbure mixte de fer et de chrome et l'aluminure de fer dont la surface se recouvre d'alumine même sous faible pression d'oxygène. L'activateur NH_4Cl classiquement employé pour ce type de traitement de surface a été substitué par CrCl_3 pour éviter les formations :

- de HCl potentiellement corrosif vis à vis de l'acier,
- de N_2 pour éviter l'augmentation de pression à l'intérieur des réacteurs étanches sous vide secondaire.

Les prévisions thermodynamiques ont également mis en évidence la nécessité d'employer les fluorures (KBF_4) pour aboutir à la formation de borures mixtes de fer et de chrome sur un substrat à base de fer.

Concernant le dépôt d'aluminium, la couche principale (*d'environ 40 μm d'épaisseur*) de composition Fe_2Al_5 est fragile et fissurée à l'issue de l'étape d'élaboration. Des revêtements d'aluminure de nickel, facilement réalisables en mettant en oeuvre une étape de dépôt électrolytique de Ni avant l'aluminisation, aurait probablement conduit à des couches moins fissurées. Cependant, eu égard à la piètre résistance du nickel vis à vis de la fissuration par les métaux liquides, il n'a pas semblé judicieux de réaliser ce type de dépôt.

L'évaluation à 300°C du comportement mécanique des divers matériaux ainsi élaborés a été réalisée en les soumettant au Small Punch Test. Celui-ci est particulièrement discriminant puisqu'il permet d'apprécier l'influence du plomb-bismuth liquide sur la transition ductile-fragile des matériaux et a notamment permis d'établir leur classement. Ainsi :

- l'acier chromisé et revenu a un comportement ductile et le revêtement semble même augmenter la déformation à rupture, soit la plasticité du matériau, par rapport à l'acier T91 nu,
- les matériaux revêtus d'aluminium et de bore tout en conservant un comportement ductile présentent une plasticité inférieure à celle de l'acier T91.

Les revêtements déposés même en fine épaisseur, typiquement de l'ordre de 30 à 50 μm dans le cadre de ce travail, peuvent donc influencer sur le comportement du matériau massif. L'atténuation constatée des performances doit être reliée à la dureté importante de l'aluminure de fer ($\text{Hv}_{100} = 900$) et à un degré moindre, à celle des borures de fer superficiels ($\text{Hv}_{100} = 380$) dont le faciès de rupture est caractéristique d'un comportement fragile. Dans ce dernier

cas, il est fort probable que la modification de la microstructure de l'acier suite à la pénétration à coeur du bore soit également responsable de la baisse des performances. Dans le cas du revêtement de chrome, présentant également une couche dure superficielle de carbure (6 μm d'épaisseur et de dureté $H_v = 1600$), l'apparente augmentation[†] de la déformation à rupture doit être reliée à la formation de la zone d'interdiffusion $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ superficielle. Celle-ci est adoucie et caractérisée par l'existence d'un gradient de duretés ($150 < H_v < 200$) qui lui permet de mieux accommoder les contraintes que ne le fait l'acier T91 nu. Cette situation est particulièrement bien illustrée par les résultats des tests faisant intervenir l'eutectique Pb-Bi liquide qui accentue la sévérité du Small Punch Test. En effet, les résultats relatifs à l'acier chromisé non revenu indique un comportement fragile tant du revêtement que du substrat et les caractérisations métallographiques révèlent l'existence de composés très durs en surface ($H_{V100} = 500$) et en coeur de substrat ($H_{V100} = 380$ à 400).

Les conclusions précédentes soulèvent tout naturellement un certain nombre de questions liées au mode d'action fragilisante de l'eutectique Pb-Bi liquide. Il existe effectivement de nombreux travaux sur le sujet qui s'accordent pour reconnaître que l'adsorption d'atomes constituant l'alliage liquide à la surface du substrat contribue à diminuer l'énergie de surface^{15,16} et que la présence d'oxygène et l'augmentation de température ont un effet aggravant du point de vue de la fragilisation¹⁷. Or, si la condition de température du SPT est clairement identifiée, soit 300°C , celle relative à la composition réelle du liquide surmontant l'échantillon est plus qu'incertaine. En effet, le test se déroule à l'air et il n'existe aucune indication sur la quantité d'oxygène dissous dans le milieu liquide, ni même d'indication sur la présence et la nature d'éventuels oxydes. Cette situation a conduit à la réalisation de tests de mouillabilité rudimentaires dont il est toutefois possible de tirer des informations intéressantes d'ordre qualitatif, voire semi-quantitatif.

La mise en oeuvre de l'eutectique Pb-Bi liquide à 130°C dans une atmosphère d'argon révèle que la formation de l'oxyde de plomb prévue par les données thermodynamiques est cinétiquement possible : PbO recouvre les gouttes de métal liquide étudiées. Par conséquent, il est probable qu'il se forme également au cours des essais de SPT menés à 300°C sous air ($2\text{Pb} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{PbO} \Rightarrow \Delta G^{300^\circ\text{C}} = -324 \text{ kJ/mole de O}_2$). De plus, puisque la pression d'inversion de l'équilibre Pb/PbO est au moins atteinte dans les conditions expérimentales de mesure de la mouillabilité et de SPT, il faut envisager que la surface des matériaux testés (Fe, Cr, Al et B) peut être également recouverte d'un film d'oxyde natif si aucune précaution

[†] Qui ne semble pas avérée par les valeurs du facteur J reportées dans le tableau III - 5

particulière n'est prise. C'est notamment le cas de la surface chromisée qui est mise en oeuvre après un simple lavage à l'alcool et qui s'avère mouillée par l'alliage liquide oxydé. *A contrario*, le liquide eutectique ne s'étale pas sur la surface de fer pur fraîchement polie. La comparaison de ces deux situations semble conforter l'hypothèse initiale qui a motivé la présente étude : **la nature différente des liaisons chimiques existant dans le liquide fragilisant (oxyde) et le substrat (métallique) soumis à son action empêche *a priori* le mouillage facile**. Le comportement de la surface d'acier T91 vient également conforter cette idée. En effet bien qu'il ait été fraîchement poli, celui-ci est également sensible au mouillage par l'eutectique superficiellement oxydé probablement à cause de l'importante oxydabilité du chrome contenu dans l'acier qui conduit rapidement à la formation d'une couche native de Cr_2O_3 . Le mouillage serait donc initié par l'existence d'interactions cohésives entre les deux réseaux d'oxydes trouvant leur origine dans la formation de liaisons ioniques. Celles-ci supposent par conséquent la rupture d'un certain nombre de liaison existant initialement dans les deux oxydes. Cette hypothèse est supportée par les résultats de la bibliographie attestant que l'augmentation de la teneur en oxygène de l'environnement expérimental accroît la mouillabilité des systèmes étudiés¹⁷.

Il aurait dû en être de même de la surface aluminisée dans la mesure où l'alumine présente quasiment les mêmes propriétés physico-chimiques que la chromine. Les résultats obtenus indiquent en fait un comportement inverse qu'il faut sans doute attribuer à la grande stabilité du réseau d'oxyde recouvrant le substrat et qui interdit la formation de liaisons ioniques. En effet, l'énergie réticulaire de l'alumine est supérieure à celle de la chromine ($\Delta E_{\text{réticulaire}} = E_{\text{Al}_2\text{O}_3} - E_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \sim 250 \text{ kJ/mol}$) et contribue ainsi à rendre l'aluminium plus oxydable que le chrome :



Concernant la surface borurée, il s'avère qu'elle n'est pas davantage mouillée par l'eutectique Pb-Bi oxydé mais dans ce cas, les raisons reposent peut-être plus sur la nature des liaisons existant dans l'oxyde B_2O_3 . Celles-ci sont iono-covalentes avec un fort taux de covalence comme dans le cas de SiO_2 , et par conséquent ne favorisent pas l'établissement d'interactions avec l'oxyde PbO purement ionique par formation de liaisons ioniques.

Du point de vue de la résistance à l'oxydation à l'air et à haute température, les revêtements de chrome et d'aluminium comme attendus sont peu sensibles et améliorent ainsi les performances de l'acier T91. En effet, celui-ci se recouvre bien d'une couche de

sesquioxyde $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a priori adhérente mais insuffisamment couvrante puisque l'oxydation après seulement 5 heures de traitement isotherme à 815°C conduit à l'oxydation du métal de base. Le revêtement à base d'aluminium constitué majoritairement de Fe_2Al_5 est plus résistant que son homologue au chrome constitué superficiellement d'une fine couche de carbure de chrome. En effet, ce dernier semble sensible au cyclage thermique car dès 80 heures sa vitesse d'oxydation augmente en suivant une loi cinétique linéaire.

Bien qu'améliorant la résistance à l'oxydation de l'acier, à un degré moindre que les deux revêtements précédents toutefois, le revêtement de bore ne présente pas de propriétés intéressantes sur le long terme. Les deux régimes d'oxydation qui le caractérisent en sont la manifestation :

- au cours de la période initiale, l'oxyde de bore B_2O_3 ainsi que le dioxyde de carbone se forment et se volatilisent. En condition isotherme, cette oxydation pourrait être décrite par une loi cinétique "globalement" parabolique de constante $k_p \sim 10^{-10} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$;
- parallèlement, il se crée un gradient de la teneur en bore dans le revêtement qui induit la diffusion du bore depuis l'intérieur vers la surface. La couche interne de Fe_2B se décompose et s'accompagne de la formation de trous ;
- à ce stade le revêtement n'est plus couvrant et la vitesse d'oxydation s'accélère donnant naissance au deuxième régime cinétique. La diffusion moléculaire de l'oxygène devient possible ainsi que celle à l'état solide du fer et du chrome constituant l'alliage T91. L'oxyde superficiel à base de fer et de chrome est poreux et dépourvu de propriétés protectrices de l'oxydation.

Ce mécanisme corrobore les observations de Carbuicchio *et al.*^{18,19}.

Du point de vue de la résistance à la corrosion par l'alliage Pb-Bi, dans un premier temps il convient de souligner que les trois valeurs de pressions d'oxygène imposées aux milieux réactionnels sont suffisantes pour entraîner l'oxydation du plomb et du bismuth de l'eutectique liquide ainsi que celle des différents éléments majeurs mis en jeu dans cette étude, à savoir le fer, le chrome, l'aluminium et le bore. De plus, le Plomb a sensiblement plus d'affinité pour l'oxygène que le bismuth ce qui explique qu'au cours de la période initiale de corrosion seul PbO se forme.



En présence d'air, la réactivité des divers matériaux est très importante. Dans le cas de l'acier, elle conduit à la formation rapide d'oxyde de fer et de fer-chrome qui sont volumineux, poreux et par conséquent non couvrants. Cela se traduit donc par une corrosion aggravée bien illustrée par la figure III-40 qui montre que la cinétique de croissance des produits de corrosion est régie par une loi parabolique à forte constante de vitesse (k_p égale à $1.967 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

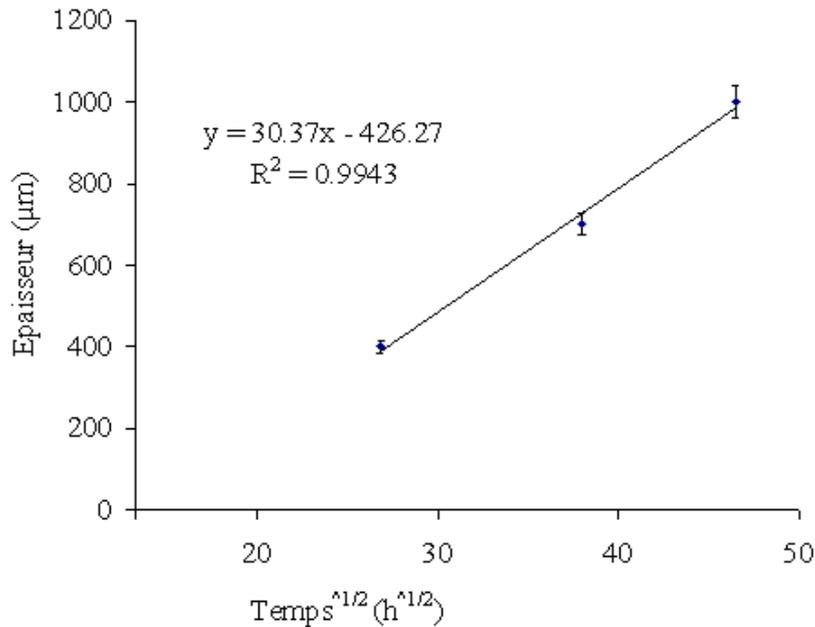


Figure III-40 : Cinétique de croissance des produits de corrosion de l'acier T91 nu placé sous air dans le LBE à 600°C.

Cette réactivité importante affecte également les trois revêtements testés qui très vite deviennent inefficaces : au bout de 1 mois de maintien, les faciès de corrosion des échantillons revêtus sont identiques à ceux de l'acier T91 nu.

De plus, la réactivité importante permet également aux produits de corrosion d'interagir et de former les phases caractéristiques des systèmes Pb(Bi)-Fe-O et Pb(Bi)-Cr-O qui participent certainement à accroître le mouillage des surfaces des matériaux testés par le LBE oxydé.

Sous pressions réduites d'oxygène, la vitesse de corrosion de l'acier nu est atténuée mais la dégradation persiste et est notable sous 10^{-6} atm d'oxygène dans la mesure où les oxydes de fer et de fer-chrome ne sont pas couvrants.

La diminution de la réactivité chimique affecte également les matériaux revêtus de Fe_2Al_5 et de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ qui s'avèrent particulièrement résistants à la corrosion quand ils se recouvrent respectivement d'une fine couche d'alumine et de chromine couvrante. La formation des oxydes mixtes $\text{Pb}(\text{Bi})_x\text{Al}_y\text{O}_z$ n'est pas détectée, contrairement au cas des composés $\text{Pb}(\text{Bi})_x\text{Cr}_y\text{O}_z$, justifiant ainsi la faible adhésion entre l'échantillon et le LBE. Celle-

ci est constatée à l'issue de l'essai d'immersion lors du refroidissement. A ce sujet, il faut également souligner que l'absence de composé caractéristique du système Pb(Bi)-Al-O conforte l'hypothèse que la faible mouillabilité de l'alumine est liée sa grande stabilité de réseau.

Enfin le revêtement de bore ne montre pas de bonnes performances protectrices dans le LBE. Il bénéficie également de la baisse de réactivité liée à la diminution de la quantité de gaz oxydant mais la très grande affinité du bore pour l'oxygène conduit à la formation de B_2O_3 ($4/3B + O_2(g) = 2B_2O_3$ $\Delta G^{600^\circ C} = -698,83 \text{ kJ/mole de } O_2$) dans un premier temps, puis à sa dissolution dans PbO pour former des phases fluides (*verres d'oxydes*) particulièrement mouillantes et des trous dans la partie superficielle du matériau par consommation de des carbures de bore et de Fe_2B . Evidemment, les réactions entre PbO et B_2O_3 ne sont quantitatives qu'à haute température, soit à des températures supérieures à $300^\circ C$ où la formation de B_2O_3 est appréciable.

Pour conclure, il semble que la formation des oxydes mixtes $Pb(Bi)_xM_yO_z$ ($M = Fe, Al, Cr$) conditionne la réactivité des substrats vis à vis de l'alliage eutectique Pb-Bi plus ou moins oxydé. Aussi, la connaissance des équilibres entre phases dans le système complexe Pb-Bi-(Hg)-Fe-Cr-Al-O est le pré requis nécessaire à l'étude approfondie des mécanismes de corrosion-oxydation de l'acier nu ou revêtu. Dans les trois derniers chapitres les résultats de l'étude thermodynamiques des systèmes Pb-Bi-(Hg), Pb-Bi-Fe et Pb-Bi-Fe-O est proposée.

Références bibliographiques : Chapitre III

- ¹ F. Kimmel, *Mémoire de Master 2*, Université Henri Poincaré, (2005).
- ² T. Talonen, J. Eskelinen., T. Syvajarvi., A. Roine, *HSC Chemistry version 4.1*, Copyright Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, (1999).
- ³ E. Dugord, *Thèse de doctorat*, Université Technologique de Compiègne, (1995).
- ⁴ J. Philibert, *Diffusion-transport-matière-dans-solides*, Edp Sciences, (2000).
- ⁵ A.M. Huntz, M. Aucouturier, P. Lacombe; *Compt. Rend. Acad. Sci.*, C265 (1947) 554-557.
- ⁶ A.M. Huntz, P. Guiraldenq, M. Aucouturier, P. Lacombe; *Mem. Sci. Rev. Metall.*, 66(2), (1969) 85-104.
- ⁷ P.J. Alberry, C.W. Haworth, *Met. Sci.*, 8(12), (1974) 407-412.
- ⁸ V. Rohr, A. Donchev, M. Schütze, A. milewska, F.J. Pérez, *Corrosion Engineering Science et Technology*, 40(3), (2005) 226-232.
- ⁹ V.I. Dybkov, L.V. Goncharuk, V.G. Khoruzha, K.A. Meleshevich, A.V. Samelyuk, V.R. Sidorko, poster congrés Euromat, (2007).
- ¹⁰ I. Serre, J.B. Vogt, *Nuclear Engineering and Design*, 237(7), (2007) 677-685.
- ¹¹ C.S.Jr. Tedmon, *Journal of the Electrochemical Society*, 113(8), (1966) 766-768.
- ¹² P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science Publishers, (1988) 389.
- ¹³ C. Wagner, *Zeitschrift für Physik und Chemie*, VB21 (1933).
- ¹⁴ H. Hindam, D.P. Whittle, *Oxidation of Metals*, 18(5-6), (1982) 245-84.
- ¹⁵ T. Auger, G. Lorang, S. Guérin, J.L. Pastol, D. Gorse, *J. Nucl. Mat.*, 335(2), (2004) 227-231.
- ¹⁶ G. Nicaise, A. Legris, J.B. Vogt, J. Foct, *J. Nucl. Mat.*, 296(1-3), (2001) 256-264.
- ¹⁷ A.T. Hasouna, K. Nogi, K. Ogino, *Mat. Trans. JIM*, 31(4), (1990) 302-306.
- ¹⁸ M. Carbucicchio, R. Reverberi, G. Palobarini, G. Sambogna, *Hyperfine Interactions*, 46(1-4), (1989) 473-479.
- ¹⁹ M. Carbucicchio, G. Palobarini, G. Sambogna, *Hyperfine Interactions*, 69(1-4), (1991) 843-846.

CHAPITRE IV : Modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD

SOMMAIRE

Introduction	118
I. Présentation de la méthode CALPHAD	118
II. Description thermodynamique des corps purs	121
III. Les solutions désordonnées	122
IV. Les solutions ordonnées – « Compound Energy Formalism »	123
V. La phase liquide – modèle du liquide ionique	124
VI. La phase gazeuse	126
Références bibliographiques : chapitre IV	127

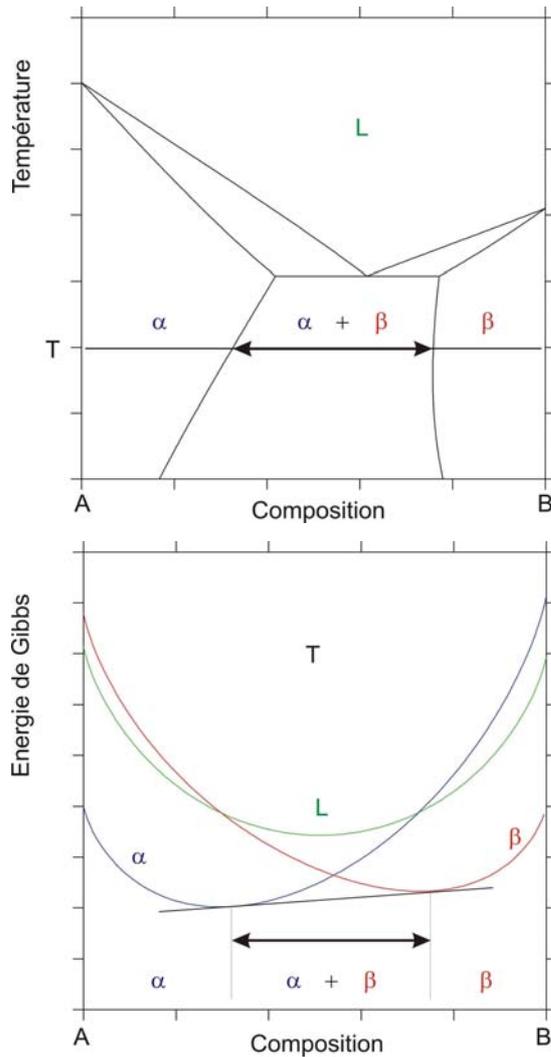
Introduction

Il a été montré au chapitre précédent qu'il serait intéressant de pouvoir disposer de données caractéristiques des équilibres entre phases afin de prévoir en fonction des conditions d'utilisation de température et de pression d'oxygène, les oxydes mixtes se formant au contact de l'acier T91 revêtu ou non, avec l'eutectique plomb-bismuth. Si la plupart des sous-systèmes binaires sont connus, les systèmes multiconstitués d'ordre supérieur le sont beaucoup moins voire pas du tout. La description thermodynamique des équilibres entre phases dans ces systèmes multiconstitués s'avère irréalisable à partir de méthodes uniquement expérimentales dès lors qu'il s'agit de décrire les systèmes ne serait ce que ternaires. Le recours à la modélisation numérique est l'approche qui permet de répondre au besoin actuel de caractériser des systèmes thermodynamiques complexes en raison de leur nombre élevé de constituants. Elle a été rendue possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels de calcul thermodynamique.

La méthode CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), qui prévaut dans ce domaine et qui est utilisée au laboratoire, est très bien décrite dans de nombreux ouvrages tels que celui de N. Saunders et A.P. Miodownik¹. L'objectif de ce chapitre n'est donc pas d'établir un état de l'art de cette méthode mais plutôt d'en donner le principe et de présenter les modèles thermodynamiques qui sont mis en œuvre dans la description du système quinaire Pb-Bi-Fe-O-(Hg) établie dans ce travail. Les deux chapitres suivants seront consacrés à l'étude proprement dite des deux systèmes quaternaires Pb-Bi-Fe-Hg et Pb-Bi-Fe-O respectivement.

I. Présentation de la méthode CALPHAD

La caractérisation thermodynamique d'un système se ramène à l'étude des fonctions potentielles des différentes phases de ce système. L'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie puisque c'est celle qui joue le rôle de potentiel lorsque la pression (P), la température (T) et la composition (nombre de moles n_i de chaque constituant i) sont les variables contrôlant l'évolution du système. La détermination des équilibres entre phases se fait par minimisation de l'enthalpie libre du système polyphasé comme l'illustre la figure suivante.



A la température T , la solution solide primaire α est stable de 0 % B jusqu'à la composition x_1 . Puis, les deux phases α et β sont équilibrées jusqu'à x_2 . Au-delà de x_2 , la solution solide primaire β est stable. Ces domaines de stabilité sont dus à la minimisation de l'enthalpie libre du système sur le domaine de composition à la température T . Ainsi dans chacune des zones riches en A ou B, c'est respectivement l'enthalpie libre de la phase α ou β qui est la plus faible ce qui correspond à la stabilité de la solution primaire concernée. Dans la zone centrale, la minimisation de l'enthalpie libre conduit à établir la tangente commune aux deux fonctions enthalpiques. Les deux points de tangence délimitent l'intervalle de composition pour lequel l'équilibre entre α et β est observé.

Figure IV-1 : Diagramme d'équilibres de phases et énergies de Gibbs

La description thermodynamique d'un système ne se résume pas à son diagramme de phases qui n'est qu'une cartographie des équilibres qui y surviennent. La caractérisation complète du système n'est établie qu'avec la description de toutes ses grandeurs thermodynamiques. Cela est possible à partir de la modélisation car celle-ci consiste justement à décrire pour toutes ces phases l'enthalpie libre qui contient toute l'information thermodynamique.

Selon la méthode CALPHAD, la modélisation est réalisée grâce à des formalismes mathématiques à coefficients ajustables déterminés à partir d'informations expérimentales. Elle s'effectue par une optimisation de ces paramètres de sorte à obtenir la meilleure restitution possible de l'ensemble des informations expérimentales (diagramme de phases et données thermodynamiques) prises en compte dans le calcul. Le résultat de la modélisation est rassemblé dans un fichier appelé «banque de données» qui contient, pour toutes les phases considérées, la déclaration du modèle utilisé ainsi que les valeurs numériques obtenues pour

les différents coefficients. L'organigramme de la figure IV-2 décrit la méthodologie à mettre en œuvre pour modéliser un système multiconstitué.

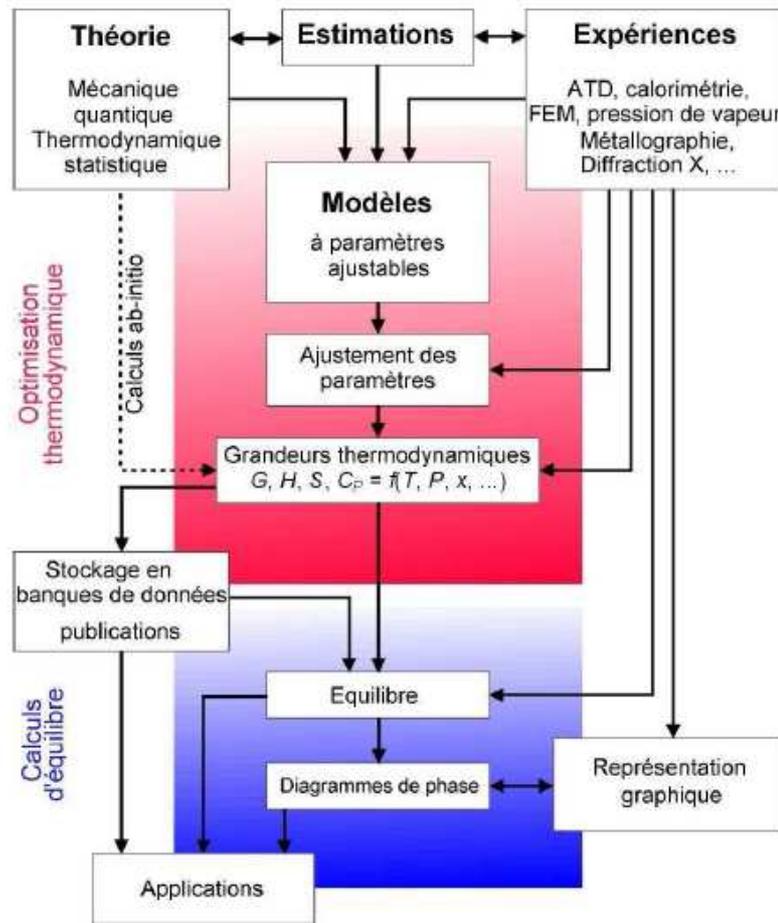


Figure IV-2 : Procédure de modélisation d'un système multiconstitué

Les informations expérimentales peuvent se classer en deux catégories selon leur nature. D'une part les informations concernant les grandeurs thermodynamiques et d'autre part, les informations purement diagrammatiques.

► Les grandeurs thermodynamiques

Ces grandeurs qu'elles soient partielles ou intégrales, sont directement liées à l'enthalpie libre ou à sa composante enthalpique et sont donc les informations les plus pertinentes :

- les potentiels chimiques sont obtenus principalement par des techniques d'équilibres en phase gazeuse (mesure de pression de vapeur, cellule d'effusion de Knudsen...) ou bien par des techniques potentiométriques (mesures f.é.m de cellules électrolytiques à électrolytes liquides ou solides) ;

- la calorimétrie permet d'obtenir les chaleurs spécifiques, les enthalpies de réaction et de formation. Dans ce dernier cas, la mesure peut se faire soit par réaction directe (ex : calorimétrie de chute) ou alors par réaction indirecte (ex : calorimétrie de dissolution).

► Les données diagrammatiques

Ces données proviennent des diagrammes de phases et traduisent des situations d'équilibres entre phases. Ce type de données est généralement plus abondant que le précédent. En effet, elles sont plus facilement accessibles expérimentalement. De plus leur connaissance constitue l'objectif le plus fréquemment recherché en métallurgie générale. Les techniques utilisées sont nombreuses. Les plus fréquemment rencontrées sont :

- les mesures d'analyses thermiques (ATD, DSC ...) ;
- les mesures de résistivité ou de dilatométrie (TMA) ;
- les analyses métallographiques ;
- les analyses microsondes ;
- les analyses structurales (Rayons X, ...).

Les résultats des méthodes d'estimation par calculs *ab-initio* qui deviennent de plus en plus nombreuses et fiables sont également pris en compte dans l'optimisation. Ils sont précieux car ils permettent d'obtenir des informations dans des situations pour lesquelles l'expérience est rendue difficile voire impossible comme dans le cas des états métastables.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le logiciel Thermo-Calc² et plus particulièrement son module PARROT pour optimiser les paramètres ajustables à partir des informations considérées. L'ajustement s'effectue par minimisation de l'écart quadratique.

II. Description thermodynamique des corps purs

Contrairement à l'entropie, il n'existe pas d'échelle absolue pour les enthalpies. Il convient donc de définir un état de référence dans la description de l'enthalpie libre. Celui couramment utilisé provient du formalisme développé par le S.G.T.E (Scientific Group Thermodata Europ) qui recense, établit et compile les descriptions thermodynamiques des corps purs dans des bases de données³. Selon le SGTE, l'état de référence noté SER (Standard Element Reference) d'un constituant i est celui de l'état standard de i correspondant au corps pur i dans la structure de sa phase stable Φ sous la pression $P = 10^5$ Pa et à la température $T = 298,15$ K. L'enthalpie standard de formation pour cet état de

référence est une fonction dépendante de la température, fixée à 0 pour $T = 298,15 \text{ K}$ et notée ${}^0H_i^\Phi (298,15 \text{ K})$. L'évolution avec la température de l'énergie de Gibbs ainsi référencée d'un élément i dans son état φ (stable ou métastable) est donnée par l'équation :

$${}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^\Phi(298,15\text{K}) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + iT^7 + jT^{-9} \quad \text{Eq. (IV-1)}$$

où ${}^0G_i^\varphi(T)$ est l'enthalpie libre molaire de l'élément pur i dans son état φ , à la température T .

Notons que les changements d'états de référence (stabilité de réseaux) entre deux phases φ et φ' peuvent s'exprimer par une équation du même type mais se résumant généralement à une variation linéaire :

$$G_i^\varphi - G_i^{\varphi'} = a + bT \quad \text{Eq. (IV-2)}$$

Il existe par ailleurs des contributions additionnelles tenant compte de la pression⁴ ou des effets magnétiques^{5,6,7}. Dans le cas de certaines phases ces contributions peuvent être prises en comptes.

III. Les solutions désordonnées

Le modèle présenté ci-dessous convient particulièrement à la description des solutions solides primaires étendues, de certaines solutions intermédiaires présentant un large domaine de non-stoechiométrie ainsi que la phase liquide rencontrée dans les systèmes intermétalliques. L'énergie de Gibbs de ce type de phase s'exprime à partir de trois contributions :

$${}^0G^\varphi(T) = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad \text{Eq. (IV-3)}$$

- ${}^{ref}G^\varphi$ est l'enthalpie libre de référence prenant en compte les corps purs pris avant le mélange donnée par :

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_i x_i G_i^\varphi \quad \text{Eq. (IV-4)}$$

- le terme de mélange idéal ${}^{id}G^\varphi$ est donné par l'entropie de configuration idéale :

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad \text{Eq. (IV-5)}$$

- le terme d'excès ${}^{ex}G^\varphi$ sur lequel porte l'essentiel de la modélisation est décrit dans le cas d'une solution binaire par un polynôme de Redlich-Kister⁸ :

$${}^{ex}G^\varphi = x_i x_j \sum_v {}^v L_{i,j}^\varphi (x_i - x_j)^v \quad \text{Eq. (IV-6)}$$

où ${}^v L_{i,j}^\varphi$ est le paramètre d'interaction binaire des deux constituants i et j dans la solution φ et est dépendant du degré de développement v . Ce paramètre s'exprime en fonction de la température par une équation du type (1) et est souvent simplifié par une fonction linéaire :

$${}^v L_{i,j}^\varphi = {}^v A_{i,j}^\varphi + {}^v B_{i,j}^\varphi T \quad \text{Eq. (IV-7)}$$

L'extrapolation du terme d'excès dans les solutions ternaires à partir des descriptions binaires se fait par le modèle de Redlich-Kister-Muggianu⁹ qui, lorsque celles-ci sont faites par un polynôme de Redlich-Kister se ramène à :

$${}^{ex}G^\varphi = \sum_i \sum_j x_i x_j \sum_v {}^v L_{i,j}^\varphi (x_i - x_j)^v \quad \text{Eq. (IV-8)}$$

La prise en compte de paramètres d'interactions purement ternaires se traduit par l'adjonction d'un terme ou de trois termes dans les cas les plus complexes¹⁰ :

$$+ x_i x_j x_k {}^0 L_{i,j,k}^\varphi \quad \text{Eq. (IV-9)}$$

ou

$$+ x_i x_j x_k ({}^0 L_{i,j,k}^\varphi x_i + {}^1 L_{i,j,k}^\varphi x_j + {}^2 L_{i,j,k}^\varphi x_k) \quad \text{Eq. (IV-10)}$$

IV. Les solutions ordonnées – « Compound Energy Formalism »

Le formalisme appelé « Compound Energy Formalism » ou à « sous-réseaux » est décrit en détail par Hillert et Staffansson¹¹ et par Sundman et Ågren¹². Il permet la description des propriétés thermodynamiques de phases présentant un ordre à grande distance plus ou moins important ce qui se traduit par l'utilisation de sous-réseaux. L'enthalpie libre de la phase φ est décrite dans ce formalisme par l'équation (IV-3) avec les termes suivants :

$${}^{-ref}G^\varphi = \sum_{end} G_{end}^\varphi \prod y_i^s \quad \text{Eq. (IV-11)}$$

$$\text{avec } G_{end}^\varphi = \Delta G_{end}^\varphi + \sum_i n^s {}^0 G_i^\Phi \quad \text{Eq. (IV-12)}$$

et où y_i^s représente la fraction molaire du constituant i sur le sous réseau s et n^s le nombre de sites du sous-réseaux ; ΔG_{end}^φ est l'enthalpie libre de formation de chaque composé

stoechiométrique possible dépendant des constituants présents sur chaque sous réseau ; ${}^0G_i^\Phi$ est l'énergie de Gibbs du constituant i dans son état standard Φ .

$$-idG^\Phi = RT \sum_s n^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad Eq. (IV-13)$$

Le terme d'excès prenant en compte les interactions est décrit par un développement de Redlich-Kister⁸:

$$-exG^\Phi = \sum_i \Pi y_i^s \sum_v {}^vL_{y_i:y_j}^\Phi (y_i^s - y_j^s)^v \quad Eq. (IV-14)$$

le symbole « ex » représente toutes les solutions binaires possibles sur le sous-réseau s et ${}^vL_{y_i:y_j}^\Phi$ leurs paramètres d'interactions.

Le « Compound Energy Formalism » (CEF) permet donc de décrire les phases totalement ordonnées telles que les composés stoechiométriques aussi bien que les phases totalement désordonnées telles que les solutions désordonnées de substitution sans ordre à courte distance. Il suffit alors dans ce dernier cas de considérer un seul sous-réseau et le CEF se ramène au modèle présenté au paragraphe III. Les phases ordonnées sont traitées par la prise en compte de plusieurs sous-réseaux dont l'occupation par les espèces (atomes, composés, ions, charges, lacunes) dépend du type de phase considérée. Ce formalisme permet également de décrire les transitions de types ordre/désordre.

Dans notre étude, le CEF est employé principalement pour décrire les nombreux composés stoechiométriques présents. Les énergies de Gibbs molaires des composés intermédiaires $M_xM_y'O_z$ sont exprimées en fonction des termes de références ${}^0G_{M_xO_{z_1}}^{M_xO_{z_1}}$ et

${}^0G_{M_y'O_{z_2}}^{M_y'O_{z_2}}$ d'où :

$${}^0G_m^{M_xM_y'O_z} = x {}^0G_{M_xO_{z_1}}^{M_xO_{z_1}} + y {}^0G_{M_y'O_{z_2}}^{M_y'O_{z_2}} + A^{M_xM_y'O_z} + B^{M_xM_y'O_z} T \quad Eq. (IV-15)$$

où A et B sont des coefficients variables qui seront optimisés, pour chaque oxyde, lors de cette étude et $z = x z_1 + y z_2$.

V. La phase liquide – modèle du liquide ionique

Il existe de nombreux formalismes décrivant une phase dans son état liquide. Dans le cas des systèmes métalliques, la phase liquide est considérée comme une solution totalement

désordonnée. C'est pourquoi elle est décrite avec le même modèle que celui utilisé pour la description des solutions solides primaires. Dans le cas de systèmes plus complexes, comme par exemple les laitiers ou les sels fondus, d'autres modèles ont été développés afin de mieux décrire la phase liquide. Ainsi, Temkin¹³ a proposé une description du solide cristallin comme étant composé de deux sous-réseaux, l'un pour les cations, l'autre pour les anions. La description du «liquide ionique» s'inspire de ce concept. Hillert *et al.*¹⁴ a développé ce modèle. Il peut être considéré comme une des descriptions les plus appropriées de la phase liquide dans le cas des systèmes à base d'oxygène. De plus, il a été employé par Sundman *et al.*¹⁵ lors de la modélisation du système Fe-O, Risold *et al.*^{16,17} pour Bi-O et Pb-O. Ces trois systèmes binaires formés avec l'oxygène étant à la base du système quaternaire Pb-Bi-Fe-O, cela à conforter notre choix quant à l'emploi du modèle du liquide ionique.

Dans ce modèle, les ions du sous-réseau cationique sont notés $C_i^{+v_i}$, v_i étant la charge de l'espèce i . Le sous-réseau anionique est considéré comme pouvant être occupé par des anions notés $A_j^{-v_j}$, des lacunes d'ions métalliques Va et des espèces neutres notées B_k^0 . Cette occupation des différents sites s'écrit sous la forme :

$$(C_i^{+v_i})_P (A_j^{-v_j}, Va, B_k^0)_Q \quad Eq. (IV-16)$$

où les coefficients P et Q représentent le nombre de sites pour chaque sous-réseau. P et Q sont déterminés de façon à respecter l'électroneutralité. Il vient alors :

$$P = \sum_j v_j y_{A_j} + Q y_{Va} \quad Eq. (IV-17)$$

$$Q = \sum_i v_i y_{C_i} \quad Eq. (IV-18)$$

y étant la fraction de site occupée par l'espèce considérée.

En appliquant ensuite l'équation (IV-3), il vient l'expression analytique suivante pour l'enthalpie libre de formation d'une mole de liquide :

$$G_m^{Ionic} = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} {}^0G_{C_i:A_j}^{Ionic} + Q y_{Va} \sum_i y_{C_i} {}^0G_{C_i:Va}^{Ionic} + Q \sum_k y_{B_k} {}^0G_{B_k}^{Ionic} \\ + PRT \sum_i y_{C_i} \ln y_{C_i} + QRT \left(\sum_j y_{A_j} \ln y_{A_j} + y_{Va} \ln y_{Va} + \sum_k y_{B_k} \ln y_{B_k} \right)$$

$$+ {}^{Ex}G_m^{Ionic} \quad Eq. (IV-19)$$

$$\begin{aligned} {}^{Ex}G_m^{Ionic} = & + \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_j y_{C_{i_1}} y_{C_{i_2}} y_{A_j} \sum_v L_{C_{i_1}, C_{i_2}: A_j}^{v, Ionic} (y_{C_{i_1}} - y_{C_{i_2}})^v + \sum_{i_1} \sum_{i_2} y_{C_{i_1}} y_{C_{i_2}} y_{Va} \sum_v L_{C_{i_1}, C_{i_2}: Va}^{v, Ionic} (y_{C_{i_1}} - y_{C_{i_2}})^v \\ & + \sum_i \sum_{j_1} \sum_{j_2} y_{C_i} y_{A_{j_1}} y_{A_{j_2}} \sum_v L_{C_i: A_{j_1}, A_{j_2}}^{v, Ionic} (y_{A_{j_1}} - y_{A_{j_2}})^v + \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} y_{Va} \sum_v L_{C_i: A_j, Va}^{v, Ionic} (y_{A_j} - y_{Va})^v \\ & + \sum_i \sum_j \sum_k y_{C_i} y_{A_j} y_{B_k} \sum_v L_{C_i: A_j, B_k}^{v, Ionic} (y_{A_j} - y_{B_k})^v + \sum_i \sum_k y_{C_i} y_{Va} y_{B_k} \sum_v L_{C_i: Va, B_k}^{v, Ionic} (y_{Va} - y_{B_k})^v \\ & + \sum_{k_1} \sum_{k_2} y_{B_{k_1}} y_{B_{k_2}} \sum_v L_{B_{k_1}, B_{k_2}}^{v, Ionic} (y_{B_{k_1}} - y_{B_{k_2}})^v \end{aligned} \quad (Eq. (IV-20))$$

${}^0G_{C_i: A_j}^{Ionic}$ représente l'enthalpie libre de formation d'un liquide $C_i A_j$. ${}^0G_{C_i: Va}^{Ionic}$ et ${}^0G_{B_k}^{Ionic}$ représentent respectivement les enthalpies libres de formation d'un liquide C_i et B_k . Les termes L^v sont les paramètres d'interaction de degré v entre les différentes espèces des deux sous-réseaux. Ainsi, $L_{C_{i_1}, C_{i_2}: A_j}^{v, Ionic}$ représentent les interactions entre deux cations en présence d'un ion commun. Les paramètres d'interactions $L_{C_{i_1}, C_{i_2}: Va}^{v, Ionic}$ représentent les interactions entre les deux métaux. $L_{C_i: A_{j_1}, A_{j_2}}^{v, Ionic}$ représentent les interactions entre deux anions en présence d'un cation commun. $L_{C_i: A_j, Va}^{v, Ionic}$ représentent les interactions entre un cation et un anion. $L_{C_i: A_j, B_k}^{v, Ionic}$ représentent les interactions entre un anion et une espèce neutre en présence d'un cation commun. $L_{C_i: Va, B_k}^{v, Ionic}$ représentent les interactions entre un métal et une espèce neutre. $L_{B_{k_1}, B_{k_2}}^{v, Ionic}$ représentent les interactions entre deux espèces neutres.

VI. La phase gazeuse

Dans cette étude, la phase gazeuse est considérée comme un mélange idéal de ses différents constituants. Une solution idéale est caractérisée par une distribution aléatoire des différentes espèces ; l'énergie d'interaction entre espèces dans un tel mélange est égale à zéro. L'enthalpie libre de formation pour une mole de gaz est donnée par :

$${}^0G^{Gas} = \sum_i x_i {}^0G_i^{Gas} + RT \sum_i x_i \ln x_i + RT \ln \frac{P_i}{P_0} \quad Eq. (IV-21)$$

Références bibliographiques : Chapitre IV

- ¹ N. Saunders, A.P. Miodownik, *Calphad*, Pergamon, Oxford, (1998).
- ² B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson, *Calphad*, 9(2), (1985) 153-190.
- ³ A.T. Dinsdale, *Calphad*, 15(4), (1991) 317-425.
- ⁴ F.D. Murnaghan, *Proc. of the Nat. Acad. of Sc. of the USA*, 30(9), (1944) 244-247.
- ⁵ G. Inden, *Proceeding Calphad-V* (Düsseldorf), III(4), (1976) 1.
- ⁶ M. Hillert, M. Jarl, *Calphad*, 2(3), (1978) 227-238.
- ⁷ G. Inden, *Physica*, B+C (103), (1981) 82-100.
- ⁸ O. Redlich, A.T. Kister, *J. Ind. Eng. Chem.*, 40, (1948) 341-345.
- ⁹ Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, *J. de Chem. Phys. et de Phys.-Chem. Biol.*, 72(1), (1975) 83-88.
- ¹⁰ M. Hillert *Calphad*, 4(1), (1980) 1-12.
- ¹¹ M. Hillert, L.I. Staffansson, *Acta Chemica Scandinavica*, 24(10), (1970) 1947-1973.
- ¹² B. Sundman, J. Ågren, *J. of Phys. and Chem. of Sol.*, 42(4), (1981) 297-301.
- ¹³ M. Temkin, *Acta Physica et Chemica*, 20 (1945) 411-420.
- ¹⁴ M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Ågren, *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 16A(2), (1985) 261-266.
- ¹⁵ B. Sundman, *J. Phase Equilibria*, 12(3), (1991) 127-140.
- ¹⁶ D. Risold, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, H.L. Lukas, S.G. Fries, *J. Phase Equilibria*, 16(3), (1995) 223-234.
- ¹⁷ D. Risold, J.I. Nagata, R.O. Suzuki, *J. Phase Equilibria*, 19(3), (1998) 213-233.

CHAPITRE V : Etude thermodynamique des
systèmes ternaires intermétalliques Pb-Bi-Hg
et Pb-Bi-Fe

SOMMAIRE

Introduction	130
I. Descriptions des bordures binaires.....	130
I.1. Le système Pb-Bi.....	130
I.2. Le système Hg-Pb.....	133
I.3. Le système Pb-Fe.....	135
I.4. Le système Bi-Hg	137
I.5. Le système Bi-Fe	138
I.5.1 <i>Présentation du diagramme d'équilibres de phases</i>	138
I.5.2 <i>Résultats de la modélisation</i>	140
II. Descriptions des systèmes ternaires	141
II.1 Le système Pb-Bi-Hg.....	141
II.2 Le système Pb-Bi-Fe.....	143
Conclusion.....	144
Références bibliographiques : Chapitre V.....	147

Introduction

L'étude thermodynamique, qui sera menée dans cette partie, permettra de prévoir les phénomènes et les produits de dégradations de l'acier T91 au contact du LBE.

Dans un premier temps le système Pb-Bi-Fe sera caractérisé afin de pouvoir justifier le choix de l'acier T91 comme matériau de structure de la fenêtre de la cible de spallation. Et dans un second temps, la présence supposée du mercure^{1,2,3} dans la cible de spallation nous incite à étudier le système ternaire Pb-Bi-Hg. La description de ce système permettra de prévoir la formation éventuelle d'un composé plus réfractaire que le LBE. L'existence de ce dernier peut entraîner des phénomènes d'érosion sur l'acier.

Pour ce faire, nous commencerons par une large revue bibliographique qui sera suivie par les résultats de la description thermodynamique. Nous terminerons par un bilan récapitulatif des résultats.

I. Descriptions des bordures binaires

La modélisation des systèmes ternaires Pb-Bi-Hg et Pb-Bi-Fe nécessite préalablement celle des bordures binaires. Dans un premier temps, nous exposerons les très bonnes descriptions déjà effectuées et recensées dans la littérature des binaires Pb-Bi, Pb-Hg, Pb-Fe et Bi-Hg. De ce fait, elles ont été directement intégrées dans notre base de données. Nous présenterons ensuite la modélisation réalisée au cours de ce travail pour le système Bi-Fe.

I.1. Le système Pb-Bi

Deux compilations équivalentes de ce diagramme ont été établies par Gokcen⁴ puis Okamoto⁵, cette dernière étant une compilation de l'ASM publiée en 1994. Le diagramme de phases actuellement accepté est basé principalement sur les travaux de Predel et Schwermann⁶ et ceux de Taskimen et Teppo⁷. Il est représenté sur la figure V-1.

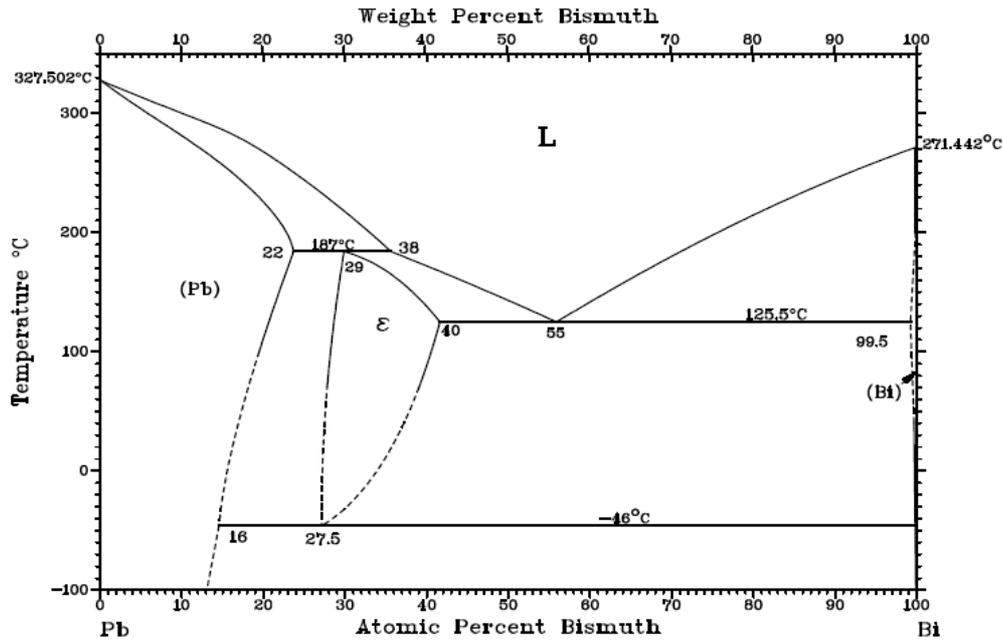


Figure V-1 : Diagramme d'équilibres de phases du système Pb-Bi⁵

Le système Pb-Bi se caractérise par un équilibre eutectique, un eutectoïde à basse température et une phase intermédiaire ϵ . Il présente aussi une forte solubilité du Bi dans le Pb mais une très faible solubilité du Pb dans le Bi. Cette dernière a été déterminée par des mesures de f.é.m⁸, des mesures de résistances⁹ et des analyses thermiques¹⁰. D'après ces différents travaux, la solubilité maximale du plomb est de l'ordre de 0,5% at dans le Bi à 125,5°C. La structure cristallographique de ϵ a été déterminée par Solomon et Morris-Jones¹¹. Cette phase se forme par réaction péritectique à 187°C et se décompose à basse température par réaction eutectoïde à -46°C⁶. Les limites d'extensions de la phase ϵ , de 27,5 à 40% at.% Bi, ont été déterminées par DRX¹², et par des mesures de résistivités¹³. Les températures des différents invariants, déterminées par analyse thermique⁶, ainsi que les compositions respectives des phases présentes sont regroupées dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Equilibres invariants présents dans le système Pb-Bi d'après⁵

Réaction	Compositions des phases respectives (at.% Bi)			Température (°C)	Type de réaction
(Bi) \leftrightarrow L	100		100	271,442	fusion
L \leftrightarrow (Bi) + ϵ	55	99,5	40	125,5 \pm 0,5	eutectique
L + (Pb) \leftrightarrow ϵ	38	22	29	187 \pm 2	péritectique
ϵ \leftrightarrow (Bi) + (Pb)	27,5	99,8	16	- 46	eutectoïde
(Pb) \leftrightarrow L	0		0	327,502	fusion

La structure cristallographique de toutes les phases présentes dans le système Pb-Bi est indiquée dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Structures cristallines des phases du système Pb-Bi d'après ²

Phases	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Strukturbericht	Prototype
(Pb)	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu
(ϵ)	<i>hP2</i>	$P6_3/mmc$	A3	Mg
(Bi)	<i>hR2</i>	$R\bar{3}m$	A7	αAs

Une modélisation thermodynamique de ce système prenant en compte un grand nombre de données expérimentales, a été déjà réalisée par Yoon et Lee ¹⁴. La phase liquide ainsi que les deux solutions solides terminales et la phase intermédiaire ont été modélisées comme des solutions désordonnées de substitution. La figure V-2 présente le diagramme de phases Pb-Bi calculé à partir des paramètres optimisés de Yoon et Lee ¹⁴ qui ont été intégrés à notre banque de données.

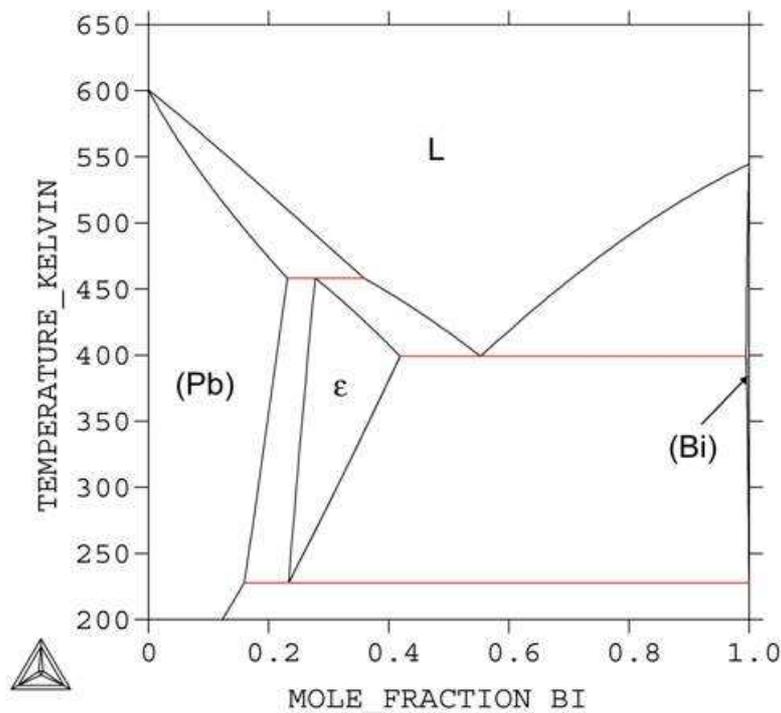


Figure V-2 : Diagramme d'équilibres de phases Pb-Bi calculé d'après ¹⁴

I.2. Le système Hg-Pb

Récemment, une version actualisée du diagramme d'équilibres de phases Hg-Pb (figure V-3) a été publiée par Zabdyr et Guminski¹⁵ en se basant principalement sur les travaux de Yan *et al.*¹⁶. Le système comporte un composé intermétallique HgPb₂ formé par une réaction péritectique stable jusqu'à basse température, une solution solide primaire (Pb) et les deux variétés allotropiques du mercure (α -Hg) et (β -Hg) qui sont caractérisées par une très faible solubilité en plomb.

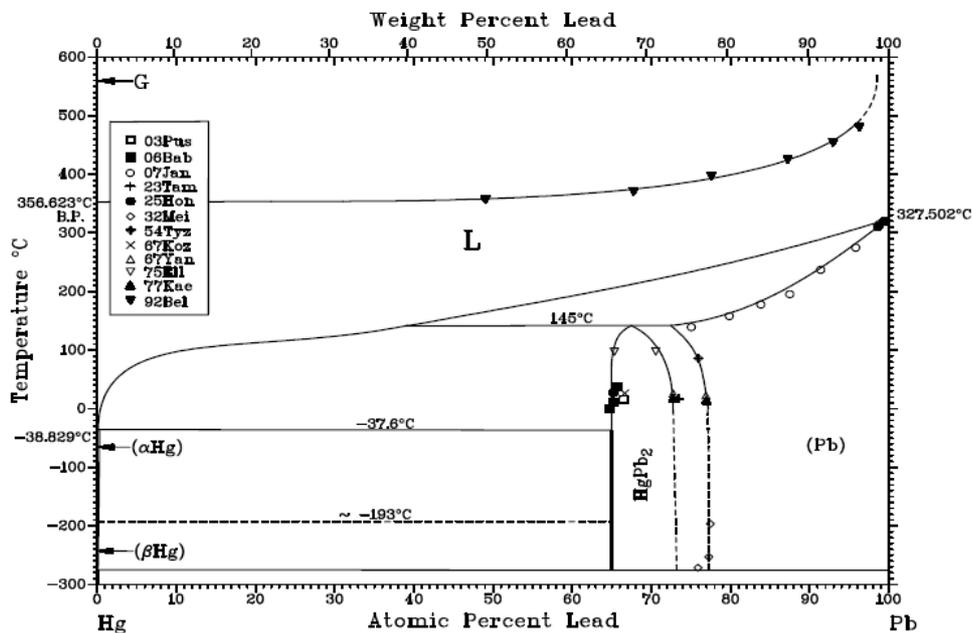


Figure V-3 : Diagramme d'équilibres de phases du système Hg-Pb¹⁵

Les températures des différents invariants ainsi que les compositions respectives des phases présentes sont regroupées dans le tableau V-3.

Tableau V-3 : Equilibres invariants présents dans le système Hg-Pb d'après Zabdyr et Guminski¹⁵

Réaction	Compositions molaires (at.% Pb) des phases respectives			Température (°C)	Type de réaction
$L \leftrightarrow (\alpha\text{-Hg})$	0		0	-38,829	Fusion
$(\alpha\text{-Hg}) \leftrightarrow (\beta\text{-Hg})$	0		0	-193	Allotropique
$L + \text{HgPb}_2 \leftrightarrow (\alpha\text{-Hg})$	0,32	65	0,13	-37,6	Péritectique
$L + \text{HgPb}_2 \leftrightarrow (\text{Pb})$	42	67	75	145	Péritectique
$(\text{Pb}) \leftrightarrow L$	100		100	327,502	Fusion

La structure cristallographique de toutes les phases présentes dans le système Hg-Pb est indiquée dans le tableau V-4.

Tableau V-4 : Structures cristallines des phases Hg-Pb d'après Zabdyr et Guminski¹⁵

Phases	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Strukturbericht	Prototype
(β -Hg)	tI2	I4/mmm	-	β Hg
(α -Hg)	hR1	$R\bar{3}m$	A10	α Hg
HgPb ₂	tP4	P4/mmm	L1 ₀	AuCu
(Pb)	cF4	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu

Une modélisation de ce système selon la méthode CALPHAD a été réalisée au sein du laboratoire par Fiorani *et al*¹⁷, dans laquelle la phase HgPb₂ était décrite comme un composé stoechiométrique. La non-stoechiométrie de ce composé a été prise en compte dans une version plus récente due à Benlaharche¹⁸; le diagramme d'équilibres de phases calculé est représenté à la figure V-4. De même que dans le cas précédent, les paramètres optimisés de Benlaharche¹⁸ ont été intégrés à notre banque de données.

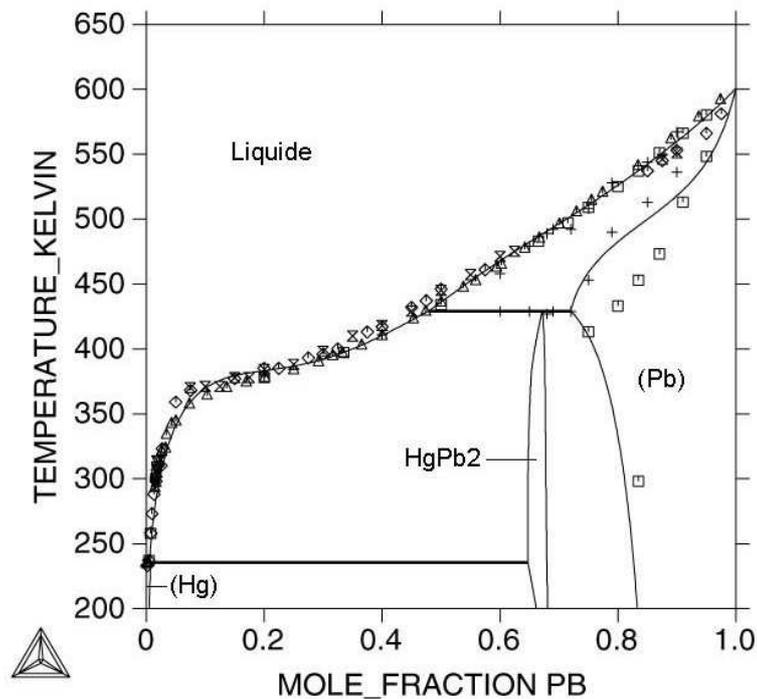


Figure V-4 : Diagramme d'équilibres de phases du système Pb-Hg calculé d'après Benlaharche¹⁸

I.3. Le système Pb-Fe

Ce système a fait l'objet d'une caractérisation expérimentale extrêmement pauvre. En 1991¹⁹ et 1993²⁰, Burton a publié une compilation des rares informations disponibles sur ce système dont la plus récente est parue dans une monographie ASM sur les alliages de fer²⁰. L'embryon de diagramme d'équilibres de phases proposé, basé sur les mesures de solubilités du liquide de Stevenson et Wolff²¹ et de Miller et Elliot²², est représenté à la figure V-5.

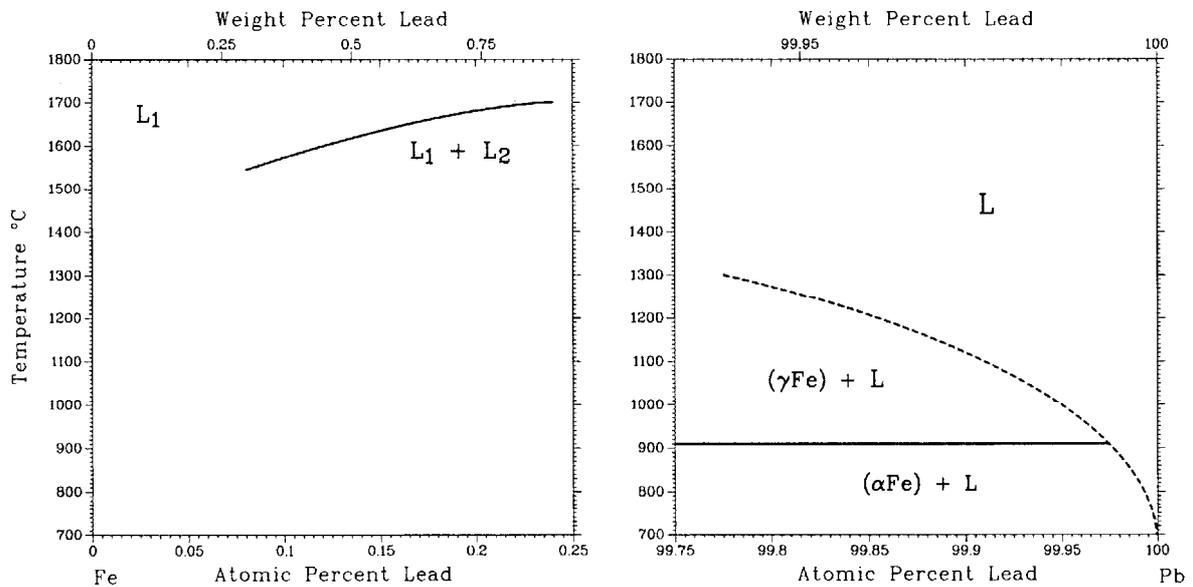


Figure V-5 : Diagramme d'équilibres de phases du système Fe-Pb d'après Burton¹⁹

Le système présente une démixtion de la phase liquide à haute température et des solubilités quasiment nulles en phase solide. Il semblerait également que la solubilité du fer dans le liquide plomb soit négligeable pour des températures inférieures à 700°C. Il semble également possible qu'un composé intermétallique de type FePb_2 à 88,12 % massique de plomb existe²³ mais cela n'a jamais été démontré. Les différentes formes allotropiques du fer forment divers équilibres invariants avec le plomb pratiquement pur puis avec le liquide lorsque la température croît. A haute température, la phase liquide présente une lacune de démixtion dont la température critique se situerait théoriquement à environ 4000°C si l'on fait abstraction de la phase vapeur. Les équilibres à basses températures, c'est à dire dans la zone de travail des réacteurs ADS (soit entre 300°C et 600°C), se feront donc entre les deux constituants quasiment purs.

La description de la structure cristallographique des phases présentes est regroupée dans le Tableau V-6.

Tableau V-6 : Structures cristallines des phases du système Fe-Pb d'après Burton²⁰

Phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Strukturbericht	Prototype
(δ -Fe)	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	A2	W
(γ -Fe)	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu
(α -Fe)	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	A2	W
(Pb)	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu

Pour cette présente étude nous avons intégré dans notre banque de données les paramètres obtenus lors de la modélisation du système par David²⁴ qui prend en compte le peu d'informations expérimentales disponibles dans la littérature. Nous notons que la phase liquide ainsi que les solutions solides présentes dans le système ont été modélisées comme des solutions désordonnées de substitution. Les solutions (α -Fe) et (δ -Fe) présentant la même structure cristallographique sont décrites à partir d'une phase unique. De même, les solutions (γ -Fe) et (Pb) sont décrites par une seule phase. Le diagramme d'équilibres de phases calculé ainsi que les zones riches en fer et en plomb sont représentés respectivement sur les figures V-6 et V-7.

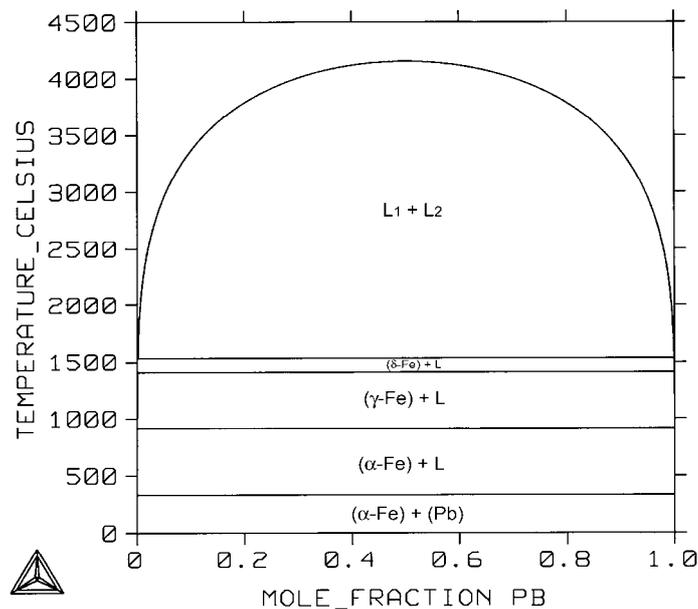


Figure V-6 : Diagramme d'équilibres de phases du système Fe-Pb calculé d'après²⁴

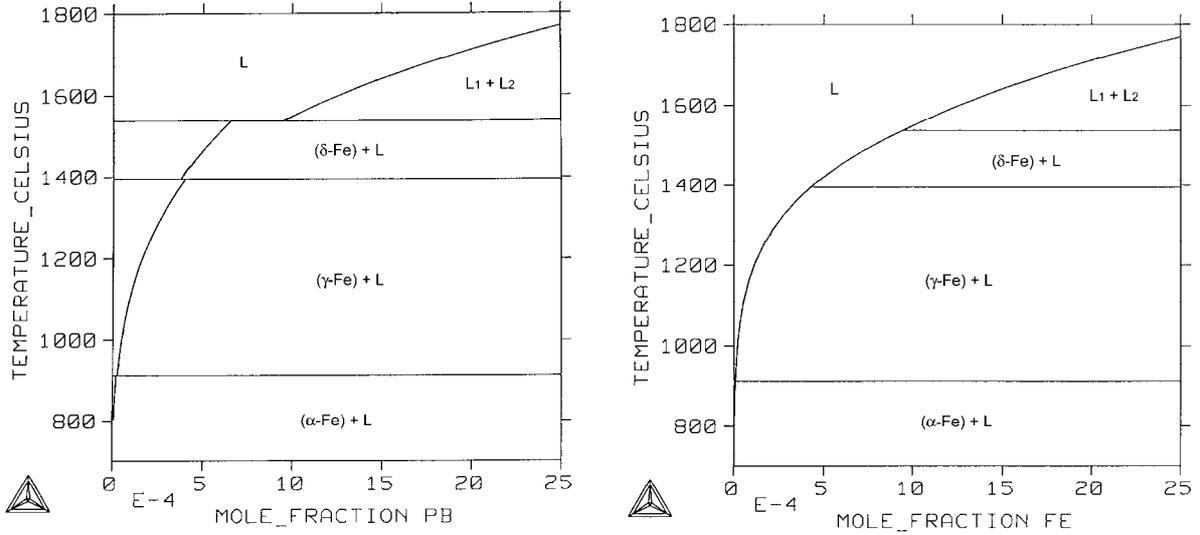


Figure V-7 : Côtés riches en fer (à gauche) et en plomb (à droite) du diagramme d'équilibres de phases du système Fe-Pb d'après²⁴

I.4. Le système Bi-Hg

Une seule compilation de ce diagramme de phases, basée principalement sur les travaux de Nosek²⁵, Predel²⁶ et Petot-Evras²⁷, est publiée dans l'ASM²⁸.

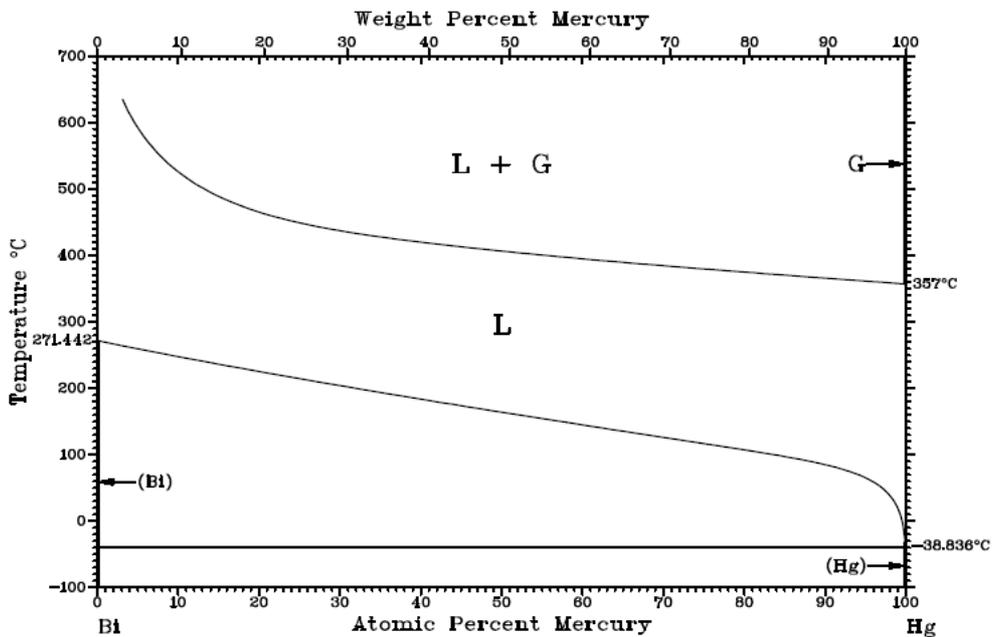


Figure V-8 : Diagramme d'équilibres de phases du système Bi-Hg d'après²⁸

Le diagramme d'équilibres de phases (figure V-8) est relativement simple car il présente uniquement les solutions terminales (α -Hg) et (Bi) en situation invariante avec le liquide à $-38,83^\circ\text{C}$ suivant la réaction eutectique $L \leftrightarrow (\alpha\text{-Hg}) + (\text{Bi})$. La forme allotropique du mercure de basse température (β -Hg) n'est pas représentée sur cette figure. Nous notons la très faible solubilité de chaque élément dans la solution solide terminale opposée.

Une modélisation de ce système a été établie par Fiorani *et al.*²⁹ à partir de nombreuses informations thermodynamiques et diagrammatiques. Le résultat de cette modélisation est présenté sur la figure V-9.

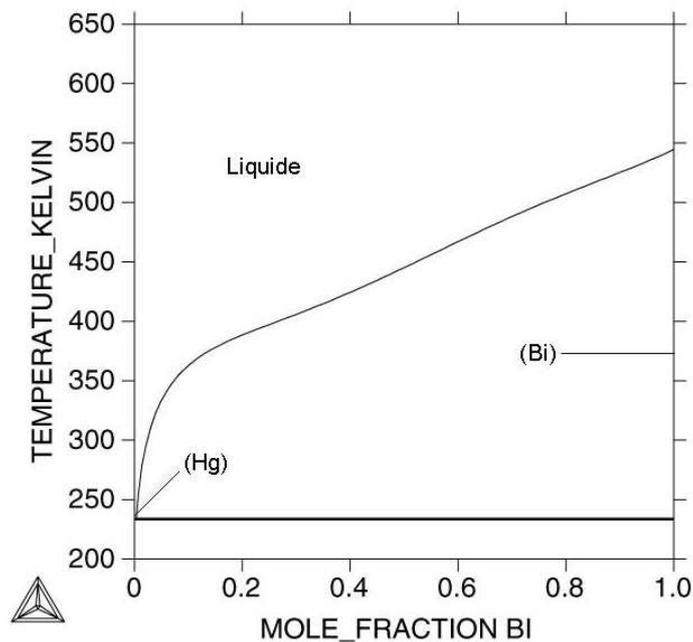
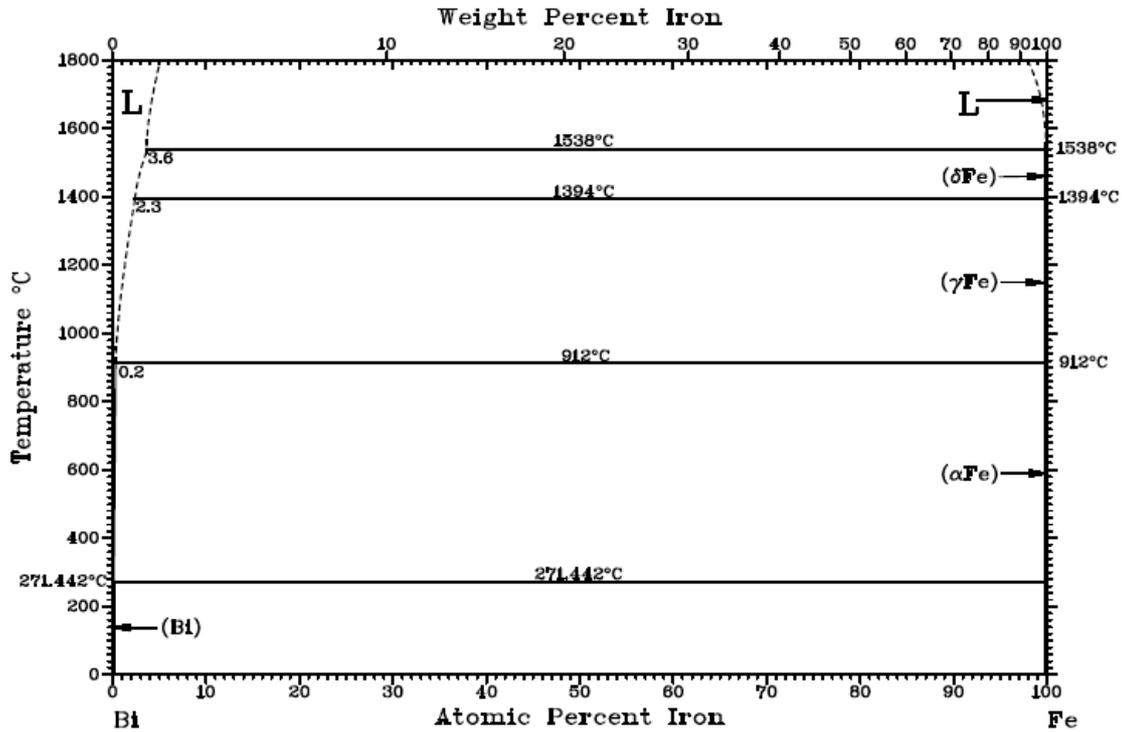


Figure V-9 : Diagramme d'équilibres de phases du système Bi-Hg calculé d'après²⁹

I.5. Le système Bi-Fe

I.5.1 Présentation du diagramme d'équilibres de phases

Récemment, Okamoto³⁰ a publié une version actualisée du diagramme d'équilibres de phases Bi-Fe qui prend en compte de nombreux travaux^{31,32,33} (figure V-10).


 Figure V-10 : Diagramme d'équilibres de phases du système Bi-Fe d'après²⁸

Le système se décrit comme suit (tableau V-7) :

- il n'y a pas de miscibilité mutuelle en phase solide²⁹ ;
- il existe une faible miscibilité avec les formes allotropiques du fer dans le bismuth liquide à 600°C qui augmente légèrement avec la température à partir de 912°C ;
- la phase liquide présente une démixtion au-delà de 1538°C.

La solubilité du fer dans le bismuth liquide est donnée par les expressions analytiques suivantes :

$$\log(at.\% Fe) = 2,26 - 3490/T(K)^{32}$$

$$\log(at.\% Fe) = 2,75 - 3980/T(K)^{33} \quad (973 < T(K) < 1173)$$

 Tableau V-7 : Structures cristallines des phases du système Bi-Fe d'après Okamoto³⁰

Phase	Composition molaire (at.% Fe)	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Strukturbericht	Prototype
(δ -Fe)	100	$cI2$	$Im\bar{3}m$	A2	W
(γ -Fe)	100	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu
(α -Fe)	100	$cI2$	$Im\bar{3}m$	A2	W
(Bi)	0	$hR2$	$R\bar{3}m$	A7	αAs

1.5.2 Résultats de la modélisation

En regard de la pauvreté d'informations thermodynamiques disponibles relatives à ce système, il n'est pas envisageable d'obtenir une description très évoluée des différentes phases. Cependant, des données fiables de l'enthalpie de formation du liquide³⁴ ont été calculées indirectement par optimisation du système en utilisant les données de solubilités disponibles^{31,34}. La phase liquide ainsi que les solutions solides présentes dans le système ont été modélisées comme des solutions désordonnées de substitution. Les valeurs des paramètres obtenus sont rassemblées dans le tableau V-8.

Tableau V-8 : Paramètres optimisés du système Bi-Fe

Paramètre ${}^{\nu}L_{\text{Bi,Fe}}^{\phi}$	Coefficients (J.mol ⁻¹)
${}^0L_{\text{Bi,Fe}}^{\text{liquide}}$	103259 – 4,0391 T
${}^1L_{\text{Bi,Fe}}^{\text{liquide}}$	- 63856 + 9,004 T
${}^0L_{\text{Bi,Fe}}^{\gamma\text{-Fe}}$	100000

La figure V-11 représente le diagramme d'équilibres de phases du système binaire Bi-Fe calculé à partir de cette modélisation.

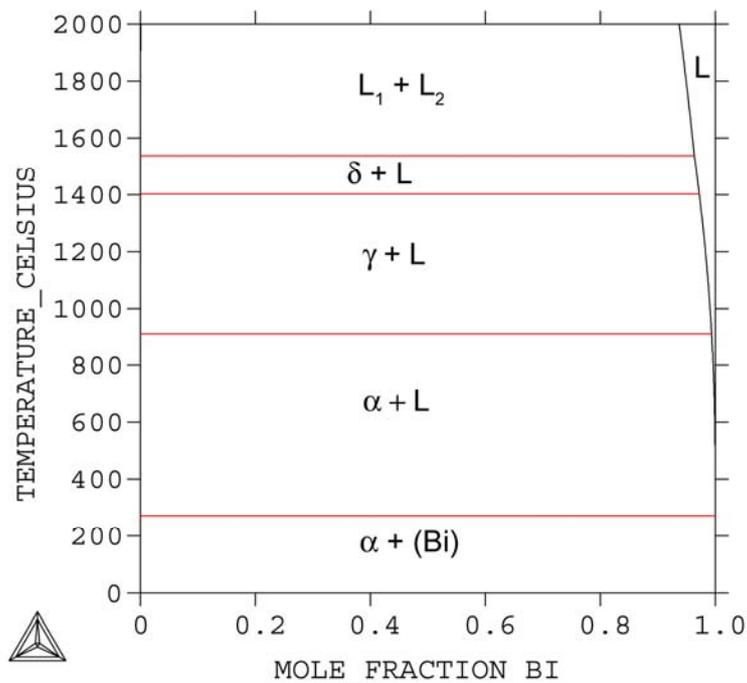


Figure V-11 : Diagramme d'équilibres de phases du système Bi-Fe calculé

Le tableau V-9 indique la restitution par le calcul des différentes situations invariantes.

Tableau V-9 : Equilibres invariants calculés à partir de la modélisation

Réaction	Compositions des phases respectives (at.% Bi)			Température (°C)
$L_1 \leftrightarrow (\delta\text{-Fe}) + L_2$?	0	95	1538
$(\delta\text{-Fe}) + L_2 \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe})$	0	96	0	1394
$(\gamma\text{-Fe}) + L_2 \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})$	0	99,5	0	912
$(\alpha\text{-Fe}) + L_2 \leftrightarrow (\text{Bi})$	0	0	100	271

II. Descriptions des systèmes ternaires

II.1 Le système Pb-Bi-Hg

L'objectif principal de la caractérisation du système ternaire Pb-Bi-Hg est d'aboutir à une description de la coupe isoplèthe entre le liquide eutectique plomb-bismuth (LBE, 55,2% massique de Bi) et le mercure. Ce résultat contribue à évaluer l'influence de la présence du mercure sur la résistance à la corrosion de l'acier T91.

La première modélisation du système ternaire a été établie par Maître *et al.*^{29,35}. Cette description reposait sur la caractérisation des binaires d'une part, et d'autre part sur la présence d'un composé ternaire de composition $\text{Pb}_{0,45}\text{Bi}_{0,35}\text{Hg}_{0,2}$ ³⁶ et des mesures de DSC mettant en évidence la présence de deux équilibres invariants à 37°C et 82°C. Des études plus récentes^{18,37} ont montré que la phase ternaire identifiée au cours de ces précédents travaux^{29,35,36} n'est qu'une extension de la phase HgPb_2 dans le système ternaire Pb-Hg. Ces nouvelles données ont justifié la réalisation d'une nouvelle modélisation¹⁸ dans laquelle la description de la phase HgPb_2 doit permettre de tenir compte de cette extension. Ainsi il est nécessaire de modifier sa description binaire avec deux sous-réseaux selon la stœchiométrie $(\text{Hg,Pb})_{0,333}(\text{Hg,Pb})_{0,667}$, en introduisant le mercure sur un ou sur les deux sous-réseaux. La seconde solution est retenue. Les autres phases (liquide et les trois solutions solides primaires) sont modélisées comme des solutions totalement désordonnées.

Comme le montre la figure V-12, la modélisation thermodynamique fait bien apparaître l'extension du composé binaire HgPb_2 dans le système ternaire et également la démixtion du liquide avec une lacune plus étendue à 37°C.

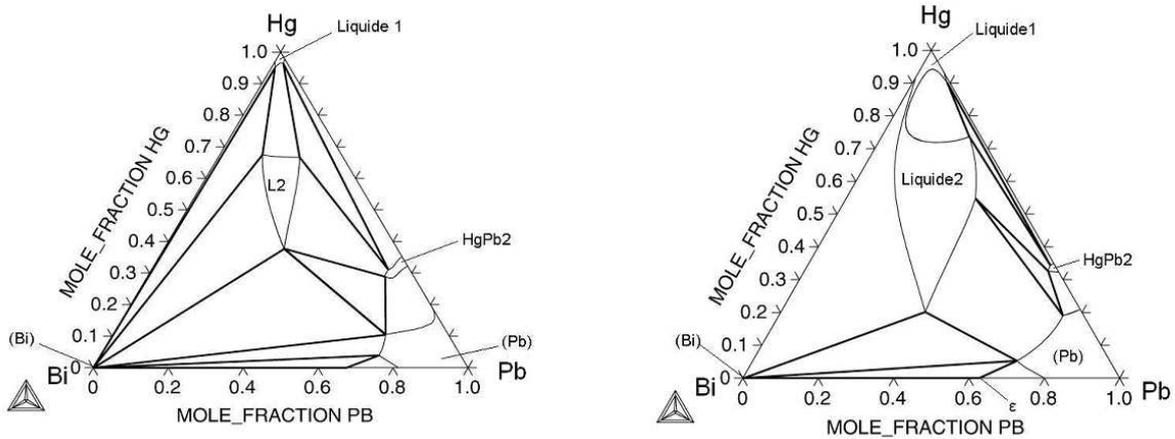


Figure V-12 : Sections isothermes du système Pb-Bi-Hg calculées 37°C (gauche) et 82°C (droite)

À $T = 37^\circ\text{C}$, la réaction invariante $\text{Liquide (2)} + (\text{Pb}) \leftrightarrow \text{HgPb}_2 + (\text{Bi})$ mise en jeu est de type péritectique. L'équilibre invariant à $T = 82^\circ\text{C}$ correspond à une réaction péritectique ternaire $(\text{Liquide (2)} + \varepsilon \leftrightarrow (\text{Bi}) + (\text{Pb}))$, dans laquelle ε est le composé intermédiaire de la bordure binaire Pb-Bi.

La figure V-13 représente la coupe isoplèthe $x_{\text{Pb}}/x_{\text{Bi}} = 0,45/0,55$ en fonction de la teneur en mercure et de la température tracée à partir de la modélisation due à Benlaharche¹⁸. Elle fournit une information nouvelle difficile à obtenir par l'expérience. En effet, elle révèle l'existence d'un équilibre invariant $\text{Liquide} + (\text{Bi}) \leftrightarrow (\text{Hg}) + \text{HgPb}_2$ à très basse température ($T = -39^\circ\text{C}$) de type péritectique ternaire.

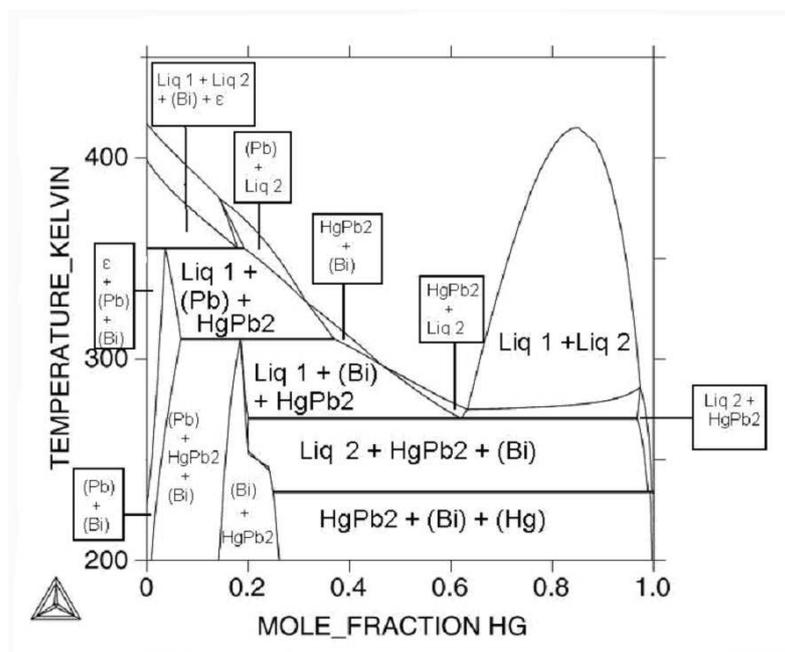


Figure V-13 : Coupe isoplèthe $x_{Pb}/x_{Bi} = 0,45/0,55$ en fonction de la teneur en mercure et de la température

De plus, la figure V-13 montre qu'il n'y a pas de composé plus réfractaire que le liquide eutectique Pb-Bi (LBE). Ce résultat important permet de conclure que la présence éventuelle du mercure est sans conséquence sur la dégradation de l'acier T91.

II.2 Le système Pb-Bi-Fe

Dans la configuration ADS, l'acier T91 sera en contact direct avec le plomb-bismuth eutectique. La prise en compte du système ternaire Pb-Bi-Fe apportera les informations pertinentes justifiant le choix de ces matériaux. Pratiquement, nous allons caractériser ce système ternaire et calculer la coupe isoplèthe entre le liquide eutectique Pb-Bi (LBE) et le fer.

Aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant ce système ternaire. Cependant, au regard de la forte répulsion des sous-systèmes Bi-Fe et Pb-Fe, il est envisageable de supposer qu'aucun composé ternaire ne se forme dans la gamme de température correspondant au fonctionnement des réacteurs ADS qui correspond de plus à la stabilité de la phase liquide sur la bordure binaire Pb-Bi. Il en résulte que pour cet intervalle de température la phase liquide est en équilibre avec les deux formes allotropiques α et γ du fer. En conséquence, pour la modélisation de ce système nous utiliserons uniquement les banques de données des trois bordures binaires Pb-Bi, Pb-Fe, Bi-Fe. La description de chaque phase est strictement identique à celle employée lors de l'étude des différents sous-systèmes.

La section isotherme de ce système calculée à 350°C (figure V-15) montre que le liquide eutectique bismuth-plomb est en équilibre avec la forme allotropique α du fer. La figure V-16 représente la coupe isoplèthe $x_{Pb}/x_{Bi} = 0,45/0,55$ calculée à partir de la présente modélisation. La représentation choisie donne l'évolution de la température en fonction de la teneur en fer. Cette coupe isoplèthe indique que le plomb-bismuth est en équilibre avec les différentes formes allotropiques du fer. On note aussi l'existence de la démixtion du liquide à haute température.

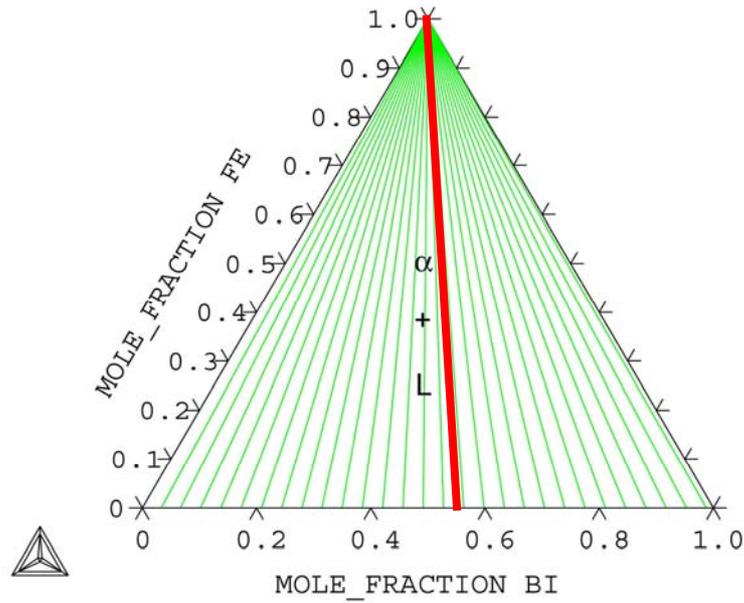


Figure V-15 : Coupe isotherme à 350°C de ce système Pb-Bi-Fe calculée à partir de la présente modélisation

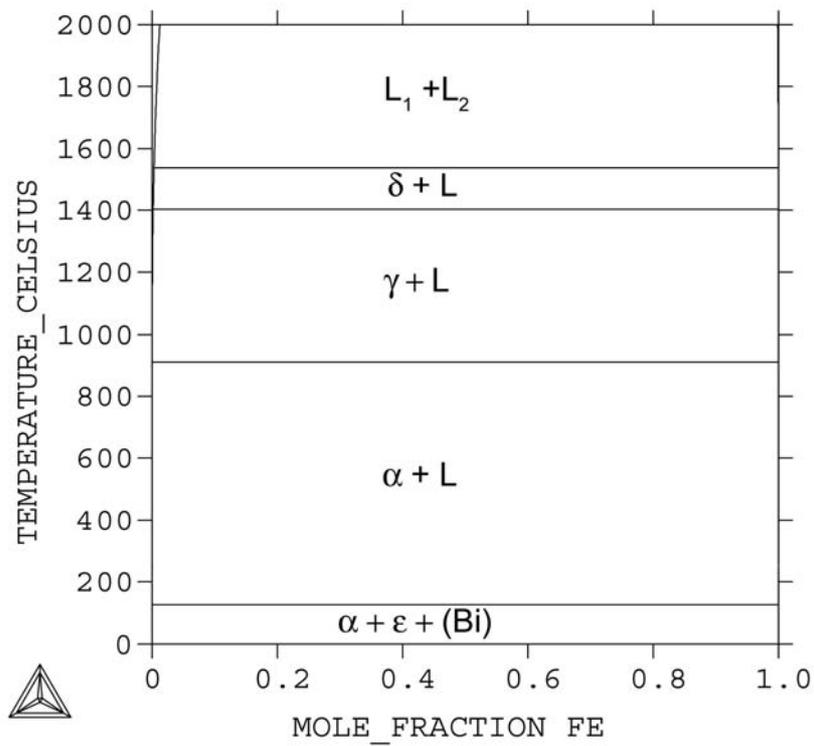


Figure V-16 : Coupe isoplèthe ($x_{Pb}/x_{Bi} = 0,45/0,55$) en fonction de la teneur en fer et de la température

Conclusion

Les calculs réalisés sur le système quaternaire Pb-Bi-Fe-Hg avec quelques hypothèses ont montré que le système ternaire Pb-Bi-Hg ne contient aucun composé ternaire incluant le

mercure, ni de composé plus réfractaire que la cible spallation (LBE). De plus, la phase liquide présente une démixtion et la température du liquidus diminue avec la teneur en mercure. Finalement, la présence du mercure dans l'eutectique plomb-bismuth ne semble pas être un facteur aggravant de la dégradation de l'acier T91, tout du moins au regard du phénomène d'érosion. Par ailleurs, les résultats tirés du calcul du système ternaire Pb-Bi-Fe indiquent que le fer est en équilibre avec l'eutectique plomb-bismuth (solide ou liquide) et que les phases solides ne se mélangent pas. Le choix de l'acier T91 comme matériau de structure de la cible de spallation est donc justifié.

Dans la suite de ce travail, compte tenu des résultats obtenus et par souci de simplification des systèmes expérimentaux, la caractérisation des dégradations de l'acier T91 au contact du liquide eutectique plomb-bismuth plus ou moins oxygéné ne fera pas intervenir le mercure.

Références bibliographiques : Chapitre V

- ¹ J.U. Knebel; X. Cheng, C.H. Lefhalm, G. Muller, G. Schumacher, J. Konys, H. Glasbrenner, *Nuclear Engineering and Design*, 202(2-3), (2000) 279-296.
- ² C. Fazio, F. Groeschel, W. Wagner, K. Thomsen, B.L. Smith, R. Stieglitz, L. Zanini, A. Guertin, A. Cadiou, J. Henry, P. Agostini, Y. Dai, H. Heyck, S. Dementjev, S. Panebianco, A. Almazouzi, J. Eikenberg, A. Letourneau, J.C. Toussaint, A. Janett, Ch. Perret, S. Joray, J. Patorski, W. Leung, P. Meloni, P. Turrioni, A. Zucchini, G. Benamati, J. Konys, T. Auger, A. Gessi, D. Gorse, I. Serre, A. Terlain, J.B. Vogt, A. Batta, A. Class, X. Cheng, F. Fellmoser, M. Daubner, S. Gnieser, G. Groetzbach, R. Milenkovic, C. Latge, J.U. Knebel, *Nuclear Engineering and Design*, 238(6), (2008) 1471-1495.
- ³ D. Gorse, *GEDEON, Research Group*, Paris La Défense, (2000).
- ⁴ N.A. Gokcen, *J. Phase Equilibria*, 13(1), (1992) 21-32.
- ⁵ H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, 15(3), 1994.
- ⁶ B. Predel, W. Schwermann, *Z. Metallkd.*, 58(8), (1967) 553-557.
- ⁷ P. Taskinen, O. Teppo, *Scand. J. Metall.*, 21(4), (1992) 181-188.
- ⁸ H.S. Strickler, H. Seltz, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2084-2093.
- ⁹ T. Takase, *Nippon Kinzoku Gakkai-Shi*, 1937, 1 (1937) 143-150.
- ¹⁰ W. Oelsen, R. Bennewitz, *Arch. Eienhüttenwes.*, 29 (1958) 663-672.
- ¹¹ S. Solomon, W. Morris-Jones, *Philos. Mag.*, 11 (1931) 1090-1103.
- ¹² H. von Hofe, H. Hanemann, *Z. Metallkd.*, 32 (1940) 112-117.
- ¹³ Z. Wojtaszek, *Zeszyty Nauk. Uni. Jagiellonskiego, Ser. Nauk. Mat. Pryzrod. Mat. Fiz. Chem.*, 6 (1956) 151-161.
- ¹⁴ S.W. Yoon, H.M. Lee, *Calphad*, 22(2), (1998) 167-178.
- ¹⁵ L.A. Zabdyr, C. Guminski, *J. Phase Equilibria*, 14(6), (1993) 734-42.
- ¹⁶ G.V. Yan-Sho-Syan, M.V. Nosek, N.M. Semibratova, A.E. Shalamov, *Tr. Inst. Khim. Nauk Akad. Nauk Kaz. SSR*, 15 (1967) 139-149 (en russe).
- ¹⁷ A. Maître, J.M. Fiorani, M. Vilasi, *J. Phase Equilibria*, 23(4), (2002) 329-338.
- ¹⁸ T. Benlaharache, *Mémoire de DEA*, Université Henri Poincaré, Nancy (2004).
- ¹⁹ B. Burton, *J. Phase Equilibria*, 12(2), (1991) 200-202.
- ²⁰ B. Burton, *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, Edited by H. Okamoto, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1993).
- ²¹ D.A. Stevenson, J. Wolff, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 221 (1961) 271-275.

- ²² K.O. Miller, J.F. Elliot, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 218 (1960) 900-910.
- ²³ E.J. Daniels, *J. Institute of Metals*, 49 (1932) 179-180.
- ²⁴ N. David, *Thèse de Doctorat*, Université Henri Poincaré, Nancy (2001).
- ²⁵ M.V. Nosek, G.V. Yan-Sho-Syan, *Izv. Akad. Nauk Kazakh. SSR. Khim.*, 4 (1965).
- ²⁶ B. Predel, D. Rothacker, *J. Less-Common Met.*, 10 (1966) 392-407.
- ²⁷ G. Petot-Ervas, M. Allibert, C. Petot, P. Desré, E. Bonnier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1477-1481.
- ²⁸ T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., ASM, Materials Park, USA (1991)
- ²⁹ A. Maître, J.M. Fiorani, J.J. Kuntz, J.C. Gachon, *J. Phys. IV*, 12(Pr8), (2002) 163-174.
- ³⁰ H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, 17 (1996) 269.
- ³¹ E. Isaak, G. Tammann, *Z. Anorg. Chem.*, 55 (1907) 58-61.
- ³² J.R. Weeks, *Trans. ASM*, 58(9), (1965) 302-322.
- ³³ J.R. Weeks, *Trans. ASM*, 58 (1965) 426-428.
- ³⁴ D. Boa, S. Hassam, K.P. Kotchi, J. Rogez, *Thermochimica Acta*, 444 (1), (2006) 86-90.
- ³⁵ A. Maître, J.M. Fiorani, J.C. Gachon, M. Vilasi, *J. Phys. IV*, 113 (2004) 69-74.
- ³⁶ G.V. Malyutin, M.V. Nosek, *Izvestiya Akademii Nauk Kazakhskoi SSR, Serya Khimicheskaya*, 1 (1975) 51-53.
- ³⁷ C. Petitjean, *Mémoire de DEA*, Université Henri Poincaré, Nancy (2003).

CHAPITRE VI : Etude thermodynamique du système quaternaire Pb-Bi-Fe-O

SOMMAIRE

Introduction	151
I. Descriptions des bordures binaires à base d'oxydes	151
I.1. Le système Pb-O.....	151
I.2. Le système Bi-O	154
I.3. Le système Fe-O	155
II. Descriptions des systèmes ternaires	158
II.1 Le système Bi ₂ O ₃ -PbO.....	158
<i>II.1.1 Revue Bibliographique</i>	158
II.1.1.1 Données diagrammatiques	158
II.1.1.2 Données thermodynamiques	163
<i>II.1.2 Données expérimentales obtenues dans le système PbO-Bi₂O₃</i>	164
II.1.2.1 Matières premières et protocole opératoire	164
II.1.2.2 Résultats et discussions	165
<i>II.1.3 Résultats de la modélisation</i>	170
II.1.3.1 Les modèles.....	170
II.1.3.2 Résultats du calcul et discussion	174
<i>Conclusion</i>	181
II.2 Le système PbO-Fe ₂ O ₃	181
<i>II.2.1 Revue Bibliographique</i>	181
<i>II.2.2 Données expérimentales obtenues dans le système PbO-Fe₂O₃</i>	184
II.2.2.1 Mesures par analyses thermiques différentielles	184
II.2.2.2 Résultats des maintiens isothermes	186
II.2.2.3 Interprétations et discussions	187
<i>II.2.3. Résultats de la modélisation</i>	190
II.2.3.1. Les modèles.....	190
II.2.3.2 Résultats du calcul.....	193
<i>Conclusion</i>	196
II.3 Le système Bi ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	197
<i>II.3.1. Revue bibliographique</i>	197
<i>II.3.2. Résultat de la modélisation</i>	199
II.3.2.1 Les modèles.....	199
II.1.3.2 Résultats du calcul.....	201
<i>Conclusion</i>	205
III. Description du système quaternaire Pb-Bi-Fe-O	205
Introduction	205
III.1. Ebauche de la section isotherme à 600°C.....	206
III.2. Etude de la section isotherme à 600°C.....	207

<i>III.2.1. Analyses par diffraction des rayons X</i>	207
<i>III.2.2. Analyses métallographiques</i>	209
<i>III.2.3. Caractérisations complémentaires</i>	210
Conclusion	214
Références bibliographiques chapitre VI	217

Introduction

L'étude thermodynamique qui sera menée dans cette partie permettra de prévoir par le calcul la formation des oxydes stables entre les quatre éléments Pb, Bi, Fe, O et d'en déduire les phénomènes régissant la dégradation de l'acier T91 au contact de l'eutectique Pb-Bi plus ou moins oxygéné. La caractérisation du système Pb-Bi-Fe-O nécessitera préalablement celles des sous-systèmes binaires (Pb-Bi, Pb-Fe, Bi-Fe, Bi-O, Pb-O, Fe-O), puis celles des sous-systèmes ternaires (Pb-Bi-Fe, Pb-Fe-O, Bi-Fe-O et Pb-Bi-O). La modélisation thermodynamique des systèmes binaires et ternaire intermétalliques a été déjà présentée dans le chapitre V. Dans les pages qui suivent, l'exposé séparé de chaque système contenant l'oxygène s'articulera en trois parties : une large revue bibliographique, suivie des résultats des investigations expérimentales et de la description thermodynamique.

I. Descriptions des bordures binaires à base d'oxydes

Dans ce paragraphe nous présenterons sommairement une revue bibliographique des différents systèmes énumérés ci-dessus. Chacun d'entre eux ayant fait l'objet d'une description thermodynamique par la méthode CALPHAD, les paramètres optimisés seront directement intégrés dans notre banque de données. Ces paramètres pourront éventuellement être réoptimisés ultérieurement sur la base de nouvelles informations expérimentales.

I.1. Le système Pb-O

Récemment, en 1988, Wriedt¹ a effectué une large revue bibliographique de ce système. Cet auteur a rapporté les résultats suivants. Entre le plomb pur et PbO, aucun composé ne se forme. Le plomb solide (cubique face centrées) est stable jusqu'à sa température de fusion (327°C), tandis que PbO admet une transition allotropique L (= litharge)/M (= massicot) à 489°C. La phase liquide présente une large lacune de démixtion qui s'étend jusqu'aux hautes températures. Entre PbO et PbO₂, plusieurs composés oxydes sont observés. Leur nombre, leur composition, leur stabilité et leur structure cristallographique ont été particulièrement discutés. Ce travail est basé sur la nomenclature adoptée par Wriedt¹ qui fait autorité pour ce

système. Enfin, au-delà de PbO_2 , ces différents composés sont en équilibre avec la phase gaz. La figure VI-1 représente le diagramme d'équilibres de phases selon Wriedt¹.

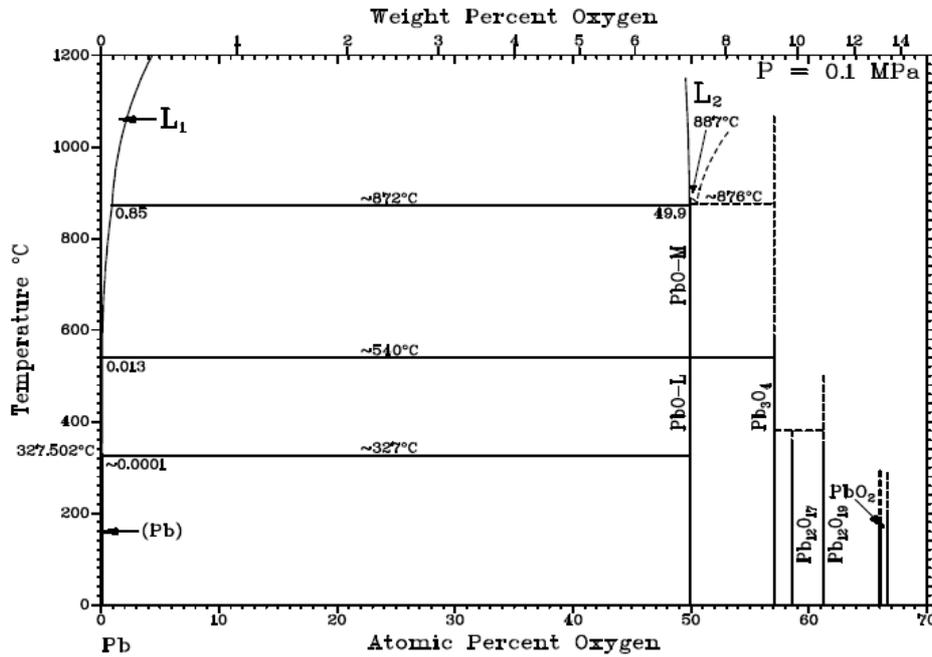


Figure VI-1 : Diagramme d'équilibres de phases Pb-O d'après¹

Les structures cristallographiques des composés intermédiaires sont données dans le tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Structures cristallines des phases du système Pb-O ; *non connus avec certitude

Phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Prototype
(Pb)	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	Cu
PbO-L	$tb4$	$P4/nmm$	PbO-L
PbO-M	$oP8$	$Pbma$	PbO-M
Pb ₃ O ₄	$tP28$	$P4_2/mbc$	Pb ₃ O ₄
Pb ₁₂ O ₁₇	$oP58^*$	$Pmc2_1^*$	-
Pb ₁₂ O ₁₉	$mP62^*$	Pc ou $P2_1/c^*$	-
PbO ₂	$tP6$	$P4_2/mnm$	TiO ₂

Pour notre étude, nous utiliserons la banque de données de la description publiée par Risold *et al.*² qui prend en compte un grand nombre de données expérimentales, tant diagrammatiques, que thermodynamiques. Toutes les phases solides sont considérées comme stoechiométriques et sont décrites par le modèle des sous réseaux³. La phase liquide est traitée par le modèle du

liquide ionique⁴ selon la formule $(\text{Pb}^{2+})_2(\text{O}^{2-}, \text{Va}^{2-})_2$. La phase gazeuse est décrite comme un mélange idéal. La figure VI-2 représente le diagramme d'équilibres de phases Pb-O calculé à partir des paramètres optimisés par Risold *et al.*².

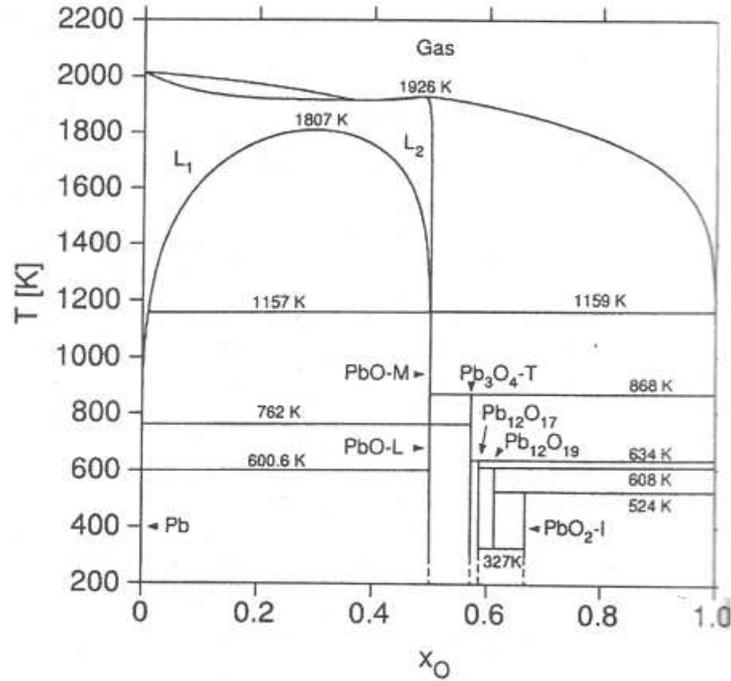


Figure VI-2 : Diagramme d'équilibres de phases Pb-O calculé d'après Risold *et al.*²

Les températures et les phases intervenant dans les équilibres invariants sont répertoriées dans le tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Equilibres invariants dans le système Pb-O d'après Risold *et al.*⁵

Réaction	Compositions des phases respectives (mol.% O)			Température (°C)
$L_1 \leftrightarrow \text{Pb}$	0		0	327,5
$L_1 \leftrightarrow (\text{Pb}) + \text{PbO-L}$	10^{-4}	0	50	327,4
$L_2 \leftrightarrow L_1 + \text{PbO-M}$	49,9	0,85	50	874
$L \leftrightarrow L_1 + L_2$	29,6	29,6	29,6	1534
$\text{PbO-M} \leftrightarrow L_1 + \text{PbO-L}$	50	0,013	50	489
$\text{PbO-M} \leftrightarrow \text{PbO-L}$	50		50	489
$\text{PbO-M} \leftrightarrow \text{PbO-L} + \text{Pb}_3\text{O}_4$	50	50	57,14	489
$L_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{PbO-M}$	50	100	50	876
$\text{PbO-M} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$	50	100	57,14	595
$\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$	57,14	100	58,62	361
$\text{Pb}_{12}\text{O}_{17} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$	58,62	100	61,29	335
$\text{Pb}_{12}\text{O}_{19} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{PbO}_2$	61,29	100	66,67	251
$\text{Pb}_{12}\text{O}_{19} \leftrightarrow \text{Pb}_{12}\text{O}_{17} + \text{PbO}_2$	61,29	58,62	66,67	54

I.2. Le système Bi-O

Le diagramme d'équilibres de phases du système Bi-O a été étudié par de nombreux auteurs, notamment par Isecke et Osterwald⁵, à partir d'analyses chimiques et de mesures de forces électromotrices. Ils ont observé pour des températures inférieures à 706°C une immiscibilité entre le bismuth liquide et la phase solide α -Bi₂O₃. Ces mêmes auteurs⁵ ont reporté l'existence d'une transition allotropique α/δ de la phase Bi₂O₃ à 706 °C dont les structures ont été déterminées par Malmros⁶ et par Harwig⁷. Deux autres formes polymorphiques β et γ existent mais ne sont pas stables sous une pression de 1 bar. Ils ont également confirmé l'existence d'une lacune de miscibilité entre un liquide riche en bismuth et l'autre de composition maximale égale à 60 mol.% d'oxygène d'après des analyses thermogravimétriques. La température de réaction monotectique a été mesurée à 816°C. Pour des compositions en oxygène excédant 60 mol.%, l'oxygène sous forme gazeuse est en équilibre successivement avec les deux formes α puis δ de Bi₂O₃ puis avec le liquide. De plus, la solubilité de l'oxygène dans le bismuth liquide a été mesurée par Griffith et Mallett⁸ sa valeur limite à 750°C étant égale à 0,20 at.% d'oxygène. La température de fusion de δ -Bi₂O₃, déterminée par ATD et DSC, est égale à 825°C \pm 3°C⁹. Les structures cristallographiques des deux composés α -Bi₂O₃ et δ -Bi₂O₃ sont données dans le tableau VI-3.

Tableau VI-3 : Structures cristallographiques des phases du système Bi-O

Phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Prototypé
(Bi)	hR2	$R\bar{3}m$	α -As
α -Bi ₂ O ₃	mP20	P2 ₁ /c	Bi ₂ O ₃
δ -Bi ₂ O ₃	cF36	$Fm\bar{3}m$	Bi ₂ O ₃

Pour notre étude, nous utiliserons la banque de données de la description publiée par Risold *et al*¹⁰ qui prend en compte un grand nombre de données expérimentales, tant diagrammatiques, que thermodynamiques. Toutes les phases solides sont considérées comme stœchiométriques et sont décrites par le modèle des sous réseaux. La phase liquide est traitée par le modèle du liquide ionique⁴ selon la formule (Bi³⁺)_P(O²⁻, Va³⁻, O)_Q. La phase gazeuse est décrite comme un mélange idéal. La figure VI-3 représente le diagramme d'équilibres de phases Bi-O calculé à partir des paramètres optimisés par Risold *et al*.¹⁰

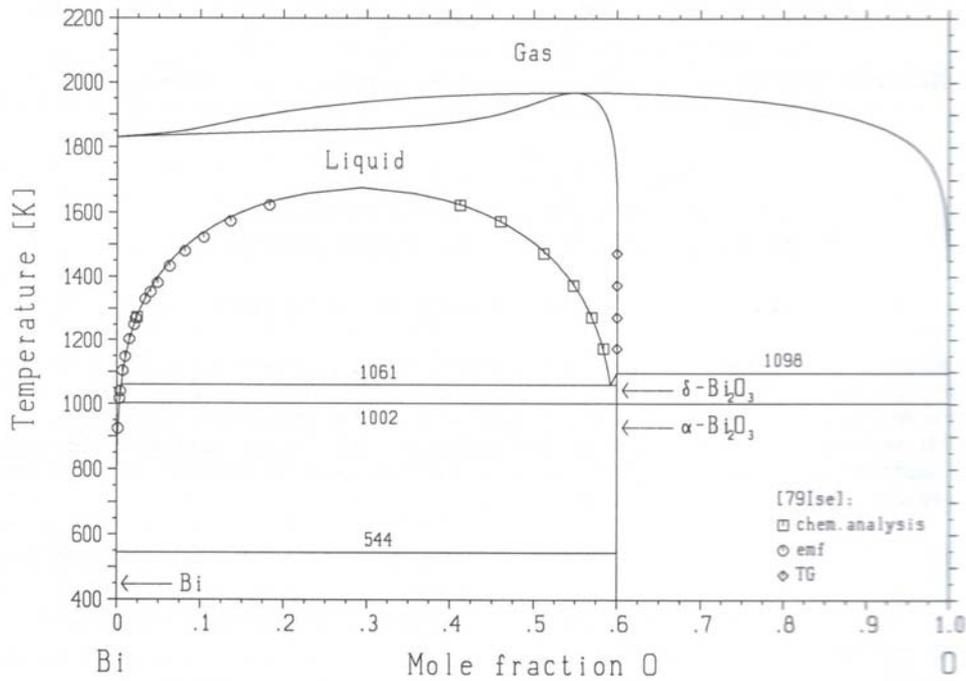


Figure VI-3 : Diagramme d'équilibres de Phases Bi-O calculé par Risold *et al.*¹⁰

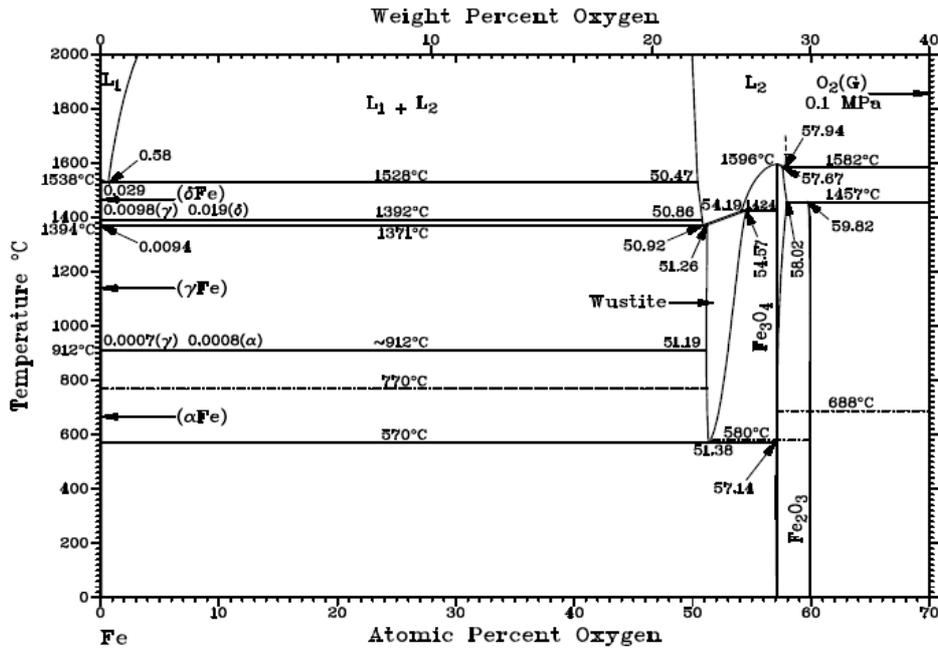
Les températures et les phases intervenant dans les équilibres invariants sont répertoriées dans le tableau VI-4.

Tableau VI-4 : Equilibres invariants dans le système Bi-O d'après Risold *et al.*¹⁰

Réaction	Compositions des phases respectives (mol.% O)			Température (°C)
$L_2 \leftrightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	60		60	825
$L_2 \leftrightarrow L_1 + \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	59	1,8	60	788
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow L_1 + \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	60	1	60	729
$L_1 \leftrightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + (\text{Bi})$	0,3	60	0	271

I.3. Le système Fe-O

Une vaste revue critique des données expérimentales disponibles menée par Wriedt¹¹ a permis d'établir le diagramme d'équilibres de phases communément accepté représenté dans la figure VI-4. Ce diagramme présente une démixtion de la phase liquide. Il contient également trois composés intermédiaires, un stœchiométrique (Fe_2O_3) et deux non-stœchiométriques (Wüstite et Fe_3O_4).


 Figure VI-4 : Diagramme d'équilibres de phases Fe-O expérimental d'après¹²

Les structures cristallographiques des phases intermédiaires sont données dans le tableau VI-5.

Tableau VI-5 : Structures cristallines des phases du système Fe-O

Phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Prototype
(δ -Fe)	$cI2$	$Im\bar{3}m$	W
(γ -Fe)	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	Cu
(α -Fe)	$cI2$	$Im\bar{3}m$	W
Wüstite	$cF8$	$Fm\bar{3}m$	NaCl
(Fe_3O_4)	$cF56$	$Fd\bar{3}mO2$	Fe_3O_4
Fe_2O_3	$hR30$	$R\bar{3}ch$	Al_2O_3

Pour notre étude, nous utiliserons la banque de données de la description publiée par Selleby et Sundman¹³ qui prend en compte un grand nombre de données expérimentales, tant diagrammatiques, que thermodynamiques^{11,14,15,16,17}.

Toutes les phases solides sont décrites par le modèle des sous réseaux. La phase liquide est traitée par le modèle du liquide ionique⁴ selon la formule $(Fe^{2+})_P(O^{2-}, Va^Q, FeO_{1,5})_Q$. La phase gazeuse est décrite comme un mélange idéal. La figure V-5 représente le diagramme d'équilibres de phases Fe-O calculé à partir des paramètres optimisés par Selleby et Sundman¹³.

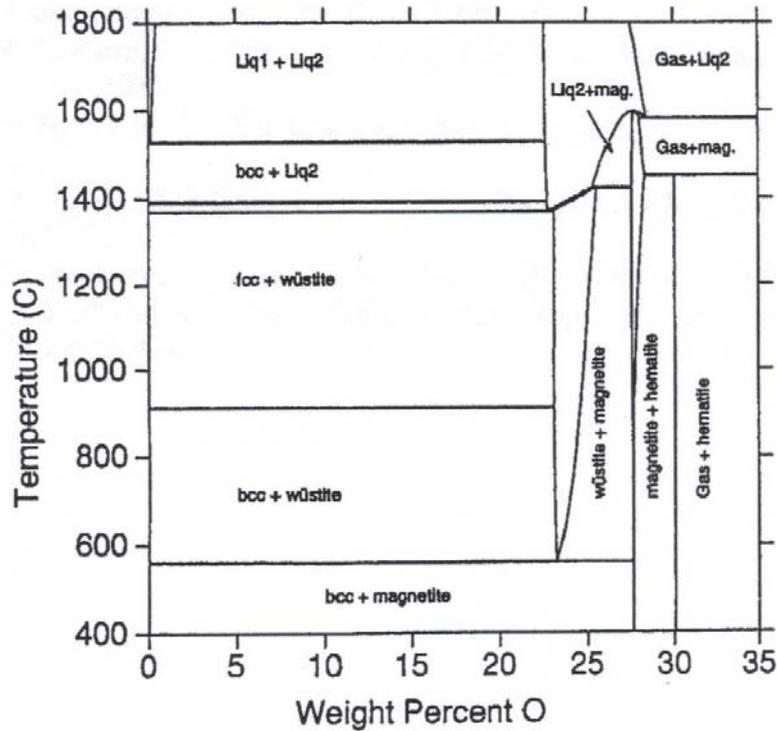


Figure VI-5 : Diagramme d'équilibres de phases Fe-O calculé d'après Selleby et Sundman¹³

Les températures et les phases intervenant dans les équilibres invariants sont répertoriées dans le tableau VI-6.

Tableau VI-6 : Equilibres invariants dans le système Fe-O sous une pression d'une atmosphère d'après Selleby et Sundman¹³

Réaction	Compositions des phases respectives (mol.% O)			Température (°C)
$L_1 \leftrightarrow (\delta\text{-Fe})$	0	0		1538
$(\delta\text{-Fe}) \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe})$	0	0		1394
$(\gamma\text{-Fe}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})$	0	0		912
$(\gamma\text{-Fe}) + \text{Wustite} \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe})$	7×10^{-4}	51,2	8×10^{-4}	912
$(\delta\text{-Fe}) \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + L_2$	$1,9 \times 10^{-2}$	$9,8 \times 10^{-3}$	50,9	1392
$L_1 \leftrightarrow (\delta\text{-Fe}) + L_2$	0,49	$2,8 \times 10^{-2}$	50,5	1529
$L \leftrightarrow L_1 + L_2$	47	47	47	2830
$L_2 \leftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Wustite}$	50,9	$9,4 \cdot 10^{-3}$	51,3	1371
$\text{Wustite} \leftrightarrow (\alpha\text{-Fe}) + \text{Fe}_3\text{O}_4$	51,4	?	57,1	570
$L_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Wustite}$	54,2	57,1	54,6	1424
$L_2 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	57,1		57,1	1596
$L_2 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g})$	57,9	57,7	100	1582
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	58	100	59,9	1457

II. Descriptions des systèmes ternaires

En préambule à ce paragraphe, il est important de rappeler qu'en conditions normales de fonctionnement du réacteur ADS, la cible de spallation devrait être située dans un environnement dont la température devrait être bornée entre 300°C et 600°C. De plus, la pression partielle d'oxygène P_{O_2} à l'intérieur devrait s'établir entre 10^{-6} et 10^{-8} atm. Considérant ces données dans le diagramme d'Ellingham, il est intéressant de remarquer que les formes oxydées les plus stables des métaux Pb, Bi et Fe présents dans ce système sont respectivement PbO, Bi₂O₃ et Fe₂O₃. Ce résultat s'applique également pour des pressions partielles d'oxygène supérieures, notamment pour $P_{O_2} = 0,21$ atm. Ainsi, la caractérisation des systèmes ternaires Pb-Fe-O, Bi-Fe-O et Pb-Bi-O et du système quaternaire Pb-Bi-Fe-O revient dans notre cas à l'étude de leurs coupes isoplèthes pseudo-binaires Bi₂O₃-PbO, PbO-Fe₂O₃, et Bi₂O₃-Fe₂O₃, et ternaire PbO-Bi₂O₃-Fe₂O₃ à la pression atmosphérique.

II.1. Le système Bi₂O₃-PbO

Les quantités d'oxygène dissoutes dans la cible de spallation Pb-Bi ne sont pas négligeables. La caractérisation de cette coupe pseudo-binaire permet d'identifier les produits d'interaction entre la cible et l'oxygène. Les résultats issus de cette description pourront nous permettre de prédire si des produits de corrosion se forment entre ces éléments dans la gamme de température 300°C – 600°C et déduire l'impact de l'oxygène sur la cible de spallations.

II.1.1 *Revue Bibliographique*

II.1.1.1 **Données diagrammatiques**

Le diagramme d'équilibres de phases du système Bi₂O₃-PbO a été établi par Belladen¹⁸ en 1922 qui a mis en évidence les composés définis suivants : Bi₈PbO₁₃(4:1), Bi₆Pb₂O₁₁(3:2) et Bi₂Pb₂O₅(1:2). En 1969, Boivin *et al.*¹⁹, ont révélé l'existence d'une solution solide étendue entre Bi₂PbO₄(1:1) et Bi₆Pb₇O₁₆(3:7) à 625°C par des recuits isothermes suivis de la diffraction des rayons X. Plus tard en 1974, en couplant des ATD, des recuits isothermes

(entre 500°C et 750°C) et la diffraction des rayons X, Boivin *et al.*²⁰ ont confirmé l'existence des phases $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2)$, $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}(3:7)$ et la solution solide étendue notée β_{ss} . De plus, ils ont identifiés trois nouveaux composés : $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$, $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$, et $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$. D'autres investigations ont été réalisées par Biefeld et White²¹ en 1980. En utilisant la DRX et l'ATD, ils ont confirmé l'existence de quatre composés définis $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2)$, $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$, $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$ mentionnés par Boivin *et al.*^{19,20} et la solution solide β_{ss} . Cependant, ils n'ont pas identifié la présence de la phase $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}(3:7)$. Les différents équilibres invariants existant entre toutes les phases sont rassemblés dans le tableau VI-7 et le diagramme d'équilibres est présenté figure VI-6.

Tableau VI-7 : Equilibres de phases dans le système Bi_2O_3 -PbO

Réactions	Compositions respectives des phases (mol.% PbO)			Températures (°C)
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0	0	0	727
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{L} \leftrightarrow \beta_{\text{ss}}$	≈ 19	≈ 30	26	725
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$	14,29	14,29	14,29	715
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$	12	4,5	14,29	695
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1) + \beta_{\text{ss}}$	18	14,29	31,8	690
$\text{L} \leftrightarrow \text{PbO-M} + \beta_{\text{ss}}$	73	95,0	61,6	635
$\beta_{\text{ss}} \leftrightarrow \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$	55,56	55,56	55,56	605
$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1) + \beta_{\text{ss}} \leftrightarrow \text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2)$	14,29	45,7	40	610
$\beta_{\text{ss}} \leftrightarrow \text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2) + \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$	54	40	55,56	590
$\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2) \leftrightarrow \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1) + \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$	40	14,29	55,56	575
$\beta_{\text{ss}} + \text{PbO-M} \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$	62,1	95,1	75	605
$\beta_{\text{ss}} \leftrightarrow \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5) + \text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$	62,3	55,56	75	583
$\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3) \leftrightarrow \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5) + \text{PbO-M}$	75	55,56	99	580
$\text{PbO-M} \leftrightarrow \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5) + \text{PbO-L}$	95,8	55,56	95,8	489

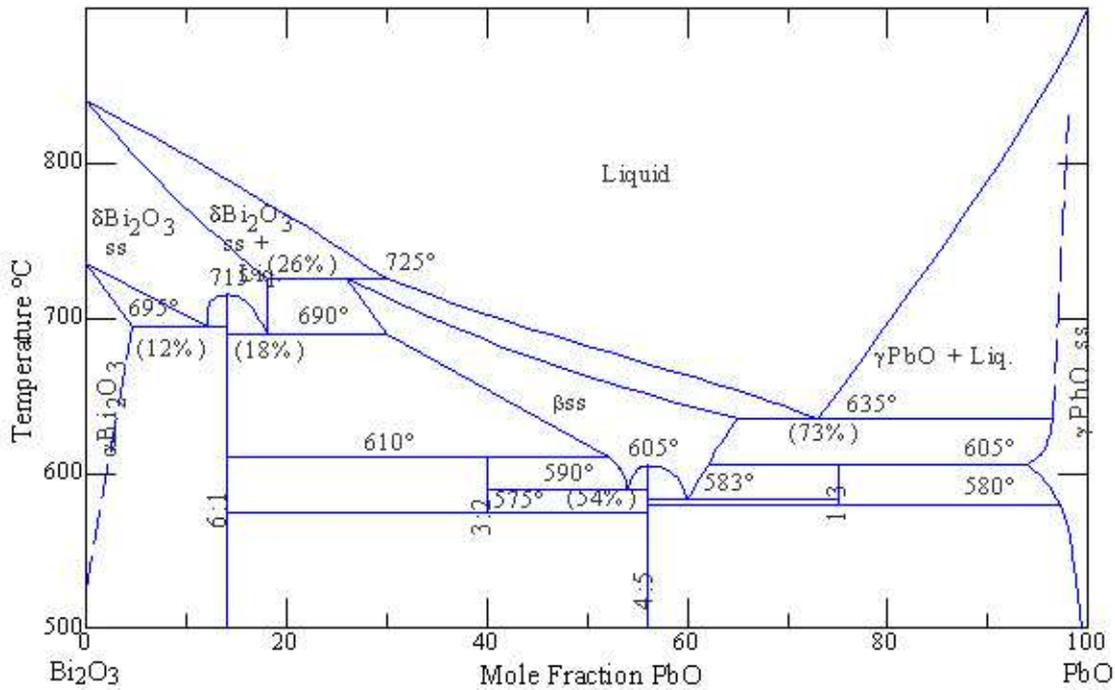


Figure VI-6 : Le diagramme d'équilibres de phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ²¹

En 1985, Bordovskii *et al.*²² ont montré l'existence de deux formes polymorphiques de la phase $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ et plus tard, en 1993, contrairement à ces auteurs, Vikhreva *et al.*²³ ont indiqué clairement l'existence d'une phase unique $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ et une nouvelle phase $\text{Bi}_8\text{Pb}_6\text{O}_{18}(4:6)$. Des études plus récentes^{24,25,26} menées sur la stabilité de la phase $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ ont montré qu'il existe quatre polymorphes de la phase $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$, $\beta_2\text{-Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}(\text{s})$ et $\phi\text{-Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}(\text{s})$ à basse température, et $\beta\text{-Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}(\text{s})$ à plus haute température. $\beta_2\text{-Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}(\text{s})$ est une phase métastable avec une structure tétraédrique, et se forme quand $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ est trempé à partir de 610°C dans un milieu exempt d'air ou d'azote alors que la phase $\phi\text{-Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}(\text{s})$ s'obtient par un refroidissement lent^{27,28,29}. Sa structure cristalline a été définie comme triclinique^{24,25,26,30,31}. Ces derniers résultats ont été confirmés par les travaux de Ganesan *et al.*³². Ces derniers ont retrouvé les trois polymorphes de la phase $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$. De plus, ils ont identifiés la présence de l'oxyde Pb_3O_4 dans tous leurs équilibres. Ces différents travaux²²⁻³² illustrent bien la difficulté d'interprétation des résultats expérimentaux quand les échantillons sont traités à basse température (entre 400°C et 520°C) car la cinétique des réactions est lente pour atteindre l'équilibre. Ceci avait été énoncé par Shaaban *et al.*³³ en 1984. Afin d'éviter l'oxydation de PbO en Pb_3O_4 , Biefeld et White²¹ avaient recuit leurs échantillons sous atmosphère inerte (N_2) et ils avaient pu obtenir les

phases recherchées sans la présence de phases parasites (Pb_3O_4 et/ou les polymorphes de $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$).

Récemment, d'autres auteurs ont confirmé ou infirmé ces résultats. Ainsi, en 1997, Zhongbao *et al.*³⁴, après avoir effectué des travaux sur ce système en employant les mêmes techniques expérimentales que²¹⁻³³, ont proposé une nouvelle version du diagramme d'équilibres de phases (figure VI-7).

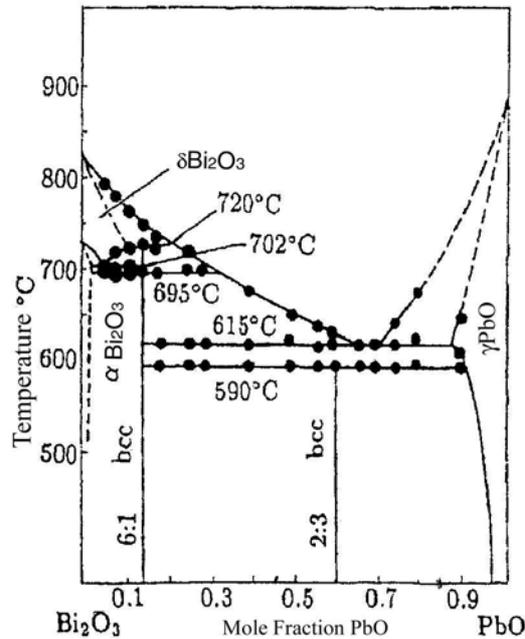


Figure VI-7 : Diagramme d'équilibres de phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ³⁴

Contrairement aux travaux de¹⁸⁻²¹, leurs résultats ont mis en évidence l'existence de seulement deux composés stœchiométriques $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$ et $\text{Bi}_4\text{Pb}_3\text{O}_9(2:3)$. D'après la figure VI-8, il est aisé de voir que le premier oxyde présente une fusion péritectique à 720°C et que la fusion du second est de type péritectoïde à 590°C . En revanche, l'équilibre représenté sur le diagramme à la température de 695°C n'a pas pu être identifié.

A la même période, en 1999, Brăileanu *et al.*³⁵ ont confirmé tous les résultats reportés par Biefeld et White²¹ et contredit ceux obtenus par Zhongbao *et al.*³⁴. Dans cette étude, les phases intermédiaires $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$ et $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ ont été clairement observées mais les autres phases n'ont pas été indiquées avec certitude. Ils ont aussi noté l'oxydation de PbO en Pb_3O_4 quand les mélanges de PbO et Bi_2O_3 sont chauffés entre 480°C et 530°C .

Dans toutes les études citées ci-dessus, les différents auteurs ont utilisé la diffraction des rayons X pour identifier les composés synthétisés. Leurs contributions ont conduit à l'établissement des fiches ASTM compilées dans la base de données JCPDS³⁶. Une consultation attentive de cette base de données a révélé l'existence de sept clichés différents de diffraction hors solutions solides terminales. Ces diffractogrammes correspondent à la solution solide β_{ss} et les composés définis suivants : $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2)$, $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$, $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}(3:7)$, $\text{Bi}_4\text{Pb}_3\text{O}_9(2:3)$ et $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$. Les clichés des quatre premiers composés intermédiaires et celui du composé $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$ ont été clairement identifiés dans les tables JCPDS³⁶. Les données structurales connues pour certains de ces composés sont rassemblées dans le tableau VI-8. Mais une comparaison des diffractogrammes de rayons X de $\text{Bi}_4\text{Pb}_3\text{O}_9(2:3)$ ³⁴ et de β_{ss} ²¹, montre des similitudes (tableau V-9). En effet, ces deux phases sont caractérisées par la même structure cristalline cubique centrée. La structure cristallographique du composé $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$ est cubique centrée^{37,38,39}.

Tableau VI-8 : Structures cristallographiques connues des phases du système PbO-Bi₂O₃

Phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Prototype
$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$	cI66	<i>I</i> 23	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
$\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$	tP6	P4/nmm	$\text{Pb}_4(\text{Pb}_{0,54}\text{Bi}_{0,45})_4\text{Bi}_8\text{O}_{21}$
$\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$	tP16	P4 ₂ /nnm	$\text{Li}_3\text{Ag}_2\text{Si}_3$

Tableau VI-9 : a) comparaison des valeurs de d_{hkl} observées et calculées de la solution solide β_{ss} ²¹
b) Données de la diffraction des rayons X de $\text{Bi}_4\text{Pb}_3\text{O}_9(2:3)$ à température ambiante³⁴

a)				b)		
$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	$d_{\text{cal}}/\text{Å}$	I/I ₀	hkl	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	I/I ₀	hkl
3,121	3,122	100	110	3,058	100	110
2,209	2,208	48	200	2,172	8	200
1,812	1,802	30	211	1,774	32	211
1,567	1,561	7	220	1,538	15	220
1,397	1,396	5	310	1,376	11	310
1,267	1,275	11	222	1,256	3	222
1,104	1,104	5	400	1,088	1	400

Devant la diversité et l'incohérence des différentes informations diagrammatiques (diagramme d'équilibres de phases, températures des réactions invariantes et leur nature, compositions de l'eutectique, stoechiométrie des composés stables et domaine

d'homogénéité), issues de la littérature, des investigations expérimentales s'avèrent nécessaires pour trancher entre ces propositions.

II.1.1.2 Données thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques disponibles relatives à ce système ne sont pas nombreuses. Des mesures de forces électromotrices (f.é.m) dans le liquide ont été rapportées à 900°C par Lumsden⁴⁰ pour des concentrations molaires en PbO comprises entre 15 et 90%. Leurs résultats obtenus par Codron *et al.*⁴¹ dans le même domaine de composition et à 911°C sont en désaccord avec ceux de Lumsden. D'autres déterminations des activités de PbO et Bi₂O₃ ont été aussi effectuées par des mesures de f.é.m à 900°C^{42,43,44} et 950°C⁴⁴. Il existe une certaine incohérence entre ces derniers résultats et ceux cités précédemment. En effet, si tous ces auteurs ont mesuré une déviation globalement négative de l'activité en PbO par rapport aux lois de Raoult et de Henry, soit un comportement attractif, les valeurs elles-mêmes sont sensiblement différentes notamment dans les faibles concentrations en PbO et la courbure dans la zone riche en PbO obtenue par Codron *et al.*⁴¹ ne se retrouve pas chez les autres auteurs (figure VI-8).

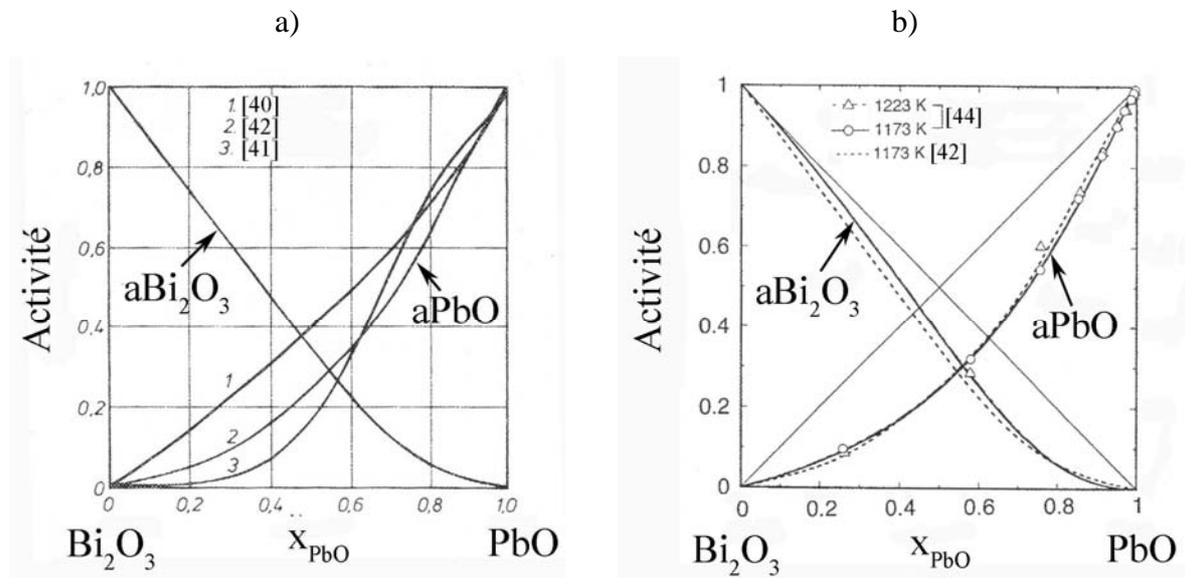


Figure VI-8 : Activités de PbO et Bi₂O₃ d'après a) Mehrotra⁴² et b) Itoh⁴⁴

Par ailleurs, Mehrotra *et al.*⁴² ont aussi déterminé l'enthalpie libre intégrale de mélange de la phase liquide à 900°C. La valeur minimum de ΔG , située à 55 mol.% de PbO, est estimée à -

12 kJ.mol⁻¹. Plus récemment, les capacités calorifiques⁴⁵ et les enthalpies libres standard de formation³² de Bi₁₂PbO₁₉(6:1) et ϕ -Bi₈Pb₅O₁₇(4:5) ont été mesurées respectivement par calorimétrie et par forces électromotrices dans un électrolyte solide (CaO stabilisé par ZrO₂). Leurs expressions analytiques et leurs domaines de validité en température sont donnés par les équations suivantes :

$$C_p(\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}) = 791,68 + 112,18 \times 10^{-3} T - 13,58 \times 10^6 T^{-2} \quad (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \quad (280 < T(\text{K}) < 820)$$

$$C_p(\phi - \text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}) = 700,02 + 161,58 \times 10^{-3} T - 12,85 \times 10^6 T^{-2} \quad (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \quad (280 < T(\text{K}) < 660)$$

$$\Delta_f^0 G_m(\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}) = -3743,4 + 1,8784 T(\text{K}) \pm 4,4 \text{ kJ} \quad (784 < T(\text{K}) < 849)$$

$$\Delta_f^0 G_m(\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}) = -3463,8 + 1,7056 T(\text{K}) \pm 2,9 \text{ kJ} \quad (668 < T(\text{K}) < 837)$$

II.1.2 Données expérimentales obtenues dans le système PbO-Bi₂O₃

II.1.2.1 Matières premières et protocole opératoire

Les mélanges de poudre d'oxydes PbO et Bi₂O₃, provenant de la société Chempur, et de pureté respective (99,999% et 99,99% en masse), sont mis sous formes de pastilles de diamètre 5 mm.

Une partie de ces pastilles est destinée à subir des analyses thermiques différentielles. Elles sont introduites dans des creusets en alumine puis placées dans le calorimètre. L'ensemble est ensuite chauffé à l'air de la température ambiante jusqu'à 630°C avec une vitesse de montée ou de descente en température variant entre 3 et 5°C/mn. Dans l'objectif de vérifier la reproductibilité de ces analyses, deux ou plusieurs montées et descentes en température sont réalisées sur un même échantillon. L'autre partie des pastilles sert à effectuer des maintiens isothermes en amont et en aval des pics relevés sur les thermogrammes. Ces pastilles sont posées sur des feuilles en or et ensuite placées dans des barquettes en alumine aspergées de BN (nitrure de bore) afin d'éviter toutes réactions parasites. Les recuits sont réalisés dans des fours sous air. Les températures varient de 300 à 900°C et les durées de maintien s'échelonnent de 2 heures à 1 mois suivant la température. A la fin de ces traitements, les échantillons sont retirés du four puis trempés (air ou eau selon le cas). Ils sont ensuite analysés par MEB, DRX et microsonde électronique.

Le début de ce travail expérimental est axé sur la recherche de l'existence de la solution solide β_{ss} présente dans la version du diagramme d'équilibres proposée par Biefeld et White²¹. Cette

première démarche doit permettre de valider cette version ou celle proposée par Zhongbao *et al.*³⁴. Ensuite, nous nous intéresserons à la partie centrale du diagramme, *i.e.* correspondant à l'intervalle de température $540^{\circ}\text{C} < T < 650^{\circ}\text{C}$, afin de préciser la stoechiométrie des composés formés. Au final, la partie basse température sera explorée.

II.1.2.2 Résultats et discussions

a) *La solution solide β_{ss}* :

Un échantillon, contenant 45 mol.% de PbO, est recuit à 640°C sous air et durant 72 heures. Après recuit, l'échantillon sorti du four est solide et l'analyse DRX révèle un cliché similaire de celui de Biefeld et White²¹ caractéristique de la phase β_{ss} (Figure VI-9).

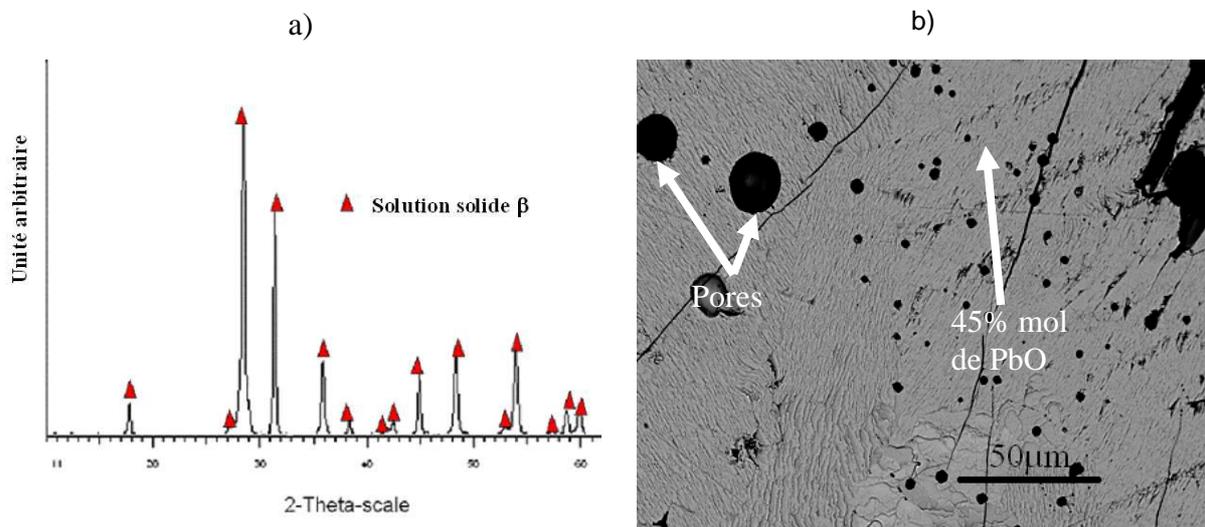


Figure VI-9 : Echantillon contenant 45 mol.% de PbO recuit à 640°C durant 72 h

a) Cliché de DRX et b) Section métallographique

Les analyses compositionnelles et métallographiques révèlent que l'échantillon recuit est monophasé et de composition 44,95 mol.% de PbO. Ces résultats confirment bien la version du diagramme proposée par Biefeld et White²¹, et contredit sans ambiguïté la version simplifiée de Zhongbao *et al.*³⁴.

b) Les invariants et phases en équilibre :

$540 < T < 630^{\circ}\text{C}$: Les résultats des ATD (figure VI-10) couplés à ceux des maintiens isothermes suivis des analyses DRX, MEB et microsonde électronique (tableau VI-10), montrent clairement l'existence de cinq invariants.

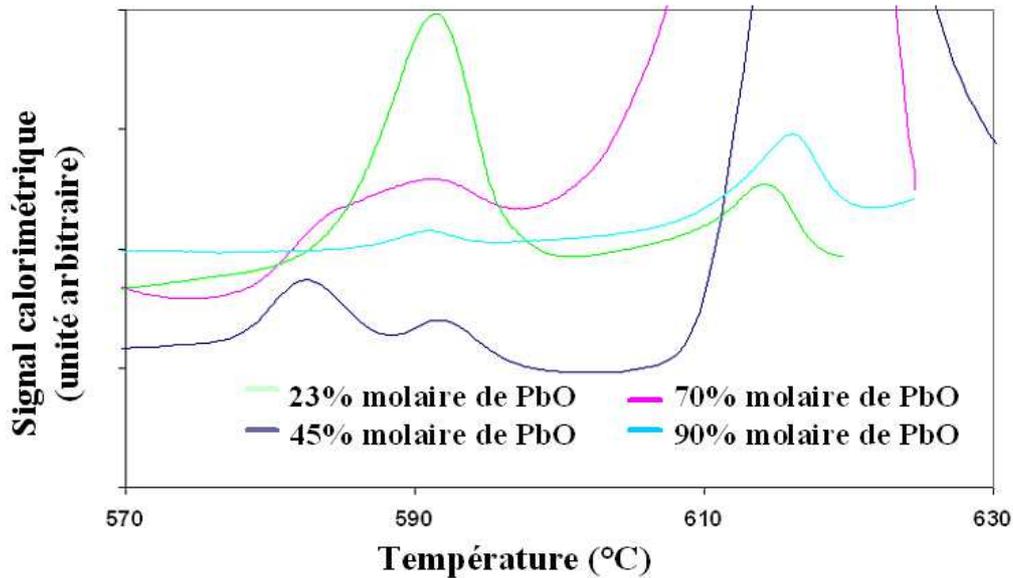


Figure VI-10 : Courbes ATD pour différentes compositions

Tableau VI-10 : Identification par DRX et par microsonde électronique (série de 20 mesures) sur des échantillons traités entre 540°C et 650°C ; ATD_x : correspond au comportement d'un alliage contenant x mol.% de PbO observable sur la figure VI-10

Compositions des échantillons (mol.% de PbO)	ATD_x	Température de recuit ($^{\circ}\text{C}$)	Phases observées	Compositions respectives des phases observées (mol % de PbO)	
30	ATD_{23}	595	$\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2) + \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$	40,12	13,9
30		540	$\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5) + \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$	55,00	13,9
45	ATD_{45}	595	$\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2) + \beta_{\text{ss}}$	40,08	53,27
45		640	β_{ss}	47,24	
50		640	β_{ss}	49,37	
50		540	$\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5) + \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$	55,02	14,2
50		595	$\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2) + \beta_{\text{ss}}$	41,90	53,82
55	$\text{ATD}_{45} - \text{ATD}_{70}$	640	β_{ss}	53,98	
80	ATD_{70}	540	$\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5) + \text{PbO-M}$	55,58	96,49
80		590	$\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3) + \text{PbO-M}$	74,66	93,19

La température la plus basse à laquelle apparaît un effet thermique est $578 \pm 5^\circ\text{C}$. Le pic détecté après identification, correspond à l'eutectoïde de décomposition de la phase $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2) : \text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2) \leftrightarrow \text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(6:1) + \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$. La fusion péritectoïde de ce composé $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2)$ se produit à 605°C . Les deux équilibres eutectoïdes associés à la disparition de la phase β_{ss} impliquant le composé $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ sont mesurés respectivement à 588°C et 584°C . Concernant le composé $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$, la température de fusion péritectoïde est proche de 595°C ; sa décomposition eutectoïde est détectée aux environs de 580°C . Une synthèse de ces résultats est reportée au tableau VI-11.

Tableau VI-11 : Invariants expérimentaux et températures ($^\circ\text{C}$) d'équilibre entre phases obtenus par ATD

Compositions des échantillons (mol.% de PbO)	Températures des équilibres invariants ($^\circ\text{C}$)					
	$(3:2) \leftrightarrow (6:1) + (4:5)$	$\beta_{\text{ss}} \leftrightarrow (3:2) + (4:5)$	$(6:1) + \beta_{\text{ss}} \leftrightarrow (3:2)$	$\text{PbO-M} + \beta_{\text{ss}} \leftrightarrow (1:3)$	$(1:3) \leftrightarrow (4:5) + \text{PbO-M}$	$\text{L} \leftrightarrow \beta_{\text{ss}} + \text{PbO-M}$
23, 30	578		605			
45	580	590	608			
55	570	592			584	
70				595	583	625
80				598	580	625
90				599	579	622

La solubilité maximale de Bi_2O_3 dans PbO-M est atteinte à 590°C et équivaut à 7 % en mole de PbO.

Température ambiante $< T < 540^\circ\text{C}$: L'exploration de la partie basse température de ce diagramme de phases est menée en sachant qu'aucune donnée n'existe dans la littérature à l'exception de l'oxydation de PbO en Pb_3O_4 entre 480°C et 500°C . Les analyses calorimétriques, obtenues dans ce domaine de températures ne révèlent aucune transition de phases. Ce résultat est peut être lié à la cinétique lente de ces réactions à basse température. Pour ces raisons, des analyses isothermes sont privilégiées. Ainsi, plusieurs températures de recuit et compositions sont ciblées. Les objectifs visés doivent permettre de préciser l'intervalle de stabilité en température des composés $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(6:1)$ et $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$. A cet effet, pour atteindre l'équilibre à ces faibles températures, les échantillons séjournent durant un mois dans un four sous air. Après ces recuits, les échantillons sont refroidis à la température ambiante et sous air, puis analysés par MEB, DRX et microsonde électronique.

Les résultats d'analyses compositionnelles et radiocristallographiques sont listés dans le tableau VI-12.

Tableau VI-12 : Phases en équilibre observées par MEB, microsonde et DRX entre 250°C et 540°C

Compositions des échantillons (mol.% de PbO)	Températures de recuits (°C)	Phases observées	Compositions respectives des phases (mol.% de PbO)	
8, 23, 70, 80	250	PbO-L + α -Bi ₂ O ₃	100	0
8	300	α -Bi ₂ O ₃ + Bi ₆ Pb ₂ O ₁₁ (6:1)	0,4	13,97
8	500	α -Bi ₂ O ₃ + Bi ₆ Pb ₂ O ₁₁ (6:1)	3,3	13,98
23	300	PbO-L + Bi ₆ Pb ₂ O ₁₁ (6:1)	97,5	15,3
23	480	PbO-L + Bi ₆ Pb ₂ O ₁₁ (6:1)	93,98	14,5
23	500	ϕ -Bi ₈ Pb ₅ O ₁₇ (4:5) + Bi ₆ Pb ₂ O ₁₁ (6:1)	53,02	13,4
30	540	ϕ -Bi ₈ Pb ₅ O ₁₇ (4:5) + Bi ₆ Pb ₂ O ₁₁ (6:1)	55,00	13,9
50	540	ϕ -Bi ₈ Pb ₅ O ₁₇ (4:5) + Bi ₆ Pb ₂ O ₁₁ (6:1)	55,02	14,2
70	300	PbO-L + Bi ₆ Pb ₂ O ₁₁ (6:1)	97,83	14,39
80	540	ϕ -Bi ₈ Pb ₅ O ₁₇ (4:5) + PbO-M	55,58	96,49
90	500	ϕ -Bi ₈ Pb ₅ O ₁₇ (4:5) + PbO-M	54,5	96,69
90	300	PbO-L + Bi ₆ Pb ₂ O ₁₁ (6:1)	97,83	14,02

Les échantillons traités à 250°C montrent que les phases pures n'ont pas réagi (figure VI-11).

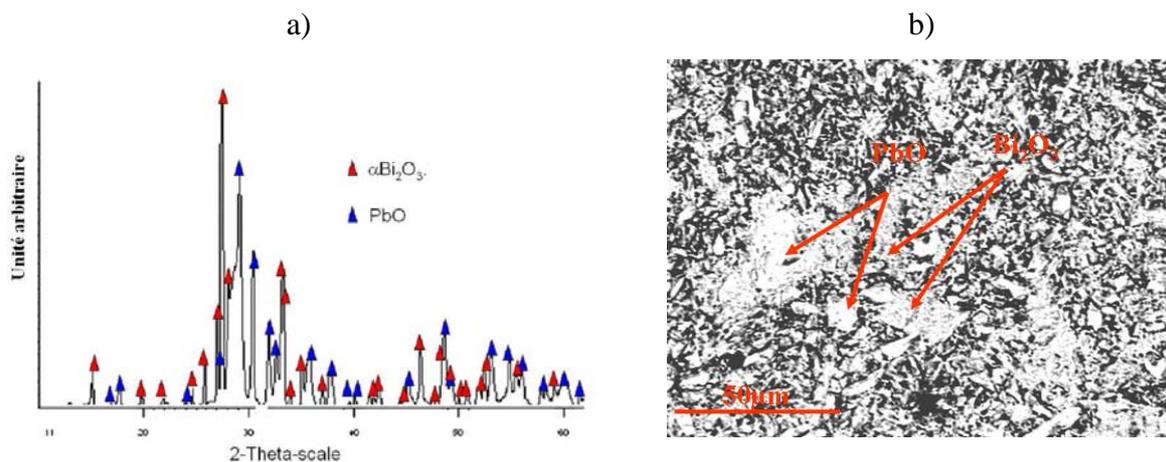


Figure VI-11 : Echantillon (23 mol.% de PbO) recuit à 250°C durant 1 mois à l'air

a) Cliché de DRX et b) Section métallographique

Entre 300°C et 480°C, les recuits des échantillons conduisent à un équilibre entre Bi₆Pb₂O₁₁(6:1) et PbO-L (figure VI-12). L'augmentation progressive de la température des

analyses isothermes (480°C à 500°C) s'accompagne de l'apparition d'un nouvel équilibre qui implique les phases $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(6:1)$, $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ et PbO-M (figures VI-12, VI-13 et VI-14). Tous les résultats obtenus dans cette partie de basses températures du diagramme d'équilibres, montrent que les eutectoïdes de décomposition de $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ ($\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5) \leftrightarrow \text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(6:1) + \text{PbO-M}$) et $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(6:1)$ ($\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(6:1) \leftrightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO-M}$) se positionneraient a priori à 490°C et 290°C \pm 10°C, respectivement.

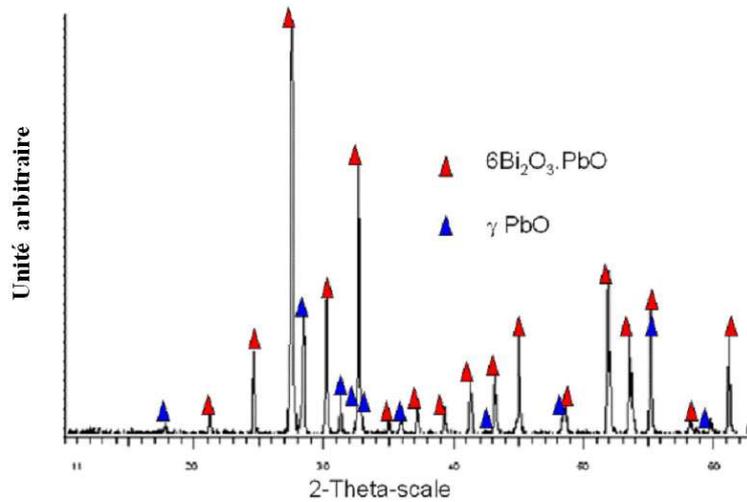


Figure VI-12 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un mélange $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ (23 mol.% de PbO) recuits entre 300 et 480°C à l'air durant 1 mois

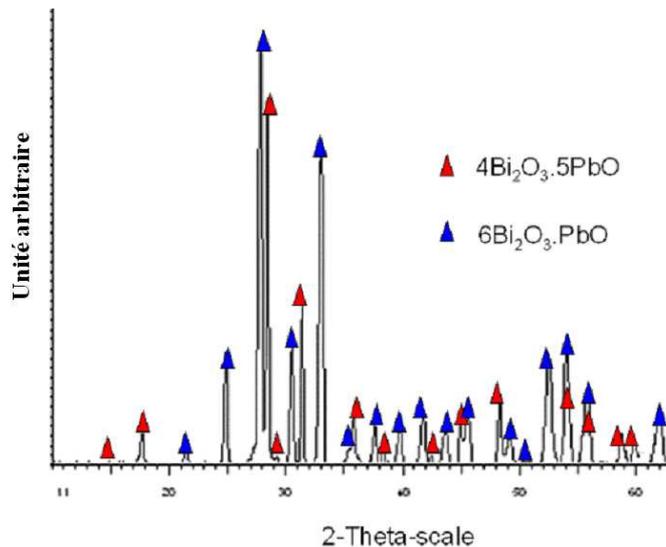


Figure VI-13 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un mélange $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ (45 mol.% de PbO) recuit à 500°C à l'air durant 1 mois

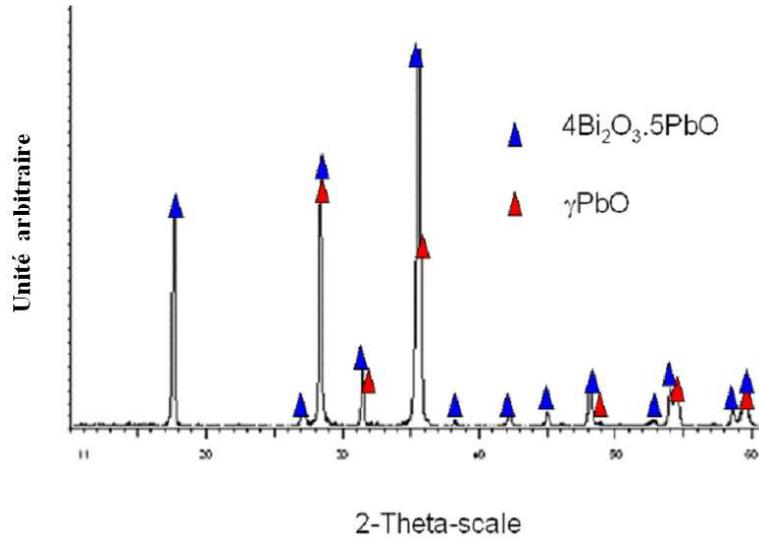


Figure VI-14 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un mélange $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ (90 mol.% de PbO) recuit à 500°C à l'air durant 1 mois

Cependant, les recuits de "formation" ne permettent pas de conclure définitivement en confirmant ces résultats, notamment à propos du composé $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ (6:1). Aussi, en admettant que la cinétique de réaction est très lente à basse température, nous considérerons dans la suite de cette étude que ces deux oxydes sont stables à la température ambiante.

II.1.3 Résultats de la modélisation

II.1.3.1 Les modèles

a) Energie de Gibbs pour les composants purs :

Au regard du diagramme d'équilibres de phases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, les éléments purs Pb, Bi et O ne sont pas explicitement apparents. Cependant les fonctions thermodynamiques de chacun de ces corps purs sont toutefois nécessaires puisqu'elles sont utilisées notamment lors de la description de la phase liquide métallique par le biais d'un changement d'état de référence. Ainsi, la description des éléments purs aussi bien dans les phases stables que métastables sont issues de la base de données du SGTE établies par Dinstale⁴⁶ et sont reportées en annexe 3.

b) Les phases solides :

Les énergies de Gibbs des oxydes ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, β_{ss} , $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ (6:1), $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ (3:2), $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (4:5), $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ (1:3), PbO-L et PbO-M) ont été décrites par le modèle des sous-réseaux.

- **Les composés stœchiométriques** : Dans le système PbO-Bi₂O₃, les phases intermédiaires suivantes sont considérées comme des composés stœchiométriques : Bi₁₂PbO₁₉(6:1), Bi₆Pb₂O₁₁(3:2), ϕ -Bi₈Pb₅O₁₇(4:5), Bi₂Pb₃O₆(1:3). Leur énergie de Gibbs molaire est exprimée en fonction de ${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ et ${}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO-L}}$ de la façon suivante :

$${}^0G_{\text{m}}^{\text{Bi}_x\text{Pb}_z\text{O}_{\frac{3x+z}{2}}} = \frac{x}{2} {}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} + z {}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO-L}} + A \text{Bi}_x\text{Pb}_z\text{O}_{\frac{3x+z}{2}} + B \text{Bi}_x\text{Pb}_z\text{O}_{\frac{3x+z}{2}} T$$

- **La phase δ -Bi₂O₃** : Afin d'assurer la compatibilité avec d'autres systèmes Bi-M-O modélisés dans la littérature, *i.e* Bi-Sr-O⁴⁷ et Bi-Ca-O⁴⁸, le modèle ayant servi à la description de cette phase a été conservée. Il est basé sur la structure fluorine dans laquelle les cations Pb²⁺ sont remplacés aléatoirement par les cations Bi³⁺ et des sites vacants supplémentaires sont créés dans le réseau anionique d'oxygène pour compenser la valence des cations. Ce modèle est représenté par la formule suivante (Bi⁺³,Pb⁺²)₂(O⁻²,Va)₄. L'énergie de Gibbs de la phase δ -Bi₂O₃ est donnée par :

$$\begin{aligned} G_{\text{m}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = & y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{O}^{-2}} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + y_{\text{Pb}^{+2}} y_{\text{O}^{-2}} {}^0G_{\text{Pb}^{+2}:\text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{Va}} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + y_{\text{Pb}^{+2}} y_{\text{Va}} {}^0G_{\text{Pb}^{+2}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} \\ & + 2RT(y_{\text{Bi}^{+3}} \ln y_{\text{Bi}^{+3}} + y_{\text{Pb}^{+2}} \ln y_{\text{Pb}^{+2}}) + 4RT(y_{\text{O}^{-2}} \ln y_{\text{O}^{-2}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + {}^{\text{Ex}}G_{\text{m}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

Les énergies de Gibbs des deux phases terminales δ -Bi₂O₃ et Pb₂O₂ sont données par :

$${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = \frac{3}{4} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + \frac{1}{4} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + 4RT\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}\right)$$

et

$$\begin{aligned} G_{\text{Pb}_2\text{O}_2}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = & \frac{1}{2} {}^0G_{\text{Pb}^{+2}:\text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + \frac{1}{2} {}^0G_{\text{Pb}^{+2}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + 4RT\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right) \\ = & 2 {}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO-L}} + A^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + B^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} T \end{aligned}$$

Les paramètres thermodynamiques ${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ et ${}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO-L}}$ sont obtenus à partir des optimisations des systèmes Pb-O² et Bi-O¹⁰, respectivement. Le terme ${}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ est choisi comme référence et sa valeur est :

$${}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = {}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} - \frac{3}{2} {}^0G_{\text{O}_2}^{\text{Gas}} - 4RT\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}\right)$$

Les autres termes sont :

$${}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = {}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + \frac{1}{2} {}^0G_{\text{O}_2}^{\text{Gas}} - 4RT\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}\right)$$

$${}^0G_{\text{Pb}^{+2}:\text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = 2 {}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO-L}} + {}^0G_{\text{O}_2}^{\text{Gas}} + 4RT \ln 2 + A^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + B^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} T$$

$${}^0G_{\text{Pb}^{+2}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = 2 {}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO-L}} - {}^0G_{\text{O}_2}^{\text{Gas}} + 4RT \ln 2 + A^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + B^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} T$$

Le terme d'excès est :

$${}^{Ex}G_m^{\delta-Bi_2O_3} = y_{Bi^{+3}} y_{O^{-2}} y_{Va} L_{Bi^{+3},O^{-2},Va}^{0,\delta-Bi_2O_3} + y_{Pb^{+2}} y_{O^{-2}} y_{Va} L_{Pb^{+2},O^{-2},Va}^{0,\delta-Bi_2O_3} + y_{Bi^{+3}} y_{Pb^{+2}} y_{O^{-2}} L_{Bi^{+3},Pb^{+2},O^{-2}}^{0,\delta-Bi_2O_3} + y_{Bi^{+3}} y_{Pb^{+2}} y_{Va} L_{Bi^{+3},Pb^{+2},Va}^{0,\delta-Bi_2O_3}$$

– **La phase α -Bi₂O₃** : Dans la structure monoclinique de la phase α -Bi₂O₃, les atomes de bismuth et d'oxygène occupent respectivement deux et trois sites cristallographiques. La distribution des cations Pb²⁺ sur les sites occupés par les cations Bi³⁺ n'est pas connue et il est possible que seul un des sites de Bi³⁺ puisse être substitué par Pb²⁺. Dans le même raisonnement, les sites vacants créés pour compenser la valence de ces cations peuvent aussi occuper tous les sites possibles de l'oxygène. Au regard du manque d'informations, nous avons choisi de décrire la phase α -Bi₂O₃ en utilisant le même modèle que celui qui a permis la description de δ -Bi₂O₃. L'énergie molaire de Gibbs de α -Bi₂O₃ est donnée par :

$$G_m^{\alpha-Bi_2O_3} = y_{Bi^{+3}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Bi^{+3},O^{-2}}^{\alpha-Bi_2O_3} + y_{Pb^{+2}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Pb^{+2},O^{-2}}^{\alpha-Bi_2O_3} + y_{Bi^{+3}} y_{Va} {}^0G_{Bi^{+3},Va}^{\alpha-Bi_2O_3} + y_{Pb^{+2}} y_{Va} {}^0G_{Pb^{+2},Va}^{\alpha-Bi_2O_3} \\ + 2RT(y_{Bi^{+3}} \ln y_{Bi^{+3}} + y_{Pb^{+2}} \ln y_{Pb^{+2}}) + 4RT(y_{O^{-2}} \ln y_{O^{-2}} + y_{Va} \ln y_{Va}) + {}^{Ex}G_m^{\alpha-Bi_2O_3}$$

Tous les paramètres thermodynamiques sont presque similaires à ceux de la phase δ -Bi₂O₃ à l'exception des termes $G_{Bi^{+3},O^{-2}}^{\alpha-Bi_2O_3}$ et $G_{Bi^{+3},Va}^{\alpha-Bi_2O_3}$ qui ont pour référence $G_{Bi_2O_3}^{\alpha-Bi_2O_3}$.

– **La phase β_{SS}** : La phase β_{SS} a une structure cubique centrée plus précisément une structure anti- α -AgI⁴⁹. Les informations tirées de Biefeld et White²¹ et la base de données de Pearson⁵⁰ ne sont pas suffisantes pour préciser l'occupation des sites cristallographiques. Néanmoins, une phase avec une structure anti- α -AgI existe dans le système Bi-Ca-O⁴⁸. Les auteurs de l'optimisation thermodynamique de ce système ont proposé de décrire la phase anti- α -AgI sous la forme suivante (Bi³⁺,Pb²⁺)₂(O⁻²,Va)₃. L'énergie de Gibbs de la phase β_{SS} est donc donnée par :

$$G_m^\beta = y_{Bi^{+3}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Bi^{+3},O^{-2}}^\beta + y_{Pb^{+2}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Pb^{+2},O^{-2}}^\beta + y_{Bi^{+3}} y_{Va} {}^0G_{Bi^{+3},Va}^\beta + y_{Pb^{+2}} y_{Va} {}^0G_{Pb^{+2},Va}^\beta \\ + 2RT(y_{Bi^{+3}} \ln y_{Bi^{+3}} + y_{Pb^{+2}} \ln y_{Pb^{+2}}) + 3RT(y_{O^{-2}} \ln y_{O^{-2}} + y_{Va} \ln y_{Va}) + {}^{Ex}G_m^\beta$$

Les énergies de Gibbs des deux phases terminales δ -Bi₂O₃ et Pb₂O₂ sont données par :

$${}^0G_{Bi^{+3},O^{-2}}^\beta = {}^0G_{Bi^{+3},O^{-2}}^{\alpha-Bi_2O_3} + A^\beta + B^\beta T$$

et

$$G_{Pb_2O_2}^\beta = \frac{2}{3} {}^0G_{Pb^{+2},O^{-2}}^\beta + \frac{1}{3} {}^0G_{Pb^{+2},Va}^\beta + 3RT\left(\frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3}\right) \\ = 2 {}^0G_{PbO}^{PbO-L} + C^\beta + D^\beta T$$

- **Les Phases PbO-L et PbO-M** : Les deux phases (Litharge, tP4, forme basse température, et Massicot oP8, forme haute température) possèdent seulement deux sites cristallographiques,

un pour les atomes de plomb et un pour ceux d'oxygène. Dans l'idée de décrire la solubilité de Bi_2O_3 dans les phases PbO , il semble raisonnable d'envisager que les cations Bi^{3+} substituent de façon aléatoire les cations Pb^{2+} et que ce processus s'accompagne de la création de sites vacants dans le réseau de l'oxygène pour assurer l'électroneutralité. Le modèle est représenté par la formule $(\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2})_1(\text{O}^{-2}, \text{Va})_2$. Les deux phases citées ci-dessus sont ainsi décrites par la même expression à l'exception du terme de référence ${}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO}}$ qui est égal à ${}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO-L}}$ dans le cas de PbO-L et ${}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO-M}}$ dans celui de PbO-M . Cependant, les lettres L et M qui les différencient ne figurent pas dans l'expression de l'énergie suivante :

$$G_m^{\text{PbO}} = y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{O}^{-2}} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbO}} + y_{\text{Pb}^{+2}} y_{\text{O}^{-2}} {}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbO}} + y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{Va}} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{Va}}^{\text{PbO}} + y_{\text{Pb}^{+2}} y_{\text{Va}} {}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{\text{PbO}} \\ + RT(y_{\text{Bi}^{+3}} \ln y_{\text{Bi}^{+3}} + y_{\text{Pb}^{+2}} \ln y_{\text{Pb}^{+2}}) + 2RT(y_{\text{O}^{-2}} \ln y_{\text{O}^{-2}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + {}^{\text{Ex}}G_m^{\text{PbO}}$$

Les énergies de Gibbs des deux phases terminales $\text{BiO}_{1,5}$ et PbO sont données par :

$${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\text{PbO}} = \frac{3}{2} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbO}} + \frac{1}{2} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{Va}}^{\text{PbO}} + 2RT\left(\frac{3}{2} \ln \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right)$$

et

$$G_{\text{PbO}}^{\text{PbO}} = \frac{1}{2} {}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbO}} + \frac{1}{2} {}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{\text{PbO}} + 2RT\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right)$$

${}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{\text{PbO}}$ est choisi comme la référence et a la valeur :

$${}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{\text{PbO}} = {}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO}} - \frac{1}{2} {}^0G_{\text{O}_2}^{\text{Gas}} + 2RT\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right)$$

Les autres termes sont :

$${}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbO}} = \frac{1}{2} {}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} + \frac{1}{4} {}^0G_{\text{O}_2}^{\text{Gas}} - 2RT\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}\right) + A^{\text{PbO}} + B^{\text{PbO}}T$$

$${}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{Va}}^{\text{PbO}} = \frac{1}{2} {}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} - \frac{3}{4} {}^0G_{\text{O}_2}^{\text{Gas}} - 2RT\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}\right) + A^{\text{PbO}} + B^{\text{PbO}}T$$

$${}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbO}} = {}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO}} + \frac{1}{2} {}^0G_{\text{O}_2}^{\text{Gas}} + 2RT\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right)$$

Le terme d'excès ${}^{\text{Ex}}G_m^{\text{PbO}}$ est :

$${}^{\text{Ex}}G_m^{\text{PbO}} = y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{O}^{-2}} y_{\text{Va}} L_{\text{Bi}^{+3}, \text{O}^{-2}, \text{Va}}^{0, \text{PbO}} + y_{\text{Pb}^{+2}} y_{\text{O}^{-2}} y_{\text{Va}} L_{\text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}, \text{Va}}^{0, \text{PbO}} + y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{Pb}^{+2}} y_{\text{O}^{-2}} L_{\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{0, \text{PbO}} + y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{Pb}^{+2}} y_{\text{Va}} L_{\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{0, \text{PbO}}$$

C) La phase liquide :

La phase liquide est décrite par le modèle ionique selon la formule type $(\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2})_P(\text{O}^{-2}, \text{Va}^-)_Q$. Dans le cas de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ $Q = 3y_{\text{Bi}^{+3}} + 2y_{\text{Pb}^{+2}}$ et $P = 2y_{\text{O}^{-2}} + Qy_{\text{V}^-}$. L'énergie molaire de

Gibbs du liquide est donnée par l'expression suivante :

$$G_m^{Ionic} = y_{Bi^{+3}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Bi^{+3};O^{-2}}^{Ionic} + y_{Pb^{+2}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Pb^{+2};O^{-2}}^{Ionic} + Q(y_{Bi^{+3}} y_{Va} {}^0G_{Bi^{+3};Va}^{Ionic} + y_{Pb^{+2}} y_{Va} {}^0G_{Pb^{+2};Va}^{Ionic}) \\ + PRT(y_{Bi^{+3}} \ln y_{Bi^{+3}} + y_{Pb^{+2}} \ln y_{Pb^{+2}}) + QRT(y_{O^{-2}} \ln y_{O^{-2}} + y_{Va} \ln y_{Va}) + {}^{Ex}G_m^{Ionic}$$

$${}^{Ex}G_m^{Ionic} = y_{Bi^{+3}} y_{O^{-2}} y_{Va} \sum L_{Bi^{+3};O^{-2};Va}^{u,Ionic} (y_{O^{-2}} - y_{Va})^v + y_{Pb^{+2}} y_{O^{-2}} y_{Va} \sum L_{Pb^{+2};O^{-2};Va}^{u,Ionic} (y_{O^{-2}} - y_{Va})^v \\ + y_{Bi^{+3}} y_{Pb^{+2}} y_{O^{-2}} L_{Bi^{+3};Pb^{+2};O^{-2}}^{0,Ionic} + y_{Bi^{+3}} y_{Pb^{+2}} y_{Va} L_{Bi^{+3};Pb^{+2};Va}^{0,Ionic}$$

$L_{Bi^{+3};O^{-2};Va}^{u,Ionic}$ et $L_{Pb^{+2};O^{-2};Va}^{u,Ionic}$ représentent les interactions dans les systèmes binaires Pb-O et Bi-O

obtenues à partir des travaux de ^{2,10}. Le paramètre $L_{Bi^{+3};Pb^{+2};Va}^{0,Ionic}$ représente les interactions entre les éléments métalliques. Le terme $L_{Bi^{+3};Pb^{+2};O^{-2}}^{0,Ionic}$ représente l'interaction entre les deux phases PbO et Bi₂O₃.

II.1.3.2 Résultats du calcul et discussion

La description thermodynamique du système pseudo-binaire Bi₂O₃-PbO est réalisée par la méthode CALPHAD. Les données diagrammatiques disponibles tirées des travaux de Biefeld et White²¹ et de Braileanu *et al.*³⁵ sont prises en compte. Ces données sont associées à nos propres résultats obtenus par les mesures d'ATD et les maintiens isothermes. Concernant les polymorphes de la phase Bi₈Pb₅O₁₇(4:5), seules les phases ϕ -Bi₈Pb₅O₁₇(4:5) et β_{ss} sont considérées. Les données thermodynamiques caractéristiques du liquide utilisées dans le calcul sont les valeurs d'activités mesurées par ^{42,44} et l'enthalpie libre molaire de mélange de la phase liquide à 900°C par Mehrotra *et al.*⁴². Les capacités calorifiques et les valeurs des enthalpies libres standard de formation de Bi₁₂PbO₁₉(6:1) et ϕ -Bi₈Pb₅O₁₇(4:5)^{32,45} sont aussi considérées.

L'optimisation des paramètres du modèle ionique de la phase liquide et des phases solides est réalisée en utilisant le module « PARROT » développé par Jansson *et al.*⁵¹ et inclus dans le logiciel Thermo-Calc⁵². Pour la partie du diagramme riche en Bi₂O₃, des paramètres indépendants de la température sont utilisés pour décrire la métastabilité des phases PbO-L et PbO-M. De plus les coefficients A^{PbO-L} et A^{PbO-M} sont optimisés mais arbitrairement égaux.

Il en est de même pour décrire la métastabilité des phases α -Bi₂O₃ et δ -Bi₂O₃ dans la partie du diagramme riche en PbO. Comme précédemment les coefficients $A^{\alpha-Bi_2O_3}$ et $A^{\beta-Bi_2O_3}$ sont

optimisés mais arbitrairement égaux). Les paramètres de la phase β_{ss} dépendent de la température. Les paramètres d'interaction d'excès des phases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, PbO-L , PbO-M et β_{ss} sont optimisés mais quelques paramètres de β_{ss} sont fixés à zéro parce qu'ils ne permettent pas d'avoir un ajustement satisfaisant. Concernant les quatre phases stœchiométriques les termes A $\frac{\text{Bi}_x\text{Pb}_z\text{O}_{3x+z}}{2}$ et B $\frac{\text{Bi}_x\text{Pb}_z\text{O}_{3x+z}}{2}$ sont optimisés. Enfin, concernant la phase liquide, seuls les paramètres d'interactions régulières dépendant de la température sont optimisés. Le tableau V –13 récapitule l'ensemble des paramètres thermodynamiques utilisés pour la description de ce système.

Tableau VI-13 : Paramètres optimisés pour le système $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ ($298,15 \leq T(K) \leq 6000$). Les paramètres non énumérés sont égaux à 0. Le détail des différentes fonctions est reporté en annexe 3.

Phase	Valeurs optimisées des paramètres (J/mole d'atome)
IONIC_LIQ $(\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2})_p(\text{O}^{-2}, \text{Va}^q)_q$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{Va}}^{\text{IONIC_LIQ}} = + 11245,936 - 20,637366 T - 5,9726 \times 10^{-19} T^7 + GHSEBBI$ (298,15 < T < 544,520) ${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{Va}}^{\text{IONIC_LIQ}} = + 11336,361 - 20,811733 T - 1,66491 \times 10^{+25} T^{-9} + GHSEBBI$ (544,520 < T < 6000) ${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{O}^{-2}}^{\text{IONIC_LIQ}} = - 574501 + 762,5 T - 140 T \ln(T)$ ${}^0G_{\text{Pb}^{+2};\text{Va}}^{\text{IONIC_LIQ}} = + GPBLIQ$ ${}^0G_{\text{Pb}^{+2};\text{O}^{-2}}^{\text{IONIC_LIQ}} = 2 GPBOLIQ$ $L_{\text{Bi}^{+3};\text{O}^{-2},\text{Va}}^{0,\text{IONIC_LIQ}} = + 202379 - 75,8 T$ $L_{\text{Bi}^{+3};\text{O}^{-2},\text{Va}}^{1,\text{IONIC_LIQ}} = - 17866$ $L_{\text{Pb}^{+2};\text{O}^{-2},\text{Va}}^{0,\text{IONIC_LIQ}} = + 168750 - 61 T$ $L_{\text{Pb}^{+2};\text{O}^{-2},\text{Va}}^{1,\text{IONIC_LIQ}} = + 29510 - 20 T$ $L_{\text{Bi}^{+3},\text{Pb}^{+2};\text{O}^{-2}}^{0,\text{IONIC_LIQ}} = - 20800$
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $(\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2})_2(\text{O}^{-2}, \text{Va})_4$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{O}^{-2}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + GBI2O3A + 0,5 GO2GAS - 4 RT \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right)$ ${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{Va}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + GBI2O3A - 1,5 GO2GAS - 4 RT \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right)$ ${}^0G_{\text{Pb}^{+2};\text{O}^{-2}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + 2 GPBOL + GO2GAS + 4 RT \ln 2 + 50000$ ${}^0G_{\text{Pb}^{+2};\text{Va}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + 2 GPBOL - GO2GAS + 4 RT \ln 2 + 50000$ $L_{\text{Bi}^{+3},\text{Pb}^{+2};\text{O}^{-2}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} = - 37500$ $L_{\text{Bi}^{+3},\text{Pb}^{+2};\text{Va}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} = - 37500$

$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $(\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2})_2(\text{O}^{-2}, \text{Va})_4$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + 601060 + 854,6 T - 149,7 T \ln(T) + 0,5 GO2GAS - 4 R T$ $\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right)$ ${}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + 601060 + 854,6 T - 149,7 T \ln(T) - 1,5 GO2GAS - 4 R T$ $\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right)$ ${}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + 2 GPBOL + GO2GAS + 4 RT \ln 2 + 50000$ ${}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + 2 GPBOL - GO2GAS + 4 RT \ln 2 + 50000$ $L_{\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = - 155236 + 101,43 T$ $L_{\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = - 155236 + 101,43 T$
PbO-L $(\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2})_1(\text{O}^{-2}, \text{Va})_2$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbOL}} = + 0,5 GBI2O3A + 0,25 GO2GAS - 2 RT \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) +$ 50000 ${}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{Va}}^{\text{PbOL}} = + 0,5 GBI2O3A - 0,75 GO2GAS - 2 RT \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) +$ 50000 ${}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbOL}} = + GPBOL + 0,5 GO2GAS + 2 RT \ln 2$ ${}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{\text{PbOL}} = + GPBOL - 0,5 GO2GAS + 2 RT \ln 2$ $L_{\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbOL}} = - 45000$ $L_{\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{\text{PbOL}} = - 45000$
PbO-M $(\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2})_1(\text{O}^{-2}, \text{Va})_2$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbOM}} = + 0,5 GBI2O3A + 0,25 GO2GAS - 2 RT \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) +$ 50000 ${}^0G_{\text{Bi}^{+3}, \text{Va}}^{\text{PbOM}} = + 0,5 GBI2O3A - 0,75 GO2GAS - 2 RT \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) +$ 50000 ${}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbOM}} = + GPBOM + 0,5 GO2GAS + 2 RT \ln 2$ ${}^0G_{\text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{\text{PbOM}} = + GPBOM - 0,5 GO2GAS + 2 RT \ln 2$ $L_{\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\text{PbOM}} = - 45000$ $L_{\text{Bi}^{+3}, \text{Pb}^{+2}, \text{Va}}^{\text{PbOM}} = - 45000$
$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$	${}^0G_{\text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{O}^{-2}}^{\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}} = - 8811 - 19,83 T + 6 GBI2O3A + GPBOL$
$\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2)$	${}^0G_{\text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{O}^{-2}}^{\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}} = + 25207 - 58,18 T + 3 GBI2O3A + 2 GPBOL$
$\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$	${}^0G_{\text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{O}^{-2}}^{\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}} = - 31087 - 21,93 T + 4 GBI2O3A + 5 GPBOL$
$\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$	${}^0G_{\text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{O}^{-2}}^{\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6} = + 13094 - 32,39 T + GBI2O3A + 3 GPBOL$

$$\begin{aligned}
 {}^0G_{\text{Bi}^{+3},\text{O}^{-2}}^\beta &= +45549 - 43,23 T + \text{GBI2O3A} \\
 {}^0G_{\text{Bi}^{+3},\text{Va}}^\beta &= +45549 - 43,23 T + \text{GBI2O3A} - 1,5 \text{GO2GAS} \\
 {}^0G_{\text{Pb}^{+2},\text{O}^{-2}}^\beta &= +25015 - 4 T + 2 \text{GPBOL} + 0,5 \text{GO2GAS} - 3 RT \\
 &\quad \left(\frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} \right) \\
 {}^0G_{\text{Pb}^{+2},\text{Va}}^\beta &= +25015 - 4 T + 2 \text{GPBOL} - \text{GO2GAS} - 3 RT \left(\frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} \right) \\
 L_{\text{Bi}^{+3},\text{Pb}^{+2},\text{O}^{-2}}^{0,\beta} &= -113302 + 90,82 T \\
 L_{\text{Bi}^{+3},\text{Pb}^{+2},\text{Va}}^{0,\beta} &= -113302 + 90,82 T
 \end{aligned}$$

Le diagramme d'équilibres de phases résultant de ce calcul est représenté à la figure VI-15. Il restitue parfaitement les données expérimentales et celles de la littérature. Les températures expérimentales des invariants sont comparées à celles calculées au tableau VI-14. Il apparaît qu'elles sont également bien retranscrites avec une différence maximum de 2°C.

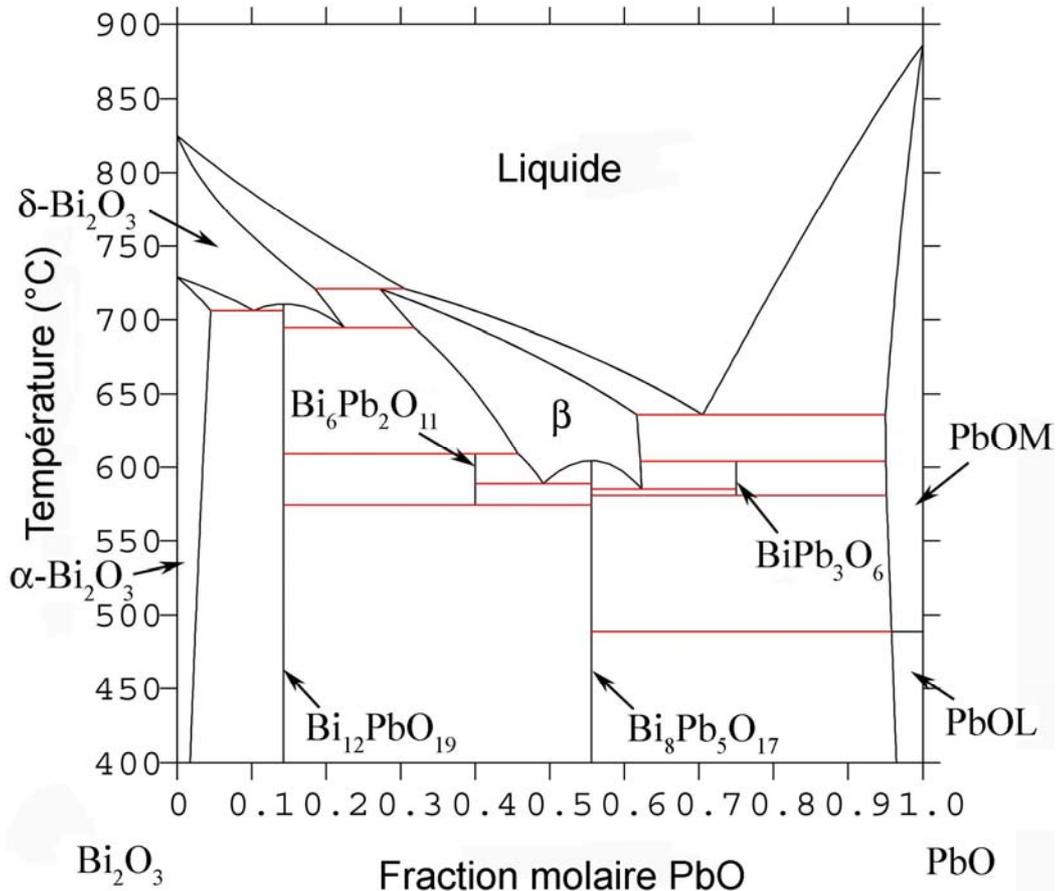


Figure VI-15 : Diagramme d'équilibres de phases calculé à partir des paramètres optimisés

Tableau VI-14 : Données calculées caractérisant les équilibres invariants

Réaction	Composition calculée des phases respectives (mol.% de PbO)			Température (°C)
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{L} \leftrightarrow \beta$	18,5	30,5	27,2	721
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$	14,29		14,29	711
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$	10,3	4,5	14,29	706
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1) + \beta$	22,4	14,29	31,8	695
$\text{L} \leftrightarrow \text{PbO-M} + \beta$	70,5	95,0	61,6	636
$\beta \leftrightarrow \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$	55,56		55,56	604
$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1) + \beta \leftrightarrow \text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2)$	14,29	45,7	40	609
$\beta \leftrightarrow \text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2) + \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$	49,1	40	55,56	589
$\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(3:2) \leftrightarrow \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1) + \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$	40	14,29	55,56	574
$\beta + \text{PbO-M} \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$	62,1	95,1	75	604
$\beta \leftrightarrow \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5) + \text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3)$	62,3	55,56	75	585
$\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6(1:3) \leftrightarrow \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5) + \text{PbO-M}$	75	55,56	95,1	581
$\text{PbO-M} \leftrightarrow \phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5) + \text{PbO-L}$	95,8	55,56	95,8	489

Les figures VI-16 et VI-17 montrent les propriétés thermodynamiques calculées à partir des paramètres optimisés. Les activités de PbO et de Bi₂O₃ sont reportées sur la figure VI-16. L'allure de la courbe de l'activité de PbO sur tout le domaine de composition est similaire à celle de l'activité de Bi₂O₃. La déviation négative de chacune des courbes par rapport aux deux diagonales du carré traduit un comportement général attractif. Cela est vrai aussi bien par rapport à la loi de Raoult que par rapport à la loi de Henry. Ce comportement avait été observé par Mehrotra *et al.*⁴³ et Itoh et Kikushi⁴⁴. La figure VI-17 représente le résultat du calcul de la variation de l'enthalpie libre de mélange de la phase liquide à 900°C en référence au liquide ionique. La valeur minimum de ΔG , localisée à 56 mol.% de PbO, est calculée à -12,9 kJ.mol⁻¹. Ce résultat est en accord avec la valeur calculée à partir des mesures expérimentales de f.é.m par⁴².

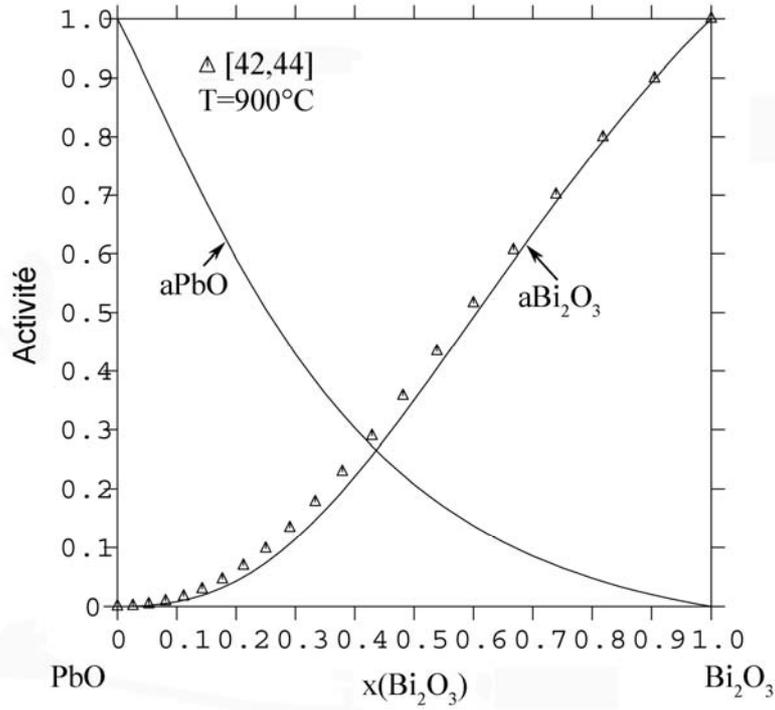


Figure VI-16 : Activités de PbO et Bi_2O_3 calculées à 900°C en référence à la phase liquide ionique

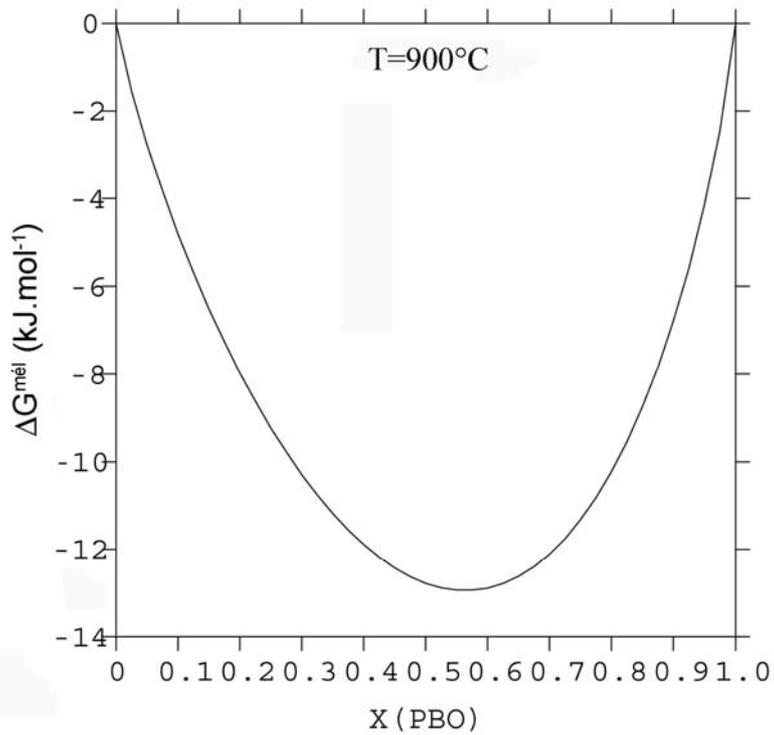


Figure VI-17 : Enthalpie libre de mélange de la phase liquide calculée à 900°C en référence à la phase liquide ionique

Les valeurs calculées des chaleurs spécifiques des phases $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$ et $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ sont comparées aux grandeurs expérimentales de ⁴⁵ et consignées sur la figure VI-18. Les fonctions déterminées par ³², décrivant les enthalpies libres standard molaires de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$ et $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$, peuvent être utilisées uniquement dans le domaine de températures qui encadrent 800 K. A cette température particulière, les valeurs calculées sont égales à -2241 kJ et -2099 kJ pour les phases $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$ et $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$, respectivement. A la même température, la modélisation du système permet le calcul de valeurs proches : $\Delta_f^0 G_m(\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}) = -2247 \text{ kJ}$ et $\Delta_f^0 G_m(\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}) = -2131 \text{ kJ}$.

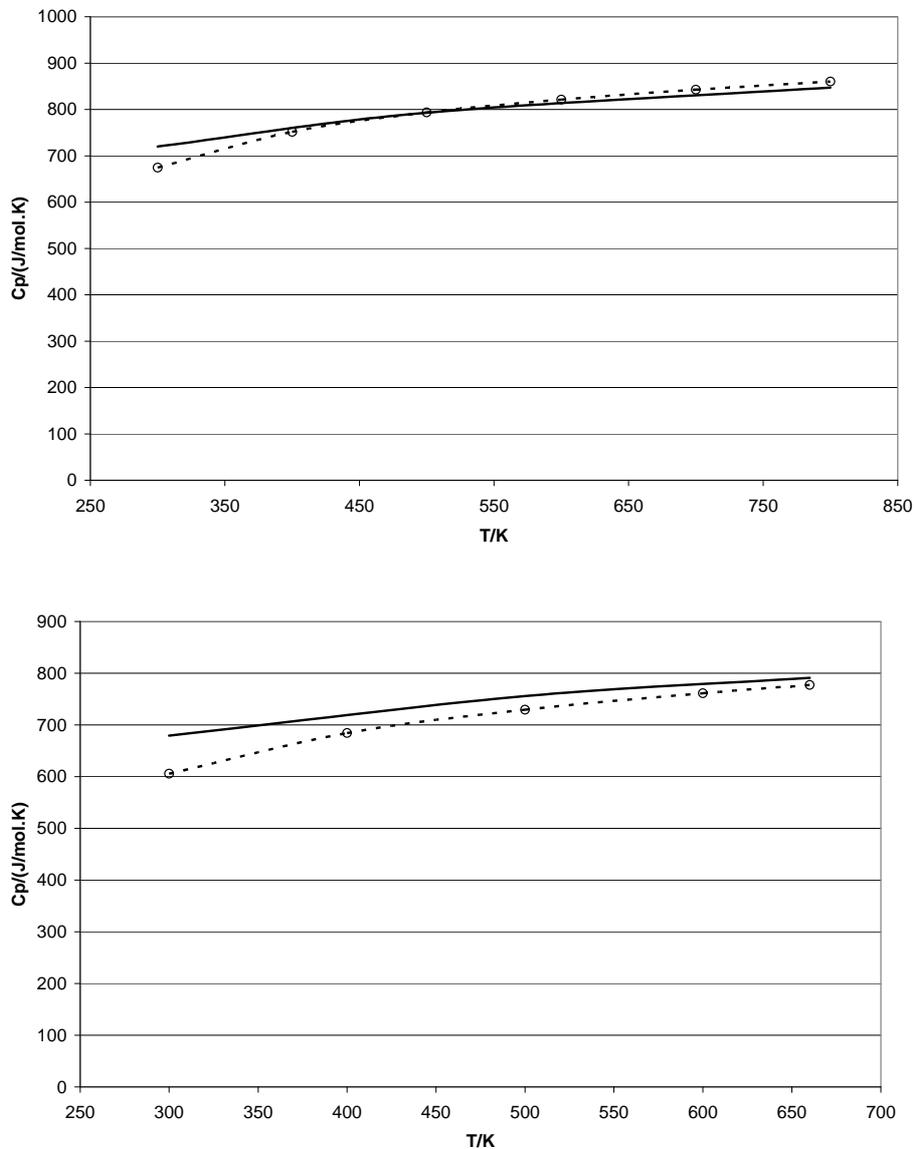


Figure VI-18 : Capacités calorifiques mesurées et calculées relatives aux composés $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$ (haut) et $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ (bas)

Conclusion

L'étude thermodynamique de ce système a permis de tirer les conclusions suivantes :

- la version du diagramme de phases de Biefeld et White²¹ est confirmée ;
- des oxydes mixtes de PbO et Bi₂O₃ se forment et certains sont stables entre la température ambiante et 600°C.

Ces phases solides devraient être stables dans la cible de spallation fonctionnant dans les conditions des réacteurs ADS. Ils peuvent donc avoir une action néfaste en regard de la dégradation de l'acier T91 par érosion.

II.2. Le système PbO-Fe₂O₃

L'étude du système Pb-Bi-Fe, présentée au chapitre IV, a montré qu'il n'y a pas d'interaction entre les éléments Pb ou Bi avec le fer. La description du système PbO-Fe₂O₃ permettra d'évaluer le rôle de l'oxygène sur le système Pb-Fe.

II.2.1 Revue Bibliographique

L'existence de plusieurs composés définis est signalée par différents auteurs. Cependant, il existe des points de désaccords concernant la formule chimique de ces composés, leurs domaines d'homogénéité et de stabilité thermique et leurs structures cristallographiques.

La première investigation expérimentale importante sur le système PbO-Fe₂O₃ a été réalisée par Cocco⁵³ en 1955. Il a réussi à déterminer la stoechiométrie des composés Pb₂Fe₂O₅(2:1), Pb₂Fe₁₀O₁₇(2:5) et PbFe₁₀O₁₆(1:5) formés entre PbO et Fe₂O₃, en utilisant la diffraction des rayons X couplée aux analyses microscopiques optiques. Il a aussi identifié une réaction eutectique entre PbO et Pb₂Fe₂O₅(2:1) à 730°C et à 11 mol.% de Fe₂O₃. Cette réaction avait été signalée un an plutôt par Cassedanne⁵⁴ (12,5 mol.% de Fe₂O₃). Ensuite, en 1957, Berger et Pawlek⁵⁵ ont synthétisé les trois composés Pb₂Fe₂O₅(2:1), PbFe₄O₇(1:2) et PbFe₁₂O₁₉(1:6). Trois ans plus tard, Margulis et Kopylov⁵⁶ ont mis en évidence un nouveau composé, PbFe₈O₁₃(1:4) dont la température de décomposition eutectoïde est de l'ordre de 1140°C. De plus, la réaction eutectique précédemment citée a été observée à 720°C et le point eutectique est de composition égale à 16,7 mol.% de Fe₂O₃.

Une étude plus détaillée, dans le domaine de composition de ce système compris entre 34 et 87% molaire de Fe_2O_3 , a été effectuée par Mountvala et Ravitz⁵⁷ en 1962. Ils ont utilisé les mêmes techniques de caractérisations que les précédents auteurs. Ces auteurs ont vérifié l'existence des phases δ , γ et β . Le composé δ correspond à $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$ identifié par Cocco⁵³. Les phases γ et β , signalées par Mountvala et Ravitz⁵⁷, présentent des extensions comprises entre $\text{PbFe}_4\text{O}_7(1:2)$ et $\text{Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}(2:5)$, et entre $\text{PbFe}_{10}\text{O}_{16}(1:5)$ et $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6)$, respectivement. Ces trois phases se forment depuis la phase liquide suivant des réactions péritectiques dont les températures sont égales à 910°C (δ), 945°C (γ) et 1315°C (β). Ces trois phases se décomposent de façon eutectoïde à 650°C (δ), 750°C (γ) et 760°C (β). La composition du point eutectique entre PbO et δ identifiée par^{53,56} est reportée ici à 18 mol.% de Fe_2O_3 et la température de réaction n'est pas précisée.

Chizhikov et Konvshkova⁵⁸ en 1963 et Rudnichenko et Dobrotsevtov⁵⁹ en 1965 ont confirmé partiellement les travaux de Mountvala et Ravitz⁵⁷. Ainsi, les premiers ont identifié le composé $\text{Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}(2:5)$ et la réaction eutectique. De plus, ils ont détecté un composé de formule $\text{PbFe}_2\text{O}_4(1:1)$ déjà identifié par Hilpert et Lindner⁶⁰ en 1933. Rudnichenko et Dobrotsevtov⁵⁹ ont mentionné l'obtention de la phase $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$ et ont aussi confirmé l'existence de $\text{PbFe}_2\text{O}_4(1:1)$. Plus tard en 1975, en étudiant un système complexe composé des oxydes de bore, de plomb, de fer et d'yttrium, Jonker⁶¹ a fourni des données sur le liquidus du système PbO- Fe_2O_3 .

Plus récemment, certains auteurs ont confirmé ou remis en cause ces résultats. En 1978, Mexmain et Hilvert⁶² sont les premiers à étudier l'influence du broyage des poudres et à rechercher la température limite à partir de laquelle la volatilisation de l'oxyde de plomb n'est pas négligeable (800°C). Ils ont aussi identifié les phases $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$, $\text{PbFe}_6\text{O}_{10}(1:3)$, et $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6)$ et déterminé la valeur de la composition du liquide eutectique à 14 mol.% de Fe_2O_3 . La température de la réaction eutectique est localisée à 780°C. La température des réactions péritectiques ($\text{Liquide} + \text{PbFe}_6\text{O}_{10}(1:3) \leftrightarrow \text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$ et $\text{Liquide} + \text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6) \leftrightarrow \text{PbFe}_6\text{O}_{10}(1:3)$) sont notifiées respectivement à 877°C et 911°C.

Shaaban *et al.*³³, en 1984, ont mené des investigations dans le système ternaire Pb-Fe-O sous air dans le domaine de températures inférieures à 700°C en tenant compte des différentes valences possibles du fer et du plomb. Dans ces conditions, ils ont trouvé que le fer est uniquement trivalent et que le plomb possède deux valences : Pb_3O_4 et PbO. Ils ont montré aussi qu'on peut obtenir les deux composés $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$ et $\text{PbFe}_4\text{O}_7(1:2)$ à des températures relativement basses (430°C et 410°C) en utilisant Pb_3O_4 comme réactif au lieu de PbO. Ces

valeurs de températures sont plus basses comparativement à celles de la littérature⁵⁷. Ils ont noté également que la présence de Fe₂O₃ déstabilise Pb₃O₄ et occasionne sa conversion eutectoïde en PbO à 455°C au lieu de 540°C pour un oxyde pur PbO. Selon Shaaban *et al.*³³, le domaine d'homogénéité de la solution solide intermédiaire (β) est compris entre PbFe₈O₁₃(1:4) et PbFe₁₂O₁₉(1:6), ce qui est plus large que celui annoncé par Mountvala et Ravitz⁵⁷.

Nevriva et Fisher⁶³ en 1986, et Rivolier *et al.*⁶⁴ en 1993, ont confirmé l'existence des composés Pb₂Fe₂O₅(2:1), Pb₂Fe₁₀O₁₇(2:5) et PbFe₁₂O₁₉(1:6). Rivolier *et al.*⁶⁴ ont effectué l'étude de ce diagramme de phases en équilibre sous une pression d'oxygène égale à 1 atm. A cette pression, ils ont mis en évidence la difficulté de réaliser correctement des mesures au dessus de 1290°C. En effet, la décomposition de PbFe₁₂O₁₉(1:6) implique l'équilibre solide-liquide-vapeur dans le système ternaire PbO-FeO-O₂. Les résultats d'analyses thermiques obtenus par^{63,64} conduisent aux mêmes compositions du liquide eutectique (11 mol.% de Fe₂O₃) ce qui est en accord avec la valeur annoncée par Cocco⁵⁶. De plus, Nevriva et Fisher⁶³ ont mesuré les températures des équilibres invariants L ↔ PbO-M + Pb₂Fe₂O₅(2:1) à 760°C ± 5°C, L + PbFe₄O₇(1:2) ↔ Pb₂Fe₂O₅(2:1) à 870°C ± 5°C et L + PbFe₁₂O₁₉(1:6) ↔ PbFe₄O₇(1:2) à 880°C ± 5°C. Pour ces mêmes équilibres, Rivolier *et al.*⁶⁴ ont déterminé respectivement 780°C ± 2°C, 870 ± 10°C et 815 ± 10°C. Les températures de liquidus mesurées par Rivolier *et al.*⁶⁴ dans les trois domaines de phases L + PbFe₁₂O₁₉(1:6), L + γ et L + Pb₂Fe₂O₅(2:1) sont en bon accord avec celles obtenues par Jonker⁶¹ et Nevriva et Fisher⁶³.

Dans toutes ces études, les différents auteurs ont employé la DRX pour identifier les composés synthétisés. Leurs contributions ont conduit à l'établissement des fiches ASTM compilées dans la base de données JCPDS³⁶. Une consultation de celle -ci révèle l'existence de trois fiches différentes correspondant aux trois composés PbFe₄O₇(1:2), PbFe₆O₁₀(1:3) et Pb₂Fe₁₀O₁₇(2:5). Mais un examen attentif montre que ces trois fiches sont identiques et caractérisent en fait le même composé. En effet, les données relevées dans ces fiches indiquent que les trois solides sont de structure hexagonale et qu'ils ont les mêmes paramètres de maille : a = 5,9 Å et c = 23,5 Å. On peut signaler que le paramètre « c » varie de 23,0 à 23,8 Å selon les études. Cependant, les distances réticulaires (d_{hkl}) sont quasiment identiques. Cette fluctuation suggère l'existence d'une non-stœchiométrie de la phase intermédiaire nommée γ par Mountvala et Ravitz⁵⁷. Les structures cristallographiques de ces phases sont regroupées dans le tableau VI-15.

Tableau VI-15 : Structures cristallines des phases du système PbO-Fe₂O₃

Phase	Composition molaire (at.% de Fe ₂ O ₃)	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Strukturbericht	Prototype
PbO-L (T < 489°C)	0	<i>tb4</i>	P4/nmm	A2	PbO-L
PbO-M (T > 489°C)	0	<i>oP8</i>	Pbma	A1	PbO-M
Pb ₂ Fe ₂ O ₅ (2:1)	32,5	<i>cI2</i>	C	A2	CaTiO ₃
γ	71-75	<i>cF4</i>	P312	A1	-
PbFe ₁₂ O ₁₉ (1:6)	84,5	<i>hP76</i>	P6 ₃ /mmc		PbFe ₁₂ O ₁₉
Fe ₂ O ₃	100	<i>hR30</i>	$\bar{R}3c$		Al ₂ O ₃

Devant l'incohérence des différentes informations diagrammatiques (température et nature des invariants, compositions de l'eutectique et domaine d'homogénéité), issues de la littérature, des analyses complémentaires sont apparues nécessaires pour aboutir à une description plus précise de ce système.

II.2.2 Données expérimentales obtenues dans le système PbO-Fe₂O₃

II.2.2.1 Mesures par analyses thermiques différentielles

Les mesures d'analyses thermiques sont réalisées sur des alliages de compositions comprises entre 27,5 et 85 mol.% de Fe₂O₃. Ces compositions préparées sont introduites dans des creusets en platine scellés par arc électrique afin de limiter la perte par volatilisation du PbO. Dans cette configuration, le volume de l'air contenu dans le creuset en platine au dessus de l'échantillon est estimé égal à 0,4 cm³. A la plus haute température atteinte durant cette étude (1400°C), la pression partielle de l'oxygène est égale à 1 atm. Dans ces conditions Fe₂O₃ est stable (figure VI-19). Les résultats obtenus sont donc comparables à ceux de Rivolier *et al.*⁶⁴ qui ont travaillé sous $P_{O_2} = 1$ atm. Cependant, à pression atmosphérique la température maximale de stabilité de Fe₂O₃ est de 1385°C. La comparaison de ces conditions opératoires montre qu'il ne semble pas nécessaire de travailler en creuset de platine scellé. De plus, il s'avère que la vaporisation de PbO est très faible.

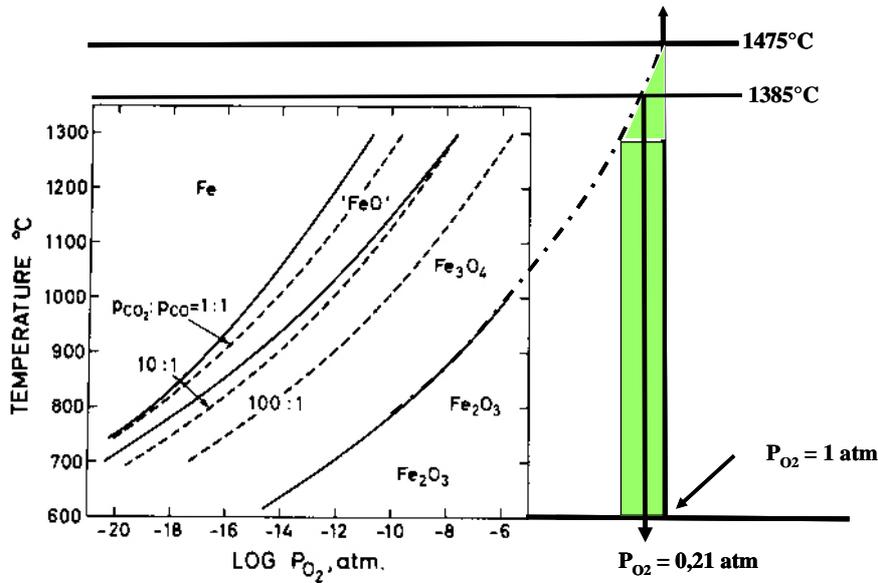


Figure VI-19 : Stabilité de Fe_2O_3 en fonction de la température d'après ⁶⁵

De plus, dans le but de fixer une pression réduite d'oxygène, le mélange de poudre est introduit dans un creuset en platine maintenu ouvert durant les mesures d'ATD réalisées sous argon. Cet essai est mené entre la température ambiante et 1300°C. Le résultat montre que l'oxyde de plomb est réduit et conduit à la formation de composé à bas point de fusion avec le platine (figure VI-20).

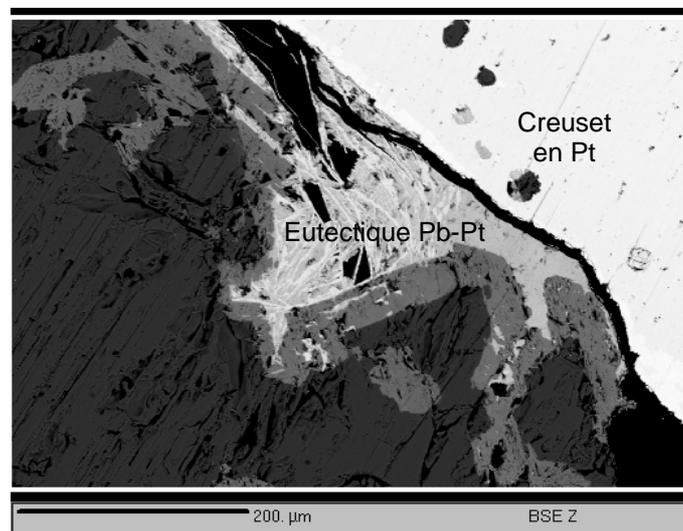


Figure VI-20 : Creuset de platine ouvert dégradé par réaction avec le plomb sous argon entre 25°C et 1300°C
(Test réalisé avec le mélange 55 mol.% de Fe_2O_3)

Pour poursuivre l'expérimentation sous pression réduite d'oxygène, les échantillons sont introduits directement dans des creusets en alumine. Les résultats issus de ces mesures d'ATD permettent de préciser les températures des invariants ainsi que la thermicité des

transformations (réactions endothermiques ou exothermiques). Le thermogramme de la figure VI-21 est un exemple d'ATD obtenu sur un échantillon contenant 27,5 mol.% de Fe_2O_3 . L'exploitation de ce thermogramme révèle l'existence de trois pics à 775°C, 854°C et 910°C. L'ensemble des résultats obtenus lors de ces analyses thermiques est regroupé dans le tableau VI-16.

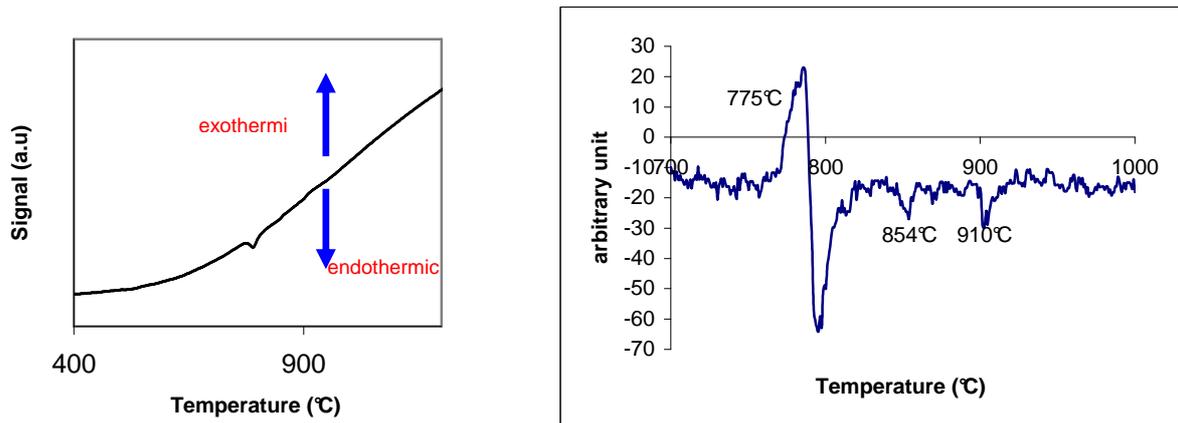


Figure VI-21 : Thermogrammes du mélange $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ (27,5 mol.% de Fe_2O_3) - signal calorimétrique représenté en fonction de la température (gauche) ; - dérivée du signal par rapport à la température (droite)

Tableau VI-16 : Récapitulatif des résultats obtenus par ATD

Compositions des échantillons (mol.% de Fe_2O_3)	Températures des pics endothermiques et exothermiques (°C)				
27,5	770	915			
30	780	860			
35	700	780			
50	695	780			
55	695	770	850	900	1315
67	700	860	1350		
68	690	780			
70	705	780	860	1350	
80	705	< 810	1260		
85	695	1270			

II.2.2.2 Résultats des maintiens isothermes

Les mélanges de poudre, mis sous forme de pastilles, sont pesés et placés dans des creusets en alumine recouverts de BN. Comme l'oxyde de plomb réagit avec l'alumine dès sa

température de fusion (885°C), des supports en or ou en platine sont utilisés pour éviter le contact entre les échantillons et les creusets en alumine. Ensuite, l'ensemble est introduit dans un four sous pression atmosphérique pour une durée variant de 10 min à 1 mois. Après recuits, les échantillons sont trempés et repesés pour évaluer la perte de masse éventuelle liée à la vaporisation des oxydes. Le tableau VI-17 synthétise les résultats issus de ces maintiens isothermes suivis des analyses MEB, microsonde et DRX.

Tableau VI-17 : Phases en équilibre après maintien isotherme, caractérisées par MEB, microsonde et DRX

Compositions des échantillons (mol.% de Fe ₂ O ₃)	Température de recuits (°C)	Phases observées	Compositions respectives des phases observées (mol.% de Fe ₂ O ₃)	
10	800	Liquide + PbO-M	12,8	0
18	300, 400, 500	PbO + Fe ₂ O ₃	0	100
19	713	PbO-M + Pb ₂ Fe ₂ O ₅ (2:1)	0	32,38
25	800	Pb ₂ Fe ₂ O ₅ (2:1)+ Liquide	32,52	17,41
40	920	PbFe ₁₂ O ₁₉ (1:6) + Liquide	84,54	19,4
50	910	PbFe ₁₂ O ₁₉ (1:6) + Liquide	83,95	17,55
55	300, 400, 500	PbO + Fe ₂ O ₃	0	100
40, 50, 60	1030	Liquide + PbFe ₁₂ O ₁₉ (1:6)	19,55	84,42
68	665	Fe ₂ O ₃ + Pb ₂ Fe ₂ O ₅ (2:1)	100	31,59
50, 58, 67	700	Fe ₂ O ₃ + Pb ₂ Fe ₂ O ₅ (2:1)	100	32,50
68	875	Liquide + γ	18,18	71,23
79	875	PbFe ₁₂ O ₁₉ (1:6) + γ	84,56	74,49
79	915	PbFe ₁₂ O ₁₉ (1:6) + Liquide	85,6	20,15
80	920	PbFe ₁₂ O ₁₉ (1:6) + Liquide	84,89	20,13
85	300, 400, 500	PbO + Fe ₂ O ₃	0	100
90	920, 1030	Fe ₂ O ₃ + PbFe ₁₂ O ₁₉ (1:6)	100	85,59

II.2.2.3. Interprétations et discussions

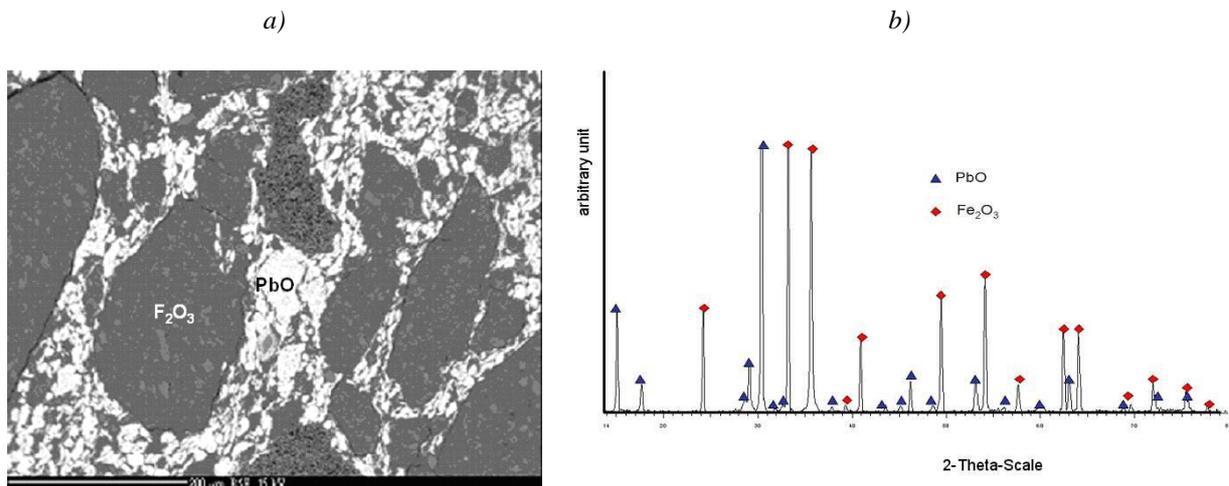
a) *Les invariants entre phases en équilibres* :

Les résultats obtenus par ATD et maintiens isothermes montrent clairement l'existence de sept équilibres invariants (tableau VI-18). La température de fusion de PbFe₁₂O₁₉(1:6) n'a pas pu être déterminée avec une bonne précision.

Tableau VI-18 : Invariants expérimentaux des températures d'équilibre entre phases obtenus par ATD

Compositions des échantillons (mol.% de Fe ₂ O ₃)	Température des équilibres invariants (°C)						
	(2:1) ↔ PbO-M + Fe ₂ O ₃	L ↔ (2:1) + PbO-M	γ ↔ (2:1) + Fe ₂ O ₃	(1:6) ↔ γ + Fe ₂ O ₃	L + γ ↔ (2:1)	L + (1:6) ↔ γ	L + Fe ₂ O ₃ ↔ (1:6)
27,5		770				915	
30		780			860		
35	700		780				
50	695		780		850	920	1270
55	695		770		850	910	1315
67	700				860		1350
68	690		780				
70	705		780		860		1350
80	705			< 810			1260
85	695						1270

L'invariant relevé à la température la plus basse (700°C ± 5°C) correspond à la transformation eutectoïde du composé Pb₂Fe₂O₅(2:1) selon la réaction Pb₂Fe₂O₅(2:1) ↔ PbO-M + Fe₂O₃. ce résultat est confirmé par des analyses compositionnelles (microsonde électronique et DRX) réalisées sur les échantillons recuits à 600°C et 713°C durant 1 mois (figures VI-21 et VI-22).

**Figure VI-21** : Section micrographique MEB (a) et DRX (b) d'un mélange 55 mol.% de Fe₂O₃ exposé à 600°C et à l'air durant 1 mois

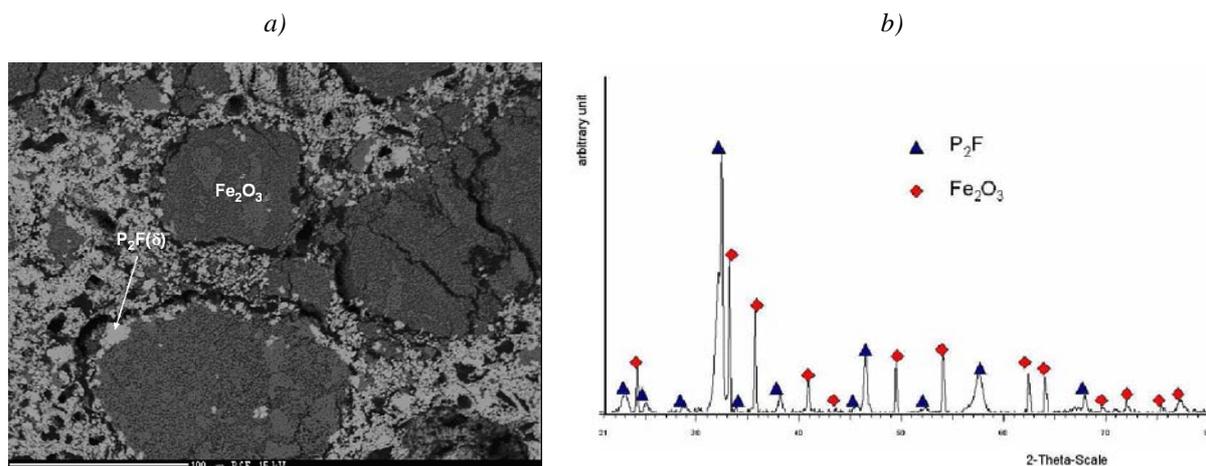


Figure VI-22 : Section micrographique MEB (a) et DRX (b) d'un mélange 68 mol.% de Fe_2O_3 exposé à 713°C et à l'air durant 1 mois

Ces résultats montrent qu'avant et après la température de l'eutectoïde, les phases en équilibre sont respectivement $\text{PbO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1) + \text{Fe}_2\text{O}_3$ pour ces compositions. La seule indication bibliographique relative à cette température est donnée par Shaaban *et al.*³³. Cependant, la comparaison directe avec nos résultats n'est pas possible car cet auteur n'a pas travaillé dans les mêmes conditions puisqu'il a utilisé Pb_3O_4 au lieu de PbO .

Les autres résultats concernant la détermination des températures des équilibres invariants au-delà de 700°C sont présentés dans le tableau VI-19. Ces valeurs sont comparées à celles disponibles dans la littérature.

Tableau VI-19 : Comparaison des températures des réactions invariants mesurées dans cette étude à celles recensées dans la littérature

Réactions invariants	Températures ($^\circ\text{C}$)				
	Ce travail	57	61	63	64
$\text{L} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6)$	1300	1315	1315	1315	1300
$\text{L} + \text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6) \leftrightarrow \gamma$	910	945	945	880	915
$\text{L} + \gamma \leftrightarrow \text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$	855	910	910	870	870
$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6) \leftrightarrow \gamma + \text{Fe}_2\text{O}_3$	< 800	760		-	-
$\gamma \leftrightarrow \text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1) + \text{Fe}_2\text{O}_3$	780	750		750	-
$\text{L} \leftrightarrow \text{PbO-M} + \text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$	775	730		760	780
$\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1) \leftrightarrow \text{PbO-M} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	700	-		-	-

Nos résultats sont très proches de ceux obtenus par Rivolier *et al.*⁶⁴. Il faut cependant noter que la nature et la température de la réaction entre la phase liquide, le composé $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6)$ et Fe_2O_3 n'ont pas pu être identifiés avec précision. La mauvaise précision de la mesure ($1300^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$) doit être probablement liée à l'instabilité de Fe_2O_3 , mais est toutefois compatible avec les températures annoncées par^{57,61,63,64}.

b) La stœchiométrie des phases γ et β :

Les résultats des maintiens isothermes (tableau VI-20) indiquent sans ambiguïté que les composés $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$ et $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6)$ sont stœchiométriques et que γ est non-stœchiométrique. Le domaine d'extension de cette phase est compris entre 71 et 75 mol.% de Fe_2O_3 . Les compositions limites de cette phase conduisent aux formules suivantes : $\text{PF}_{2,44}$ et PF_3 .

Tableau VI-20 : Analyse compositionnelle moyenne des phases $\text{Pb}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ obtenue à partir de 20 mesures à la microsonde électronique

Phase	$\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$	γ	$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6)$
Composition moyenne (mol.% de Fe_2O_3)	32,44	71 – 75	84,50

c) La composition de l'eutectique :

La valeur de la composition du point eutectique étant différente selon les auteurs, des échantillons contenant entre 10 mol.% et 25 mol.% de Fe_2O_3 , soit englobant les diverses propositions des travaux antérieurs, sont recuits à 800°C pendant 2 h puis ils subissent une trempe rapide à l'eau. Leur analyse compositionnelle révèle l'existence d'un liquide eutectique contenant 12,8 mol.% de Fe_2O_3 ce qui confirme les résultats de Mountvala et Ravitz⁵⁷. Les phases en équilibres sont conformes aux prévisions. La température de l'invariant eutectique est situé à $775^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ce qui corrobore celle de Cassedanne⁵⁴.

II.2.3. Résultats de la modélisation

II.2.3.1. Les modèles

a) Energie de Gibbs pour les composants purs :

Comme dans le cas précédent relatif au système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, les éléments purs Pb, Fe et O ne sont pas explicitement apparents. Cependant les fonctions thermodynamiques de chacun de

ces corps purs sont toutefois nécessaires puisqu'elles sont utilisées notamment lors de la description de la phase liquide métallique par le biais d'un changement d'état de référence. Ainsi, la description des éléments purs aussi bien dans les phases stables que métastables sont issues de la base de données du SGTE établies par Dinstale⁴⁶ et sont reportées en annexe 3.

b) Les phases solides :

Les énergies de Gibbs des oxydes (PbO-L, PbO-M, Pb₂Fe₂O₅(2:1), γ, PbFe₁₂O₁₉(1:6), et Fe₂O₃) ont été décrites par le modèle des sous-réseaux

- **Les composés stœchiométriques :** Les deux composés Pb₂Fe₂O₅(2:1) et PbFe₁₂O₁₉(1:6) ainsi que la phase γ sont considérées comme des composés stœchiométriques. La notation et la composition retenue sont Pb₂Fe₁₀O₁₇(2:5). L'énergie molaire de Gibbs de ces phases est exprimée en fonction de ${}^0G_{Fe_2O_3}^{Fe_2O_3}$ et ${}^0G_{PbO}^{PbO-L}$ de la façon suivante :

$${}^0G_m^{Fe_xPb_zO_{\frac{3x+z}{2}}} = \frac{x}{2} {}^0G_{Fe_2O_3}^{Fe_2O_3} + z {}^0G_{PbO}^{PbO-L} + A \frac{Fe_xPb_zO_{\frac{3x+z}{2}}}{2} + B \frac{Fe_xPb_zO_{\frac{3x+z}{2}}}{2} T$$

A et B sont les coefficients ajustables à optimiser pour chaque oxyde. Les autres phases sont décrites par ce modèle appliqué au système d'oxyde selon Hillert *et al.*⁴.

- **La solution solide primaire Fe₂O₃ :** Pour assurer la compatibilité avec d'autres descriptions de systèmes Fe-M-O, le modèle utilisé dans ces cas est conservé⁶⁶. Il fait intervenir la formule (Fe⁺³)₂(O²⁻)₃. L'énergie molaire de Gibbs de la phase Fe₂O₃ est donnée par :

$$G_m^{Fe_2O_3} = {}^0G_{Fe^{+3}, O^{2-}}^{Fe_2O_3} + RT(x_{Fe^{+3}} \ln x_{Fe^{+3}} + x_{O^{2-}} \ln x_{O^{2-}})$$

La contribution magnétique à l'énergie de Gibbs est prise en compte comme l'ont considérée Selleby et Sundman⁶⁶.

- **Les solutions solides primaires PbO-L et PbO-M :** Les structures cristallographiques des deux polymorphes de PbO (Litharge, tP4, forme de basse température et Massicot, oP8, forme de haute température) contiennent chacune deux sites atomiques occupés respectivement par les atomes de Pb et ceux d'oxygène. A l'exception de Shaaban *et al.*³³, tous les auteurs s'accordent pour dire qu'il n'existe pas de solubilité de Fe₂O₃ dans PbO. Cependant la solubilité de Bi₂O₃ dans PbO existe, et il est nécessaire d'envisager un modèle qui permette d'une part d'en rendre compte, et d'autre part d'autoriser virtuellement la solubilité de Fe₂O₃ dans PbO en prévision de la modélisation du système pseudo-ternaire PbO-Bi₂O₃-Fe₂O₃. Pour ce faire, il semble raisonnable d'envisager dans ce modèle que les atomes de Bi³⁺ et Fe³⁺ remplacent aléatoirement ceux de Pb²⁺ et que des sites vacants supplémentaires soient créés sur le réseau de l'oxygène pour compenser la valence des cations. Pour la présente étude, le

modèle est alors représenté par la formule $(Fe^{+3}, Pb^{+2})_1(O^{-2}, Va)_2$. Les deux phases citées ci-dessus sont ainsi décrites par la même expression à l'exception du terme de référence ${}^0G_{PbO}^{PbO}$ qui est égal à ${}^0G_{PbO}^{PbO-L}$ dans le cas de PbO-L et ${}^0G_{PbO}^{PbO-M}$ dans celui de PbO-M. Cependant, les lettres L et M qui les différencient ne figurent pas dans l'expression de l'énergie molaire de Gibbs suivante :

$$G_m^{PbO} = y_{Fe^{+3}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Fe^{+3};O^{-2}}^{PbO} + y_{Pb^{+2}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Pb^{+2};O^{-2}}^{PbO} + y_{Fe^{+3}} y_{Va} {}^0G_{Fe^{+3};Va}^{PbO} + y_{Pb^{+2}} y_{Va} {}^0G_{Pb^{+2};Va}^{PbO} \\ + RT(y_{Fe^{+3}} \ln y_{Fe^{+3}} + y_{Pb^{+2}} \ln y_{Pb^{+2}}) + 2RT(y_{O^{-2}} \ln y_{O^{-2}} + y_{Va} \ln y_{Va}) + Ex G_m^{PbO}$$

Les énergies de Gibbs des composés primaires neutres $FeO_{1.5}$ et PbO sont données par :

$${}^0G_{Fe_2O_3}^{PbO} = \frac{3}{2} {}^0G_{Fe^{+3};O^{-2}}^{PbO} + \frac{1}{2} {}^0G_{Fe^{+3};Va}^{PbO} + 2RT\left(\frac{3}{2} \ln \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right)$$

et

$$G_{PbO}^{PbO} = \frac{1}{2} {}^0G_{Pb^{+2};O^{-2}}^{PbO} + \frac{1}{2} {}^0G_{Pb^{+2};Va}^{PbO} + 2RT\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right)$$

${}^0G_{Pb^{+2};Va}^{PbO}$ est choisi comme référence et a la valeur :

$${}^0G_{Pb^{+2};Va}^{PbO} = {}^0G_{PbO}^{PbO} - \frac{1}{2} {}^0G_{O_2}^{Gas} + 2RT\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right)$$

Les autres termes sont :

$${}^0G_{Fe^{+3};O^{-2}}^{PbO} = \frac{1}{2} {}^0G_{Fe_2O_3}^{Fe_2O_3} + \frac{1}{4} {}^0G_{O_2}^{Gas} - 2RT\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}\right) + A^{PbO} + B^{PbO}T$$

$${}^0G_{Fe^{+3};Va}^{PbO} = \frac{1}{2} {}^0G_{Fe_2O_3}^{Fe_2O_3} - \frac{3}{4} {}^0G_{O_2}^{Gas} - 2RT\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}\right) + A^{PbO} + B^{PbO}T$$

$${}^0G_{Pb^{+2};O^{-2}}^{PbO} = {}^0G_{PbO}^{PbO} + \frac{1}{2} {}^0G_{O_2}^{Gas} + 2RT\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right)$$

Le terme d'excès $Ex G_m^{PbO}$ n'a pas été optimisé dans cette étude.

c) La phase liquide :

La phase liquide est décrite par le modèle ionique selon la formule type $(Fe^{+2}, Pb^{+2})_P(O^{-2}, Va)^Q$, $FeO_{1.5}Q$. Dans le cas de PbO- Fe_2O_3 $Q = 3y_{Fe^{+3}} + 2y_{Pb^{+2}}$ et $P = 2y_{O^{-2}} + Qy_{Va}$. Son énergie molaire de Gibbs est donnée par l'expression suivante :

$$G_m^{Ionic} = y_{Fe^{+2}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Fe^{+2};O^{-2}}^{Ionic} + y_{Pb^{+2}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Pb^{+2};O^{-2}}^{Ionic} + Q(y_{Fe^{+2}} y_{Va} {}^0G_{Fe^{+2};Va}^{Ionic} + y_{Pb^{+2}} y_{Va} {}^0G_{Pb^{+2};Va}^{Ionic}) \\ + Qy_{FeO_{1.5}} {}^0G_{FeO_{1.5}}^{Ionic} + PRT(y_{Fe^{+2}} \ln y_{Fe^{+2}} + y_{Pb^{+2}} \ln y_{Pb^{+2}}) \\ + QRT(y_{O^{-2}} \ln y_{O^{-2}} + y_{Va} \ln y_{Va} + y_{FeO_{1.5}} \ln y_{FeO_{1.5}}) + Ex G_m^{Ionic}$$

$$Ex G_m^{Ionic} = y_{Fe^{+2}} y_{O^{-2}} y_{Va} \sum L_{Fe^{+2};O^{-2},Va}^{v,Ionic} (y_{O^{-2}} - y_{Va})^v + y_{Pb^{+2}} y_{O^{-2}} y_{Va} \sum L_{Pb^{+2};O^{-2},Va}^{v,Ionic} (y_{O^{-2}} - y_{Va})^v$$

$$\begin{aligned}
 &+ y_{Fe^{+2}} y_{Pb^{+2}} y_{O^{2-}} L_{Fe^{+2}, Pb^{+2}, O^{2-}}^{0, Ionic} + y_{Fe^{+2}} y_{Pb^{+2}} y_{Va} L_{Fe^{+2}, Pb^{+2}, Va}^{0, Ionic} \\
 &+ y_{Fe^{+2}} y_{O^{2-}} y_{FeO_{1,5}} \sum L_{Fe^{+2}, O^{2-}, FeO_{1,5}}^{0, Ionic} (y_{O^{2-}} - y_{FeO_{1,5}})^{\nu} + y_{Pb^{+2}} y_{O^{2-}} y_{FeO_{1,5}} L_{Pb^{+2}, O^{2-}, FeO_{1,5}}^{0, Ionic} \\
 &+ y_{Fe^{+2}} y_{Va} y_{FeO_{1,5}} L_{Fe^{+2}, Va, FeO_{1,5}}^{0, Ionic} + y_{Pb^{+2}} y_{Va} y_{FeO_{1,5}} L_{Pb^{+2}, Va, FeO_{1,5}}^{0, Ionic}
 \end{aligned}$$

$L_{Fe^{+2}, O^{2-}, Va}^{0, Ionic}$, $L_{Pb^{+2}, O^{2-}, Va}^{0, Ionic}$, $L_{Fe^{+2}, O^{2-}, FeO_{1,5}}^{0, Ionic}$ et $L_{Fe^{+2}, Va, FeO_{1,5}}^{0, Ionic}$ représentent les interactions dans les systèmes binaires Pb–O et Fe–O obtenues à partir des travaux de^{2,13,66}. Le paramètre $L_{Fe^{+2}, Pb^{+2}, Va}^{0, Ionic}$ représente les interactions entre les éléments métalliques. Le terme $L_{Fe^{+2}, Pb^{+2}, O^{2-}}^{0, Ionic}$ représente l'interaction entre les deux cations en présence de l'anion. $L_{Pb^{+2}, O^{2-}, FeO_{1,5}}^{0, Ionic}$ et $L_{Pb^{+2}, Va, FeO_{1,5}}^{0, Ionic}$ représentent les interactions entre Pb^{2+} et un élément neutre. Les paramètres de ces quatre dernières interactions seront optimisés dans cette présente étude.

II.2.3.2 Résultats du calcul

Les données diagrammatiques disponibles tirées des travaux de Mountvala et Ravitz⁵⁷, Nevriya et Fisher⁶³ et Rivolier *et al.*⁶⁴ sont prises en compte. Ces données sont associées à nos propres résultats obtenus par les mesures d'ATD et les maintiens isothermes afin d'établir une modélisation CALPHAD du système PbO-Fe₂O₃. Pour la partie du diagramme riche en Fe₂O₃, des paramètres indépendants de la température sont utilisés pour décrire la métastabilité des phases PbO-L et PbO-M. De plus les coefficients A^{PbO-L} et A^{PbO-M} sont optimisés mais arbitrairement égaux. Pour la partie riche en PbO aucun paramètre n'est utilisé pour la phase Fe₂O₃. Pour les composés stœchiométriques les termes $A^{Fe_x Pb_z O_{\frac{3x+z}{2}}}$ et $B^{Fe_x Pb_z O_{\frac{3x+z}{2}}}$ sont optimisés. Concernant la phase liquide, seul un paramètre d'interaction régulière indépendant de la température est optimisé ($L_{Pb^{+2}, O^{2-}, FeO_{1,5}}^{0, Ionic}$). Le tableau V–21 récapitule l'ensemble des paramètres thermodynamiques utilisés pour la description de ce système. Le diagramme d'équilibres de phases calculé à partir de ces paramètres est donné sur la figure VI–23.

Tableau VI-21 : Paramètres optimisés pour le système PbO-Fe₂O₃ (298.15 ≤ T (K) ≤ 6000). Les paramètres non énumérés sont égaux à 0. Le détail des différentes fonctions est reporté en annexe 3.

Phase	Valeurs optimisées des paramètres (J/mole d'atome)
IONIC_LIQ (Fe ⁺² ,Pb ⁺²) _P (O ⁻² ,Va ^Q ,FeO _{1.5}) _Q	${}^0G_{Fe^{+2};Va}^{IONIC_LIQ} = + GFELIQ + GPFELIQ$ ${}^0G_{Fe^{+2};O^{-2}}^{IONIC_LIQ} = + 4 GFEOLIQ$ ${}^0G_{FeO_{1.5}}^{IONIC_LIQ} = - 89819 + 39,962 T + 2,5 GFEOLIQ$ ${}^0G_{Pb^{+2};Va}^{IONIC_LIQ} = + GPBLIQ$ ${}^0G_{Pb^{+2};O^{-2}}^{IONIC_LIQ} = 2 GPBOLIQ$ $L_{Fe^{+2};Va,FeO_{1.5}}^{0,IONIC_LIQ} = + 110000$ $L_{Fe^{+2};O^{-2},FeO_{1.5}}^{0,IONIC_LIQ} = - 26362$ $L_{Fe^{+2};O^{-2},FeO_{1.5}}^{1,IONIC_LIQ} = + 13353$ $L_{Fe^{+2};O^{-2},Va}^{0,IONIC_LIQ} = + 176681 - 16,368 T$ $L_{Fe^{+2};O^{-2},Va}^{1,IONIC_LIQ} = - 65655 + 30,869 T$ $L_{Pb^{+2};O^{-2},Va}^{0,IONIC_LIQ} = + 168750 - 61 T$ $L_{Pb^{+2};O^{-2},Va}^{1,IONIC_LIQ} = - 29510 - 20 T$ $L_{Pb^{+2};O^{-2},FeO_{1.5}}^{0,IONIC_LIQ} = - 10640$
Fe ₂ O ₃ (Fe ⁺³) ₂ (O ⁻²) ₃	${}^0G_{Fe^{+3};O^{-2}}^{Fe_2O_3} = + GFE2O3$ ${}^0TC_{Fe^{+3};O^{-2}}^{Fe_2O_3} = - 2867$ ${}^0\beta_{Fe^{+3};O^{-2}}^{Fe_2O_3} = - 25,1$
PbO-L (Fe ⁺³ ,Pb ⁺²) ₁ (O ⁻² ,Va) ₂	${}^0G_{Fe^{+3};O^{-2}}^{PbOL} = + 0,5 GFE2O3 + 0,25 GO2GAS - 2 RT \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) + 100000$ ${}^0G_{Fe^{+3};Va}^{PbOL} = + 0,5 GFE2O3 - 0,75 GO2GAS - 2 RT \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) + 100000$ ${}^0G_{Pb^{+2};O^{-2}}^{PbOL} = + GPBOL + 0,5 GO2GAS + 2 RT \ln 2$ ${}^0G_{Pb^{+2};Va}^{PbOL} = + GPBOL - 0,5 GO2GAS + 2 RT \ln 2$

PbO-M $(\text{Fe}^{+2}, \text{Pb}^{+2})_1(\text{O}^{2-}, \text{Va})_2$	${}^0G_{\text{Fe}^{+3};\text{O}^{2-}}^{\text{PbOM}} = + 0,5 \text{ GFE2O3} + 0,25 \text{ GO2GAS} - 2 \text{ RT} \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) + 100000$
	${}^0G_{\text{Fe}^{+3};\text{Va}}^{\text{PbOM}} = + 0,5 \text{ GFE2O3} - 0,75 \text{ GO2GAS} - 2 \text{ RT} \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) + 100000$
	${}^0G_{\text{Pb}^{+2};\text{O}^{2-}}^{\text{PbOM}} = + \text{GPBOM} + 0,5 \text{ GO2GAS} + 2 \text{ RT} \ln 2$
	${}^0G_{\text{Pb}^{+2};\text{Va}}^{\text{PbOM}} = + \text{GPBOM} - 0,5 \text{ GO2GAS} + 2 \text{ RT} \ln 2$
Pb ₂ Fe ₂ O ₅ (2:1)	${}^0G_{\text{Pb}^{+2};\text{Fe}^{+3};\text{O}^{2-}}^{\text{Pb}_2\text{FeO}_5} = + 39797 - 42,20 \text{ T} + 2 \text{ GPBOL} + \text{GFE2O3}$
Pb ₂ Fe ₁₀ O ₁₇ (2:5)	${}^0G_{\text{Pb}^{+2};\text{Fe}^{+3};\text{O}^{2-}}^{\text{Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}} = + 59487,6 - 60,90 \text{ T} + 2 \text{ GPBOL} + 5 \text{ GFE2O3}$
PbFe ₁₂ O ₁₉ (1:6)	${}^0G_{\text{Pb}^{+2};\text{Fe}^{+3};\text{O}^{2-}}^{\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}} = + 40410 - 40,39 \text{ T} + \text{GPBOL} + 6 \text{ GFE2O3}$

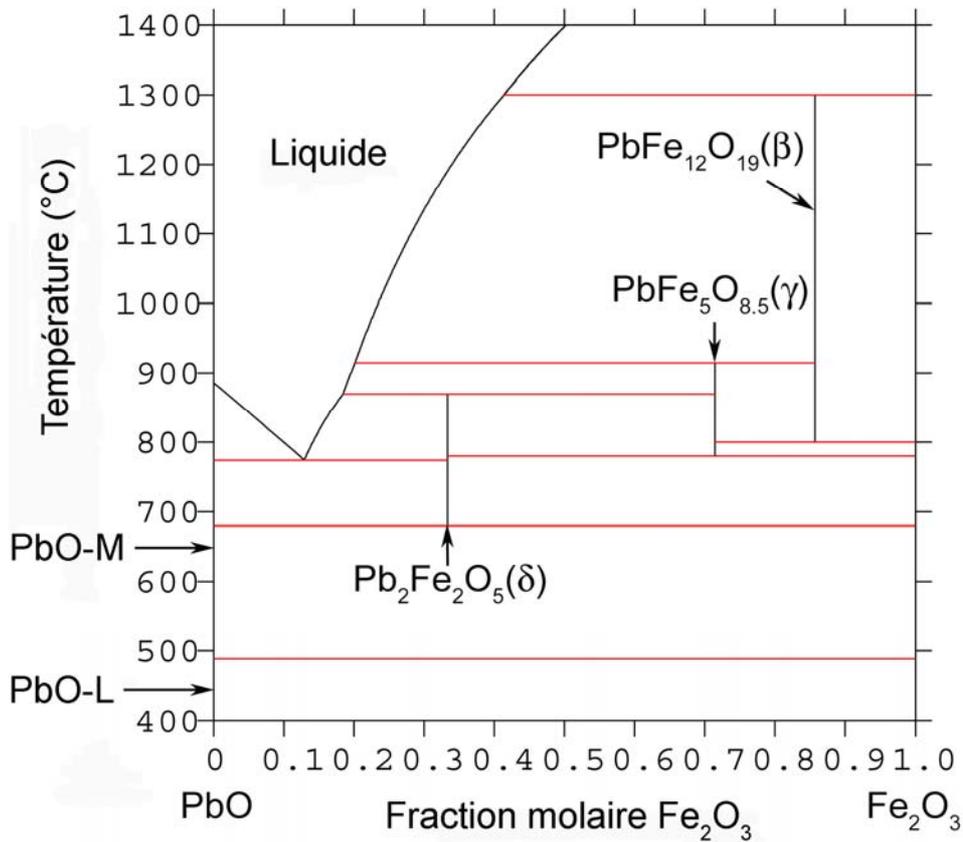


Figure VI-23 : Diagramme d'équilibres de phases PbO-Fe₂O₃ calculé à partir des paramètres optimisés

Le tableau VI-22 compare les données diagrammatiques restituées par le calcul et celles de la littérature.

Tableau VI–22 : Comparaison entre les caractéristiques relatives aux équilibres invariants restituées par le calcul et celles de la littérature

Réactions invariantes	Composition respectives des phases (mol.% de Fe ₂ O ₃)						Température (°C)			
	Expérimentales			Calculées			Calculées	⁵⁷	⁶³	⁶⁴
L + Fe ₂ O ₃ ↔ (1:6)	-	-	-	41,4	100	85,7	1300	1315	1315	1300
L + (1:6) ↔ γ	20,3	84,5	74,8	20,1	85,7	71,4	915	945	880	915
L + γ ↔ (2:1)	17,7	74,6	32,5	18,4	71,4	33,3	870	910	870	870
(1:6) ↔ γ + Fe ₂ O ₃	-	-	-	85,7	71,4	100	800	760	-	-
γ ↔ (2:1) + Fe ₂ O ₃	74,8	31,5	100	71,4	33,3	100	780	750	750	-
L ↔ PbO-M + (2:1)	12,8	0	32,5	12,9	0	33,3	774	730	760	780
(2:1) ↔ PbO-M + Fe ₂ O ₃	33,7	0	100	33,3	0	100	680	-	-	-
PbO-M ↔ PbO-L	0	0	0	0	0	0	489	-	-	-

Les résultats de cette modélisation restituent de manière correcte les données diagrammatiques. Les caractéristiques des équilibres invariants sont en bon accord avec ceux définis par Rivolier *et al.*⁶⁴. L'écart maximum entre les températures des équilibres invariants mesurés et calculés est de 15°C. Toutefois, cette description n'est pas parfaite du fait de l'absence totale de données thermodynamiques indispensables pour l'obtention d'une modélisation satisfaisante de l'évolution des fonctions thermodynamiques des différentes phases.

Conclusion

Les résultats obtenus lors de cette étude expérimentale ont permis de vérifier et de compléter les données diagrammatiques citées dans la littérature. Ils ont conduit à l'optimisation d'un jeu de paramètres qui permet une bonne restitution des données diagrammatiques utilisées. Les résultats tirés de cette étude thermodynamique ont montré qu'aux températures usuelles du réacteur ADS, 300°C et 600°C, les composés intermédiaires existants dans ce système ne

sont pas a priori stables. Ces conclusions suggèrent que les produits de corrosion entre PbO et Fe₂O₃ seront sans incidence sur les matériaux de structure de la cible de spallations.

II.3. Le système Bi₂O₃-Fe₂O₃

Comme dans le cas du système PbO-Fe₂O₃, l'étude du système Bi₂O₃-Fe₂O₃ est justifiée par les besoins de l'application ADS : les résultats doivent permettre d'évaluer le rôle de l'oxygène sur le système Bi-Fe.

II.3.1. Revue bibliographique

Entre 1964 et 1965 deux compilations différentes de ce diagramme d'équilibres de phases ont été proposées respectivement par Koizumi *et al.*⁶⁷ et Speranskaya *et al.*⁶⁸. Les premiers ont identifié clairement l'existence de deux réactions invariantes à 780°C et 920°C entre la phase liquide, BiFeO₃(1:1) et Bi₂Fe₄O₉(1:2) d'une part et la phase liquide, BiFeO₃(1:1) et Fe₂O₃ d'autre part. De plus, le composé Bi₂Fe₄O₉(1:2) admet une transition polymorphique à 885°C. En ce qui concerne les travaux de Speranskaya *et al.*⁶⁸, trois composés définis BiFeO₃(1:1), Bi₄₀Fe₂O₆₃(20:1) et Bi₂Fe₄O₉(1:2) ont été identifiés. Une transition allotropique α/β à 825°C a été observée mais contrairement à Koizumi *et al.*⁶⁷ elle est relative au composé BiFeO₃(1:1). Les températures des équilibres invariants sont rassemblées dans le tableau VI-23.

Tableau VI-23 : Caractéristiques des équilibres invariants d'après Speranskaya *et al.*⁶⁸

Réactions invariantes	Température (°C)
Liquide + Fe ₂ O ₃ ↔ Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (1:2)	960
Liquide + Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (1:2) ↔ β-BiFeO ₃ (1:1)	930
α-BiFeO ₃ (1:1) ↔ β-BiFeO ₃ (1:1)	825
Liquide ↔ α-BiFeO ₃ (1:1) + Bi ₄₀ Fe ₂ O ₆₃ (20:1)	785
Liquide ↔ δ-Bi ₂ O ₃ + Bi ₄₀ Fe ₂ O ₆₃ (20:1)	795
α-Bi ₂ O ₃ ↔ δ-Bi ₂ O ₃	730

La composition du liquide eutectique, non précisée par Sperankaya *et al.*⁶⁸, est estimée égale 12,2 mol.% de Fe_2O_3 .

Plus récemment Maître *et al.*⁶⁹ ont publié des travaux obtenus par des mesures de DSC, des caractérisations par DRX, MEB et microsonde électronique de Castaing qui confirment ceux de Sperankaya *et al.*⁶⁸. Leur diagramme d'équilibres de phases est celui qui nous semble le plus réaliste. Il présente les quatre composés définis $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (25:1), $(\alpha/\beta)\text{-BiFeO}_3$ (1:1) et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (1:2). La transition polymorphique α/β du composé BiFeO_3 est mesurée à 826°C ce qui a été confirmé par Palai *et al.*⁷⁰ en 2008. La nature de la réaction de fusion du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (1:2) ainsi que la température de la réaction n'est pas précisée. Si la ligne de points liquidus est mal définie, la réaction eutectique est mesurée à 792°C et à 12 mol.% de Fe_2O_3 . Par ailleurs, si un équilibre invariant est mesuré à 800°C entre $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et le composé $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (25:1), la nature de la réaction n'est pas connue et est supposée péritectique.

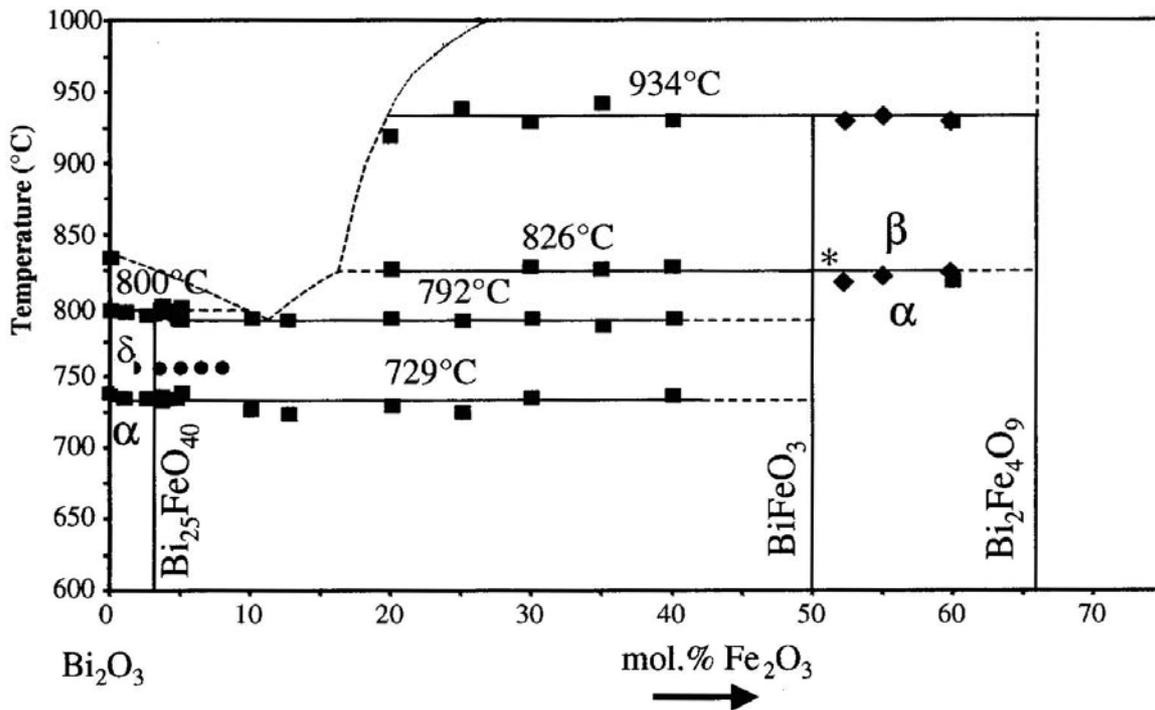


Figure VI-24 : Diagramme d'équilibres de Phases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ expérimental d'après Maître *et al.*⁶⁹

En plus de ces données diagrammatiques, il existe des données dans la littérature concernant les grandeurs thermodynamiques relatives à ce système. Ainsi, les enthalpies standard de formations ($\Delta_f H^\circ_m$) des trois composés définis $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (25:1), BiFeO_3 (1:1) et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (1:2) ont été obtenues par calorimétrie de dissolution à l'aide d'un calorimètre Calvet par Phapale *et al.*⁷¹. Elles sont égales respectivement à $-7699,8 \pm 17,3$, $-768,4 \pm 2,9$ et $-2476,0$

$\pm 4,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. De plus, ces auteurs ont également réalisé des mesures de capacités calorifiques de ces trois composés. Leur évolution en fonction de la température est donnée par les trois relations suivantes :

$$Cp(\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9) = 353,81 + 17,74 \times 10^{-3}T - 16,3606 \times 10^6 T^{-2} \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \text{ (313 < T(K) < 911)}$$

$$Cp(\text{BiFeO}_3) = 116,72 + 9,68 \times 10^{-3}T - 19,273 \times 10^6 T^{-2} \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \text{ (313 < T(K) < 911)}$$

$$Cp(\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}) = 1339,21 + 165,50 \times 10^{-3}T - 1283,546 \times 10^6 T^{-2} \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \text{ (313 < T(K) < 911)}$$

Les structures cristallographiques de ces phases sont regroupées dans le tableau VI-24.

Tableau VI-24 : Structures cristallines des phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Phase	Composition molaire (at.% de Fe_2O_3)	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Prototype
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0	<i>mP20</i>	$P2_1/c$	Bi_2O_3
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0	<i>cF36</i>	$Fm\bar{3}m$	Bi_2O_3
$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$	3,84	<i>cI66</i>	I23	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
$\alpha\text{-BiFeO}_3(1:1)$	50	<i>hR30</i>	R3ch	LiNbO_3
$\beta\text{-BiFeO}_3(1:1)$	50	<i>hR15</i>	R3mh	$\text{K}[\text{BrO}_3]$
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2)$	66,67	<i>oP30</i>	Pbam	$\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$
Fe_2O_3	100	<i>hR30</i>	$R\bar{3}ch$	Al_2O_3

II.3.2. Résultat de la modélisation

II.3.2.1 Les modèles

a) Energie de Gibbs pour les composés purs :

Comme dans les deux cas précédents relatifs aux systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ et $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, les éléments purs Bi, Fe et O ne sont pas explicitement apparents. Cependant les fonctions thermodynamiques de chacun de ces corps purs sont toutefois nécessaires puisqu'elles sont utilisées notamment lors de la description de la phase liquide métallique par le biais d'un changement d'état de référence. Ainsi, la description des éléments purs aussi bien dans les phases stables que métastables sont issues de la base de données du SGTE établies par Dinstale⁴⁶ et sont reportées en annexe 3.

b) Les phases solides :

Les énergies de Gibbs des oxydes (α -Bi₂O₃, δ -Bi₂O₃, Bi₂₅FeO₃₉(25:1), α -BiFeO₃(1:1), β -BiFeO₃(1:1), Bi₂Fe₄O₉(1:2) et Fe₂O₃ ont été décrites par le modèle des sous-réseaux.

- **Les composés stœchiométriques** : Les quatre composés intermédiaires Bi₂₅FeO₃₉(25:1), α -BiFeO₃(1:1), β -BiFeO₃(1:1) et Bi₂Fe₄O₉(1:2) sont considérés comme des composés stœchiométriques. L'énergie molaire de Gibbs de ces phases est exprimée en fonction de ${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ et ${}^0G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ de la façon suivante :

$${}^0G_{\text{m}}^{\frac{\text{Bi}_x\text{Fe}_z\text{O}_{3(x+z)}}{2}} = \frac{x}{2} {}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} + \frac{z}{2} {}^0G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} + A \frac{\text{Bi}_x\text{Fe}_z\text{O}_{3(x+z)}}{2} + B \frac{\text{Bi}_x\text{Fe}_z\text{O}_{3(x+z)}}{2} T$$

A et B sont des coefficients ajustables à optimiser pour chaque composé intermédiaire.

- **Les solutions solides primaires δ -Bi₂O₃ et α -Bi₂O₃** : Ces deux phases sont décrites exactement de la même façon que lors de l'étude du système PbO-Bi₂O₃ afin d'assurer une compatibilité entre les banques de données. Cependant, les deux solutions solides α -Bi₂O₃ et δ -Bi₂O₃ n'admettent aucune solubilité de Fe₂O₃. Ainsi, le modèle est représenté par la formule suivante (Bi⁺³)₂(O⁻²,Va)₄. L'énergie molaire de Gibbs de δ -Bi₂O₃ est donnée par :

$$G_{\text{m}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{O}^{-2}} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{Va}} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + 2RT(y_{\text{Bi}^{+3}} \ln y_{\text{Bi}^{+3}}) + 4RT(y_{\text{O}^{-2}} \ln y_{\text{O}^{-2}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + {}^{\text{Ex}}G_{\text{m}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3}$$

L'enthalpie libre de la phase terminale δ -Bi₂O₃ est donnée par :

$${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = {}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + \frac{1}{2} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} + 4RT\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}\right)$$

Les paramètres thermodynamiques ${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ est obtenu à partir de l'optimisation du système Bi-O¹⁰. Le terme ${}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ est choisi comme référence et sa valeur est :

$${}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = {}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} - \frac{3}{2} {}^0G_{\text{O}_2}^{\text{Gas}} - 4RT\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}\right)$$

De façon analogue, l'énergie molaire de Gibbs de α -Bi₂O₃ est donnée par :

$$G_{\text{m}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} = y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{O}^{-2}} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{O}^{-2}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} + y_{\text{Bi}^{+3}} y_{\text{Va}} {}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{Va}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} + 2RT(y_{\text{Bi}^{+3}} \ln y_{\text{Bi}^{+3}}) + 4RT(y_{\text{O}^{-2}} \ln y_{\text{O}^{-2}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + {}^{\text{Ex}}G_{\text{m}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3}$$

Les paramètres thermodynamiques sont similaires à ceux de la phase δ -Bi₂O₃ à l'exception des termes $G_{\text{Bi}^{+3}:\text{O}^{-2}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ et ${}^0G_{\text{Bi}^{+3}:\text{Va}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ qui ont pour référence ${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3}$.

- **La solution solide primaire Fe₂O₃** : Pour assurer la compatibilité avec la description du système PbO-Fe₂O₃, le modèle utilisé dans ce cas est conservé. Il fait intervenir la formule (Fe⁺³)₂(O⁻²)₃. L'énergie molaire de Gibbs de la phase Fe₂O₃ est donnée par :

$$G_m^{Fe_2O_3} = {}^0G_{Fe^{+3};O^{-2}}^{Fe_2O_3} + RT(x_{Fe^{+3}} \ln x_{Fe^{+3}} + x_{O^{-2}} \ln x_{O^{-2}})$$

c) La phase liquide :

La phase liquide est décrite par le modèle ionique selon la formule type $(Bi^{+3}, Fe^{+2})_P(O^{-2}, Va^{-Q}, FeO_{1,5})_Q$. Dans le cas de $PbO-Fe_2O_3$ $Q = 3y_{Fe^{+3}} + 2y_{Pb^{+2}}$ et $P = 2y_{O^{-2}} + Qy_{V^{-Q}}$. Son énergie molaire de Gibbs est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} G_m^{Ionic} = & y_{Bi^{+3}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Bi^{+3};O^{-2}}^{Ionic} + y_{Fe^{+2}} y_{O^{-2}} {}^0G_{Fe^{+2};O^{-2}}^{Ionic} + Q(y_{Bi^{+3}} y_{Va} {}^0G_{Bi^{+3};Va}^{Ionic} + y_{Fe^{+2}} y_{Va} {}^0G_{Pb^{+2};Va}^{Ionic}) \\ & + Qy_{FeO_{1,5}} {}^0G_{FeO_{1,5}}^{Ionic} + PRT(y_{Bi^{+3}} \ln y_{Bi^{+3}} + y_{Fe^{+2}} \ln y_{Fe^{+2}}) \\ & + QRT(y_{O^{-2}} \ln y_{O^{-2}} + y_{Va} \ln y_{Va} + y_{FeO_{1,5}} \ln y_{FeO_{1,5}}) + {}^{Ex}G_m^{Ionic} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^{Ex}G_m^{Ionic} = & y_{Bi^{+3}} y_{O^{-2}} y_{Va} \sum L_{Bi^{+3};O^{-2},Va}^{v,Ionic} (y_{O^{-2}} - y_{Va})^v + y_{Fe^{+2}} y_{O^{-2}} y_{Va} \sum L_{Fe^{+2};O^{-2},Va}^{v,Ionic} (y_{O^{-2}} - y_{Va})^v \\ & + y_{Bi^{+3}} y_{O^{-2}} y_{FeO_{1,5}} L_{Bi^{+3};O^{-2},FeO_{1,5}}^{0,Ionic} + y_{Fe^{+2}} y_{O^{-2}} y_{FeO_{1,5}} \sum L_{Fe^{+2};O^{-2},FeO_{1,5}}^{v,Ionic} (y_{O^{-2}} - y_{FeO_{1,5}})^v \\ & + y_{Fe^{+2}} y_{Va} y_{FeO_{1,5}} L_{Fe^{+2};Va,FeO_{1,5}}^{0,Ionic} \end{aligned}$$

$L_{Bi^{+3};O^{-2},Va}^{v,Ionic}$, $L_{Fe^{+2};O^{-2},Va}^{v,Ionic}$, $L_{Fe^{+2};O^{-2},FeO_{1,5}}^{v,Ionic}$ et $L_{Fe^{+2};Va,FeO_{1,5}}^{0,Ionic}$ représentent les interactions dans les

systèmes binaires Bi–O et Fe–O obtenues à partir des travaux de ^{10,13}. $L_{Bi^{+3};O^{-2},FeO_{1,5}}^{0,Ionic}$ représente l'interaction entre Bi^{3+} et un élément neutre. Ce dernier paramètre d'interaction est optimisé dans cette présente étude.

II.1.3.2 Résultats du calcul

Les données diagrammatiques disponibles tirées des travaux Sperankaya *et al.*⁶⁸ et Maître *et al.*⁶⁹, ainsi que les données thermodynamiques de Phapale *et al.*⁷¹ sont prises en compte. Tous

les termes $A \frac{Bi_x Fe_z O_{3(x+z)}}{2}$ et $B \frac{Bi_x Fe_z O_{3(x+z)}}{2}$ des composés stœchiométriques sont optimisés.

Concernant la phase liquide, seul un paramètre d'interaction régulière indépendant de la température est optimisé ($L_{Bi^{+3};O^{-2},FeO_{1,5}}^{0,Ionic}$). Le tableau VI–25 récapitule l'ensemble des paramètres thermodynamiques utilisés pour la description de ce système. Le diagramme d'équilibres de phases calculé à partir de ces paramètres est donné sur la figure VI–25.

Tableau VI–25 : Paramètres optimisés pour le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($298.15 \leq T \text{ (K)} \leq 6000$). Les paramètres non énumérés sont égaux à 0. Le détail des différentes fonctions est reporté en annexe 3

Phase	Valeurs optimisées des paramètres (J/mole d'atome)
IONIC_LIQ $(\text{Bi}^{+3}, \text{Fe}^{+2})_P(\text{O}^{-2}, \text{Va}^{-0}, \text{FeO}_{1,5})_Q$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{Va}}^{\text{IONIC_LIQ}} = + 11245,936 - 20,637366 T - 5,9726 \times 10^{-19} T^7 +$ <i>GHSEB</i> I (298,15 <T< 544,520) ${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{Va}}^{\text{IONIC_LIQ}} = + 11336,361 - 20,811733 T - 1,66491 \times 10^{+25} T^{-9} +$ <i>GHSEB</i> I (544,520 <T< 6000) ${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{O}^{-2}}^{\text{IONIC_LIQ}} = - 574501 + 762,5 T - 140 T \ln(T)$ ${}^0G_{\text{Fe}^{+2};\text{Va}}^{\text{IONIC_LIQ}} = + \text{GFELIQ} + \text{GPFELIQ}$ ${}^0G_{\text{Fe}^{+2};\text{O}^{-2}}^{\text{IONIC_LIQ}} = + 4 \text{GFEOLIQ}$ ${}^0G_{\text{FeO}_{1,5}}^{\text{IONIC_LIQ}} = - 89819 + 39,962 T + 2,5 \text{GFEOLIQ}$ $L_{\text{Bi}^{+3};\text{O}^{-2},\text{Va}}^{0,\text{IONIC_LIQ}} = + 202379 - 75,8 T$ $L_{\text{Bi}^{+3};\text{O}^{-2},\text{Va}}^{1,\text{IONIC_LIQ}} = - 17866$ $L_{\text{Fe}^{+2};\text{Va},\text{FeO}_{1,5}}^{0,\text{IONIC_LIQ}} = + 110000$ $L_{\text{Bi}^{+3};\text{O}^{-2},\text{FeO}_{1,5}}^{0,\text{IONIC_LIQ}} = - 116461$ $L_{\text{Fe}^{+2};\text{O}^{-2},\text{FeO}_{1,5}}^{0,\text{IONIC_LIQ}} = - 26362$ $L_{\text{Fe}^{+2};\text{O}^{-2},\text{FeO}_{1,5}}^{1,\text{IONIC_LIQ}} = + 13353$ $L_{\text{Fe}^{+2};\text{O}^{-2},\text{Va}}^{0,\text{IONIC_LIQ}} = + 176681 - 16,368 T$ $L_{\text{Fe}^{+2};\text{O}^{-2},\text{Va}}^{1,\text{IONIC_LIQ}} = - 65655 + 30,869 T$
Fe_2O_3 $(\text{Fe}^{+3})_2(\text{O}^{-2})_3$	${}^0G_{\text{Fe}^{+3};\text{O}^{-2}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} = + \text{GFE2O3}$ ${}^0_{TC} G_{\text{Fe}^{+3};\text{O}^{-2}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} = - 2867$ ${}^0\beta_{\text{Fe}^{+3};\text{O}^{-2}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} = - 25,1$
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $(\text{Bi}^{+3})_2(\text{O}^{-2}, \text{Va})_4$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{O}^{-2}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + \text{GBI2O3A} + 0,5 \text{GO2GAS} - 4 RT \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right)$ ${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{Va}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + \text{GBI2O3A} - 1,5 \text{GO2GAS} - 4 RT \left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right)$
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $(\text{Bi}^{+3})_2(\text{O}^{-2}, \text{Va})_4$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{O}^{-2}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + 601060 + 854,6 T - 149,7 T \ln(T) + 0,5 \text{GO2GAS} - 4 R T$ $\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right)$ ${}^0G_{\text{Bi}^{+3};\text{Va}}^{\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3} = + 601060 + 854,6 T - 149,7 T \ln(T) - 1,5 \text{GO2GAS} - 4 R T$ $\left(\frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right)$

$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3},\text{Fe}^{+3},\text{O}^{-2}}^{\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}} = -116461 + 66,603 T + 12,5 \text{GBI2O3A} + 0,5 \text{GFE2O3}$
$\alpha\text{-Bi}_2\text{FeO}_3(1:1)$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3},\text{Fe}^{+3},\text{O}^{-2}}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{FeO}_3} = -76600 + 54,9 T + 0,5 \text{GBI2O3A} + 0,5 \text{GFE2O3}$
$\beta\text{-Bi}_2\text{FeO}_3(1:1)$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3},\text{Fe}^{+3},\text{O}^{-2}}^{\beta\text{-Bi}_2\text{FeO}_3} = -75400 + 53,8 T + 0,5 \text{GBI2O3A} + 0,5 \text{GFE2O3}$
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2)$	${}^0G_{\text{Bi}^{+3},\text{Fe}^{+3},\text{O}^{-2}}^{\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9} = -304172 + 229 T + \text{GBI2O3A} + 2 \text{GFE2O3}$

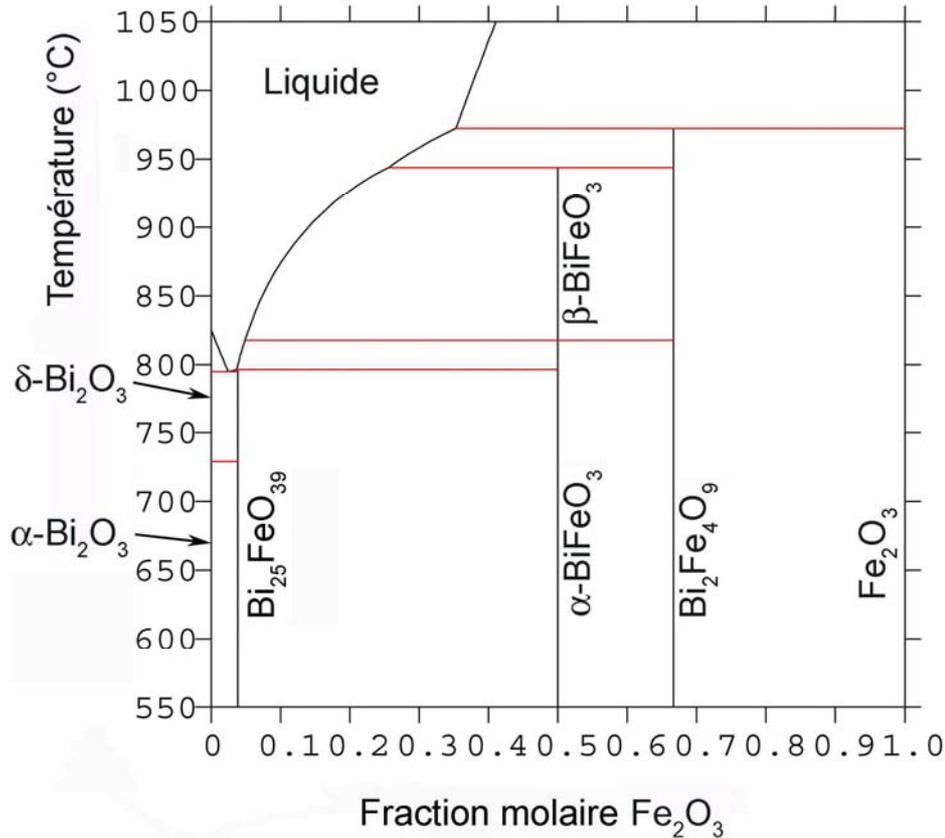


Figure VI-25 : Diagramme d'équilibres de phases Bi₂O₃-Fe₂O₃ calculé

Le jeu de paramètres déterminé par optimisation permet une bonne restitution des données diagrammatiques pour des mélanges de compositions supérieures à 5 mol.% de Fe₂O₃. En effet, pour des teneurs inférieures, les données disponibles pour réaliser cette modélisation sont essentiellement des résultats d'ATD. Il s'avère qu'elles ne permettent pas de savoir si l'équilibre invariant observé à 800°C est de nature péritectique ou eutectique, ni si le composé Bi₂₅FeO₃₉(25:1) est à fusion péritectique ou congruente. Pour ces deux cas, deux solutions numériques qui restituent chacun des deux cas parfaitement peuvent être trouvées alors que les deux diagrammes sont fondamentalement différents dans cette zone riche en Bi₂O₃. Nous avons choisi de suivre les propositions de Sperankaya *et al.*⁶⁸ et Maître *et al.*⁶⁹. Le Tableau

VI-26 compare les caractéristiques des différents équilibres expérimentaux recensés dans le diagramme d'équilibres de phases avec celles calculées à partir des paramètres optimisés.

Tableau VI-26 : Comparaison des caractéristiques des différents équilibres expérimentaux avec celles issues du calcul

Réaction invariante (L = liquide)	Composition respective des phases calculées (mol.% de Fe ₂ O ₃)						Température (°C)	
	Expérimentales			Calculées			Calculée	⁶⁹
L + Fe ₂ O ₃ ↔ Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (1:2)	-	100	66,67	35,3	100	66,67	973	960 ⁶⁸
L + Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (1:2) ↔ β-BiFeO ₃ (1:1)	-	66,67	50	25,1	66,67	50	943	934
α-BiFeO ₃ (1:1) ↔ β-BiFeO ₃ (1:1)	50		50	50		50	818	826
L + α-BiFeO ₃ (1:1) ↔ Bi ₂₅ FeO ₃₉ (25:1)	-	50	3,85	3,6	50	3,84	795	792
L + α-Bi ₂ O ₃ ↔ Bi ₂₅ FeO ₃₉ (25:1)	-	0	3,85	-	-	-	-	800
L ↔ α-Bi ₂ O ₃ + Bi ₂₅ FeO ₃₉ (25:1)	-	-	-	2,4	0	3,84	796	-
α-Bi ₂ O ₃ ↔ δ-Bi ₂ O ₃	0		0	0		0	800	800

Les enthalpies libres standard molaires des trois composés Bi₂₅FeO₃₉(25:1), α-BiFeO₃(1:1) et Bi₂Fe₄O₉(1:2) mesurées par Phapale *et al.*⁷¹, sont comparées aux valeurs calculées à partir de la modélisation (tableau VI-27). Rapportées à une mole de composé, l'écart est relativement faible entre les grandeurs mesurées et celles calculées.

Tableau VI-27 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des enthalpies standard de formation des composés intermédiaires dans le système Bi₂O₃-Fe₂O₃

Composé	Enthalpies standard de formations (kJ.mol ⁻¹)	
	Phapale <i>et al.</i> ⁷¹	Calculée
Bi ₂₅ FeO ₃₉ (25:1)	-7699,8 ± 17,3	-7587
α-BiFeO ₃ (1:1)	-768,4 ± 2,9	-698
Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (1:2)	-2476,0 ± 4,3	-2206

Les valeurs calculées des chaleurs spécifiques des trois composés intermédiaires sont reportées sur le graphique de la figure VI-26 et comparées aux données expérimentales de Phapale *et al.*⁷¹. Les mesures de Cp, très proches pour α-BiFeO₃(1:1), et Bi₂Fe₄O₉(1:2), sont bien restituées par le calcul. En revanche, on observe un écart relativement important entre les valeurs plus faibles concernant Bi₂₅FeO₃₉(25:1) et celles calculées.

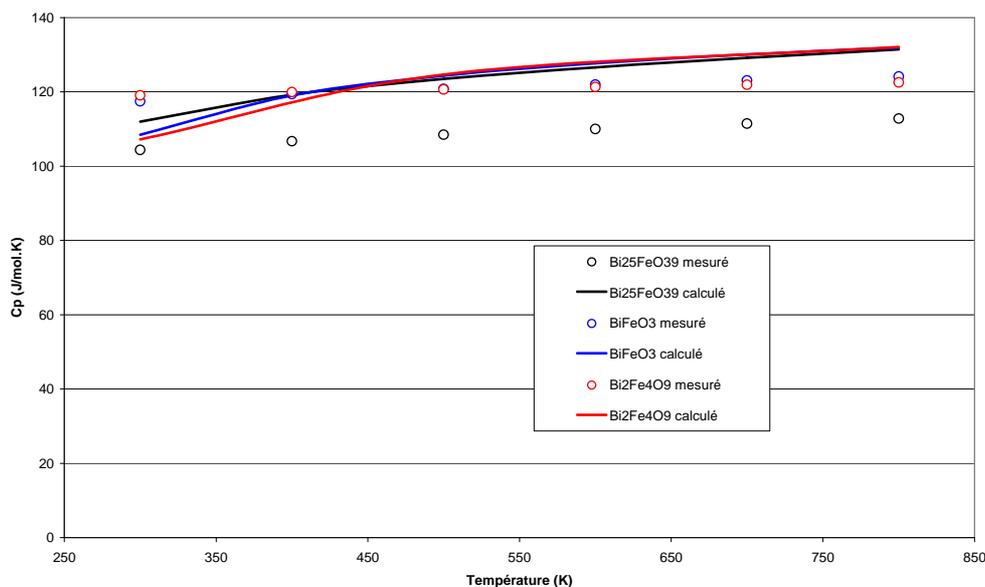


Figure VI-26 : Capacités calorifiques mesurées⁷¹ et calculées relatives aux composés Bi₂₅FeO₃₉(25:1), BiFeO₃(1:1) et Bi₂Fe₄O₉(1:2)

Conclusion

La description de ce système a permis de restituer au mieux les données diagrammatiques et le peu de données thermodynamiques issues de la littérature. Toutefois, cette description n'est pas parfaite du fait de l'ambiguïté restante concernant la fusion du composé Bi₂₅FeO₃₉(25:1). Contrairement à ce qui est observé dans le cas du système PbO-Fe₂O₃, des oxydes sont stables à des températures inférieures à 600°C ce qui peut entraîner des dégradations de l'alliage de structure.

III. Description du système quaternaire Pb-Bi-Fe-O

Introduction

Dans cette étude, la coupe pseudo-ternaire PbO-Bi₂O₃-Fe₂O₃ est proposée. La consultation de la littérature montre qu'aucune description de ce système n'a été effectuée à ce jour. Un seul composé quaternaire PbBiFeO₄ a été identifié par Slovyanskikh *et al.*⁷² à 827°C lors d'une étude de composés PbBiMO₄ (M = Fe, Co, Ni). Au regard du manque d'information sur ce système, un important travail expérimental est entrepris de manière à pouvoir disposer d'un

plus grand d'informations diagrammatiques. Des recuits isothermes sont effectués principalement, notamment à 400°C et 600°C, sous air.

III.1. Ebauche de la section isotherme à 600°C

Pour décrire cette section isotherme la démarche suivante a été adoptée en préambule à cette étude. La section isotherme à 600°C a été calculée à partir de la seule modélisation des trois bordures binaires (figure VI-27). Ce résultat a un caractère uniquement prévisionnel. Il n'indique qu'une tendance des équilibres entre les phases définies dans la banque de données thermodynamiques. Cette banque étant établie à partir des descriptions des trois sous-systèmes binaires, toutes les phases binaires existantes dans les sous-systèmes à 600°C sont stables également dans le système ternaire : en plus des trois composés purs, $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ (1:3), $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (4:5), $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ (6:1) et la solution solide β_{ss} pour le binaire Bi_2O_3 - PbO , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (25:1), α - BiFeO_3 (1:1) et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (1:2) pour le système Fe_2O_3 - Bi_2O_3 et aucun composé pour le troisième binaire PbO - Fe_2O_3 . En revanche ce calcul prévisionnel ne peut pas rendre compte de la solubilité éventuelle ternaire de ces phases binaires ou de l'existence d'un ou plusieurs composés ternaires.

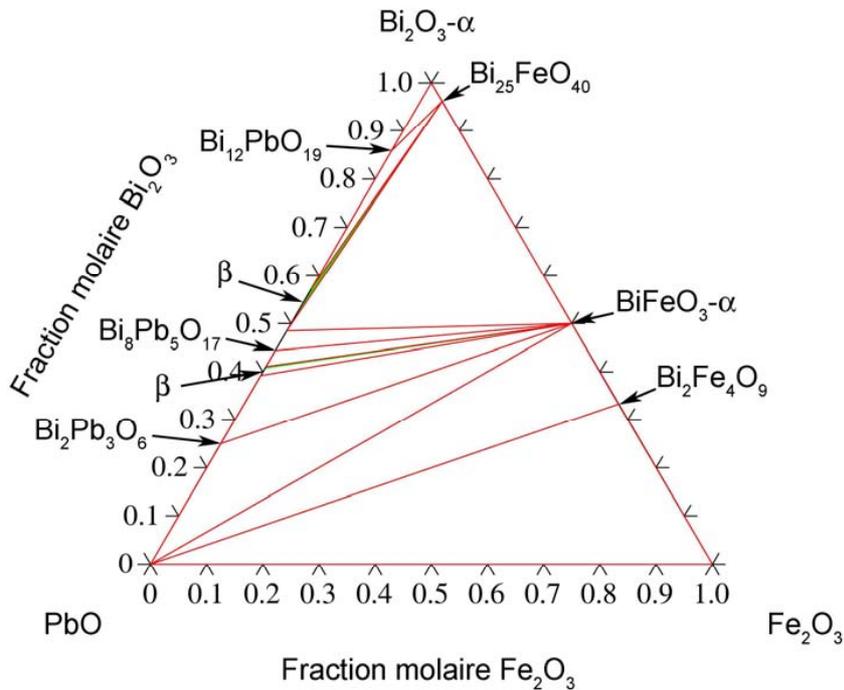


Figure VI-27 : Prédiction de la section isotherme à 600°C du pseudo-ternaire PbO - Bi_2O_3 - Fe_2O_3 calculée à partir de la banque de données binaires

III.2. Etude de la section isotherme à 600°C

Le résultat du calcul prévisionnel est utilisé pour cibler les essais expérimentaux. Ainsi, des mélanges d'oxydes déterminés sont préparés et recuits en condition isotherme dans le but de valider (ou non) les équilibres prévus et vérifier l'existence du composé quaternaire PbBiFeO_4 identifié par Slovyanskikh *et al.*⁷². Cinq compositions sont préparées : elles appartiennent aux domaines à trois phases comme indiqué sur la figure VI-28.

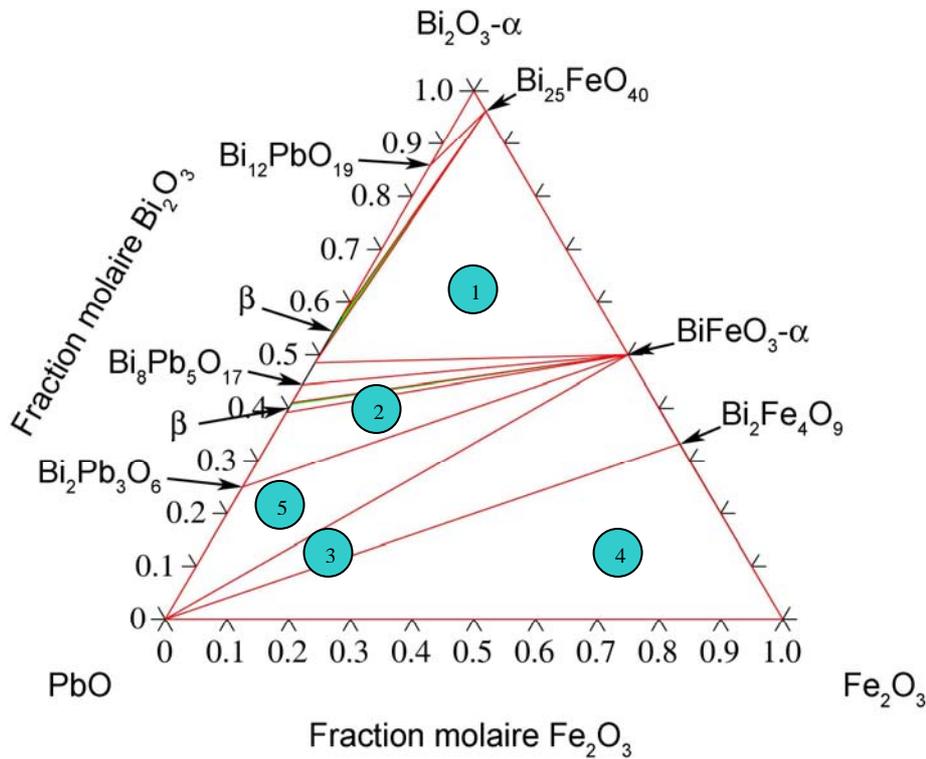


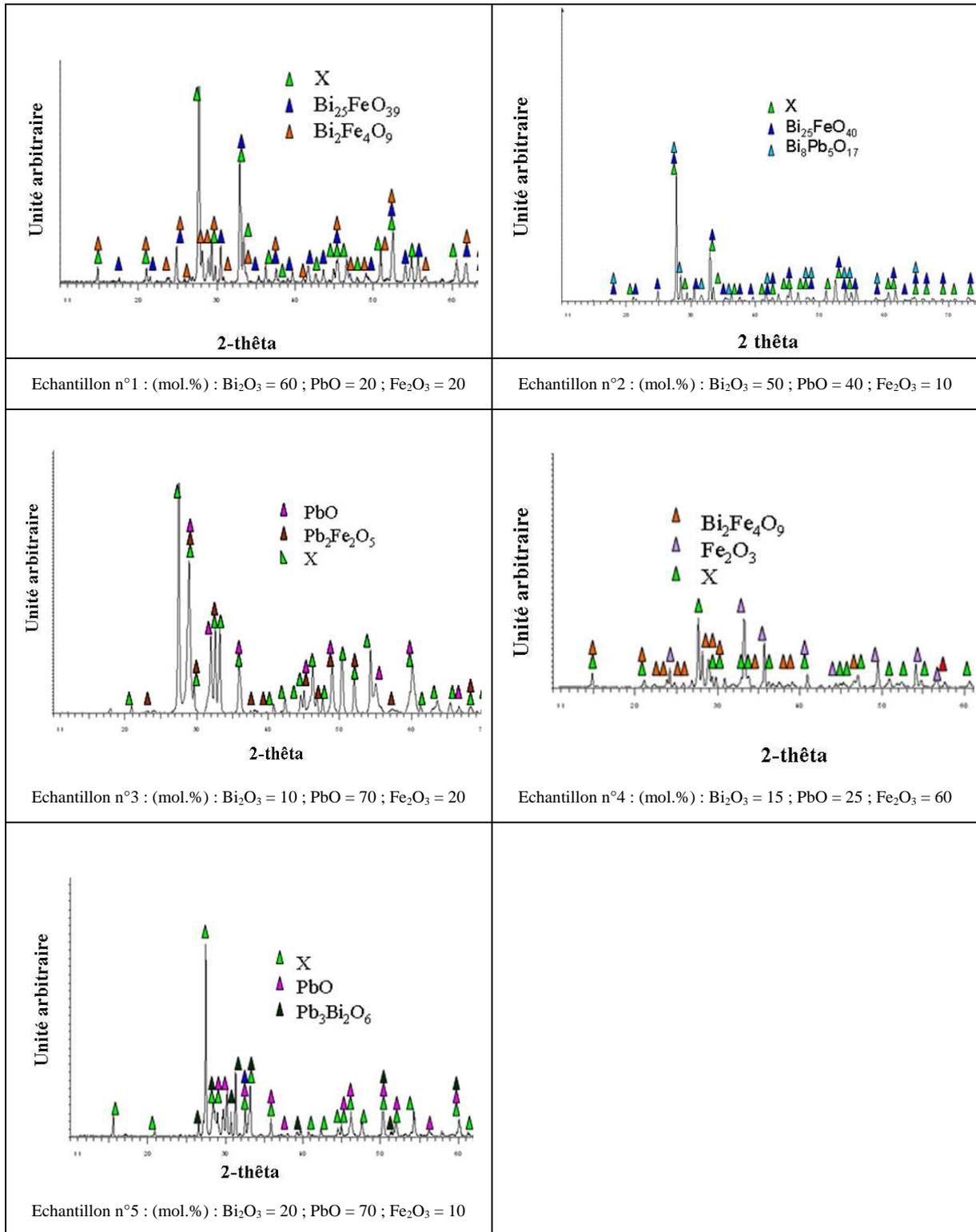
Figure VI-28 : Emplacements des compositions des échantillons synthétisés

Ces cinq compositions ont été synthétisées sous forme de pastilles en mélangeant les poudres d'oxydes de PbO , Bi_2O_3 et Fe_2O_3 . Les échantillons sont ensuite placés sur des barquettes en alumine aspergées de BN. L'ensemble est introduit dans un four à 600°C pendant trois semaines avant d'être trempés à l'air.

III.2.1. Analyses par diffraction des rayons X

Pour chacun des échantillons synthétisés, les phases identifiées et le diffractogramme de DRX correspondant sont reportés dans le tableau VI-28.

Tableau VI-28 : Diffractogrammes de DRX des échantillons synthétisés



Les conclusions majeures tirées de ces résultats expérimentaux sont listées ci-dessous.

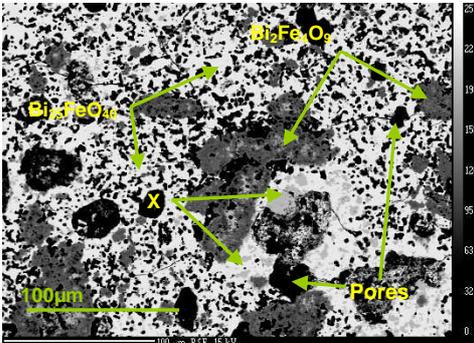
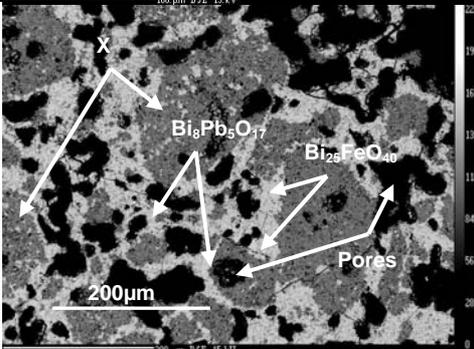
1. Les résultats obtenus ne sont pas cohérents avec ceux annoncés par le calcul ce qui n'est pas surprenant compte tenu de l'existence supposée du composé quaternaire.
2. Les différents équilibres font intervenir une phase inconnue notée X.

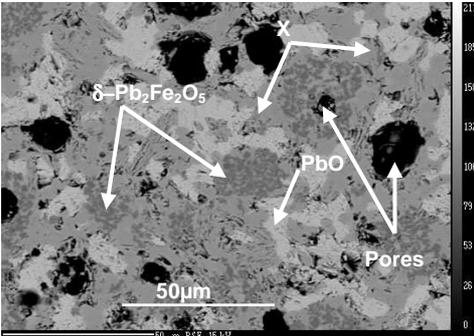
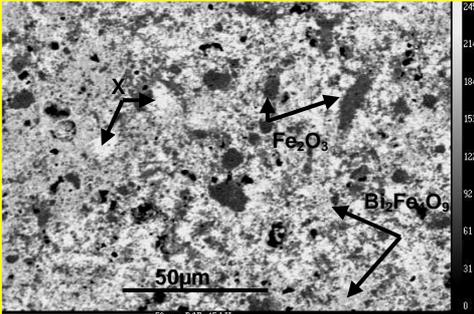
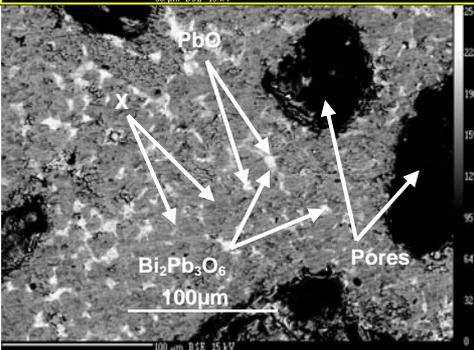
3. Lors de l'étude du système PbO-Fe₂O₃, l'invariant détecté par ATD et identifié par les maintiens isothermes correspondant à la décomposition eutectoïde $\delta\text{-Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1) \leftrightarrow \text{PbO-M} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ a été mesuré à 680°C. La présence de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ lors de la synthèse de l'échantillon n°3 conduit à la stabilisation du composé $\delta\text{-Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$ à plus basse température.

III.2.2. Analyses métallographiques

La composition de la phase X et des autres en équilibres ont été déterminées par des études métallographiques afin de nous renseigner sur la composition et la nature des équilibres entre ces phases (tableau VI-29), notamment d'apporter des précisions sur la phase X. Le composé noté X ci-dessus obtenus lors de ces différents recuits à 600°C correspond à celui identifié par⁷².

Tableau VI-29 : Compositions chimiques des phases observées lors des analyses métallographiques pour les alliages $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_y(\text{PbO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_z$

Numéro de l'alliage	Micrographies	Composition des échantillons (at.%)			
		Phases	Bi ₂ O ₃	PbO	Fe ₂ O ₃
1		Bi ₂₅ FeO ₃₉ (25:1)	93,23	3,24	3,53
		X	26,58	48,65	24,77
		Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (1:2)	32,38	5,14	62,48
2		Bi ₂₅ FeO ₃₉ (25:1)	86,75	10,82	2,43
		X	37,86	62,14	0
		Pb ₅ Bi ₈ O ₁₇ (4:5)	24,57	51,07	24,36

Numéro de l'alliage	Micrographies	Composition des échantillons (at.%)			
		Phases	Bi ₂ O ₃	PbO	Fe ₂ O ₃
3		PbO-M	1,08	97,64	1,28
		X	18,26	63,66	18,03
		δ-Pb ₂ Fe ₂ O ₅ (2:1)	6,43	61,53	32,04
4		X	24,22	50,12	25,66
		Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (1:2)	29,15	15,8	55,05
		Fe ₂ O ₃	0,51	1,81	97,68
5		PbO-M	5,83	0,15	94,02
		Pb ₃ Bi ₂ O ₆ (3:1)	26,00	74,00	0,00
		X	19,53	60,97	19,50

Ces résultats confirment ceux obtenus lors des analyses par DRX. De plus, ils montrent que les phases des pseudo-binaires et la phase quaternaire admettent des domaines d'extension. Afin de compléter la description de ce système d'autres recuits ont été effectués et analysés suivis des analyses métallographiques et de DRX.

III.2.3. Caractérisations complémentaires

a) Etude expérimentale des différents équilibres entre phases :

Plusieurs maintiens isothermes ont été réalisés à 600°C et durant trois semaines. Le tableau VI-30 résume l'ensemble des compositions étudiées et les résultats obtenus des différentes analyses.

Tableau VI-30 : Compositions chimiques des phases observées lors des analyses métallographiques et DRX pour les alliages $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_y(\text{PbO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_z$

Composition des échantillons (mol.%)			Observation à la microsonde (mol.%)			
Fe_2O_3	Bi_2O_3	PbO	Phases	Fe_2O_3	PbO	Bi_2O_3
5	80	15	PbBiFeO_4	25,00	51,00	24,00
			$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$	3,02	6,36	90,62
10	20	70	PbBiFeO_4	19,50	60,97	19,53
			PbO-M	0,15	94,02	5,83
			$\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6(3:1)$	0,00	74,00	26,00
10	30	60	PbBiFeO_4	21,15	56,87	21,98
			$\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$	0,00	55,54	44,46
			$\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6(3:1)$	0,92	73,46	25,62
10	50	40	PbBiFeO_4	24,36	51,07	24,57
			$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$	2,43	10,82	86,75
			$\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$	0,00	55,50	44,50
15	10	75	PbBiFeO_4	18,03	63,66	18,26
			$\delta\text{-Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$	32,04	61,53	6,43
			PbO-M	1,28	97,64	1,08
21	21	58	PbBiFeO_4	21,33	56,87	21,80
			$\delta\text{-Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$	32,63	58,94	8,43
25	5	70	$\delta\text{-Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$	33,61	60,06	6,33
			PbO-M	1,69	96,97	1,34
28	44	28	PbBiFeO_4	24,31	51,52	24,17
			$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$	3,20	4,95	91,85
			$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2)$	60,94	6,72	32,34
30	65	5	PbBiFeO_4	24,77	48,65	26,58
			$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$	3,53	3,24	93,23
			$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2)$	62,48	5,14	32,58
35	20	45	PbBiFeO_4	24,71	51,96	23,33
			Fe_2O_3	95,88	3,28	0,84
			$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6)$	85,52	14,05	3,43
37	60	30	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$	4,51	2,18	93,30
			$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2)$	63,70	1,71	34,57
60	15	25	PbBiFeO_4	25,66	50,12	24,22
			Fe_2O_3	97,68	1,81	0,51
			$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2)$	56,52	15,42	28,04
80	10	10	PbBiFeO_4	26,77	49,31	23,92
			$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2)$	60,80	10,54	28,66
			Fe_2O_3	98,96	0,73	0,31

Le composé ternaire PbBiFeO_4 mentionné dans la littérature⁷² a été observé expérimentalement. Ce n'est pas un composé stœchiométrique : son domaine d'équilibre s'étend vers des teneurs en PbO croissantes suivant un rapport $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ avoisinant 1. La solubilité en Fe_2O_3 est quasi nulle dans les différents composés de la bordure Bi_2O_3 -PbO sauf en ce qui concerne PbO-M. La présence de Bi_2O_3 dans PbO permet la solubilité d'environ 1,5 mol.% Fe_2O_3 contrairement à ce qui a été observé dans le pseudo-binaire PbO - Fe_2O_3 . En ce qui concerne la bordure Bi_2O_3 - Fe_2O_3 , le composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2)$ s'enrichit en PbO à teneur en Bi_2O_3 constante. Enfin, la phase δ - $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$ admet un domaine de non-stœchiométrie. A partir de ces résultats, une coupe isotherme à 600°C résultant de cette étude expérimentale a été tracée (figure VI-29).

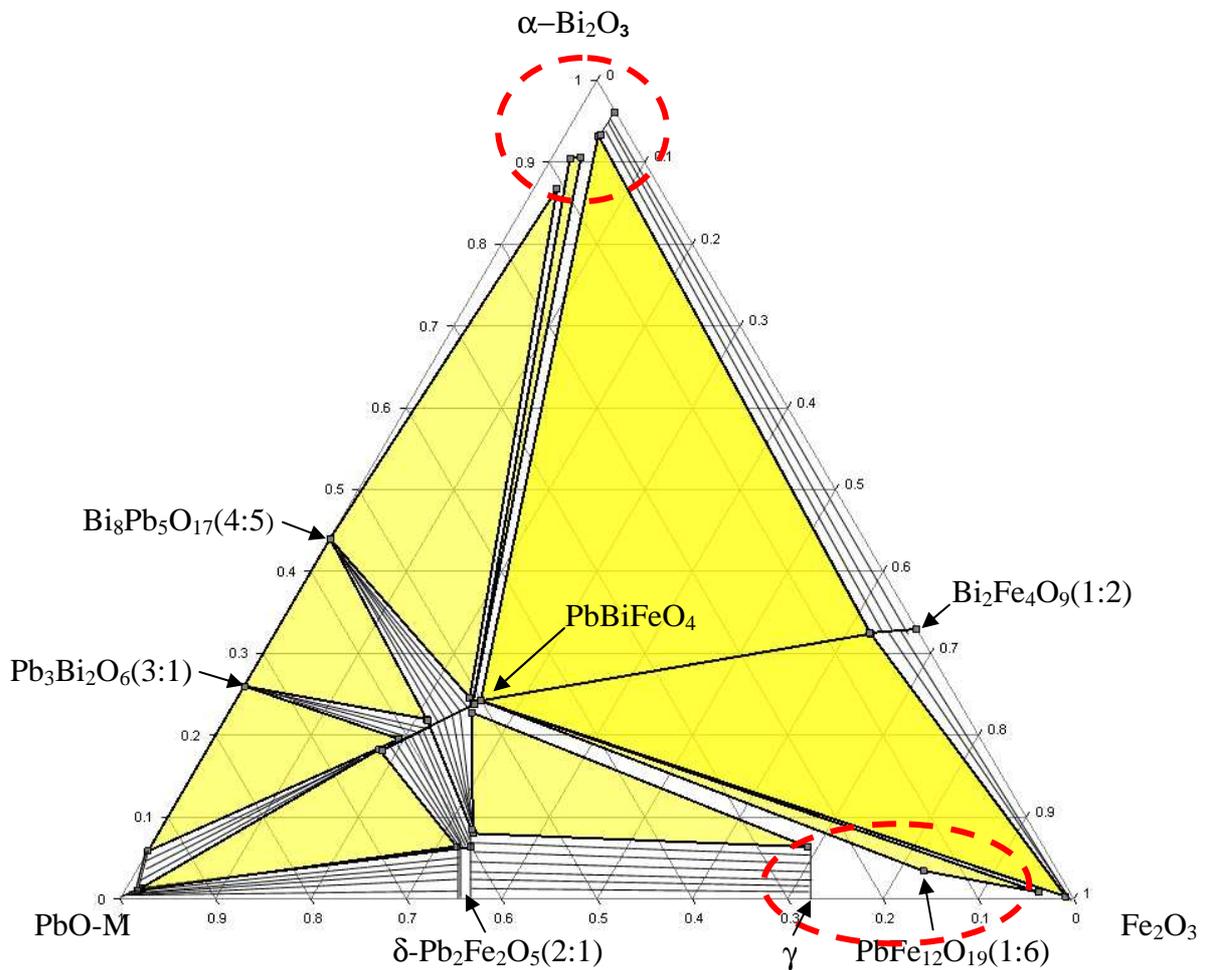


Figure VI-29 : Section expérimentale isotherme à 600°C du système Bi_2O_3 - Fe_2O_3 -PbO

Dans le but d'obtenir une description thermodynamique complète de ce système, l'étude des divers équilibres par ATD couplée avec des recuits isothermes est entreprise afin de déterminer les différents invariants entre toutes les phases.

b) Etude expérimentale du composé $PbBiFeO_4$:

Le composé ternaire $PbBiFeO_4$ a été étudié par ATD et par analyse thermomécanique (ATM). Les échantillons ont tout d'abord été formés par compaction de poudres (charge 2,5 t, diamètre 13 mm) puis recuits 2 semaines à 600°C. Les cycles thermiques ($5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sont représentés sur le graphique VI-30.

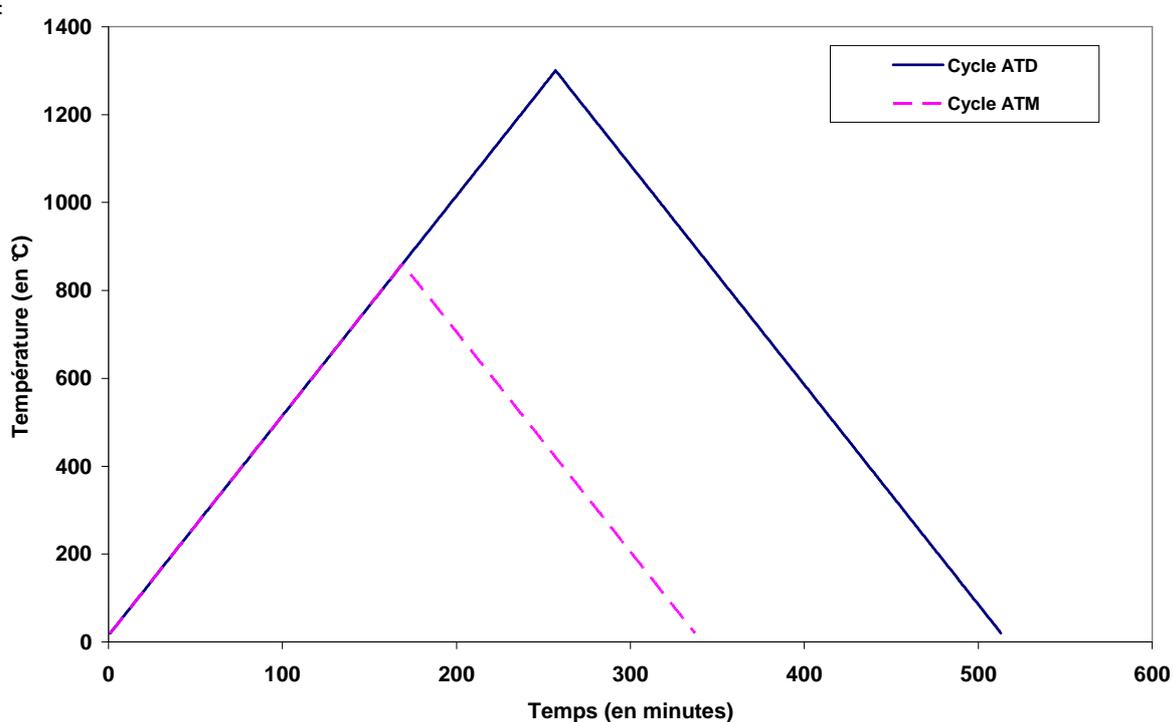


Figure VI-30 : Cycle thermique mise en place pour les études de $PbBiFeO_4$

Sur la figure VI-31 n'est représentée que la montée en température puisqu'à 1300°C les échantillons sont sous forme liquide et réagissent avec le creuset en alumine. Le signal obtenu au refroidissement n'est donc plus représentatif de la composition de l'échantillon de départ.

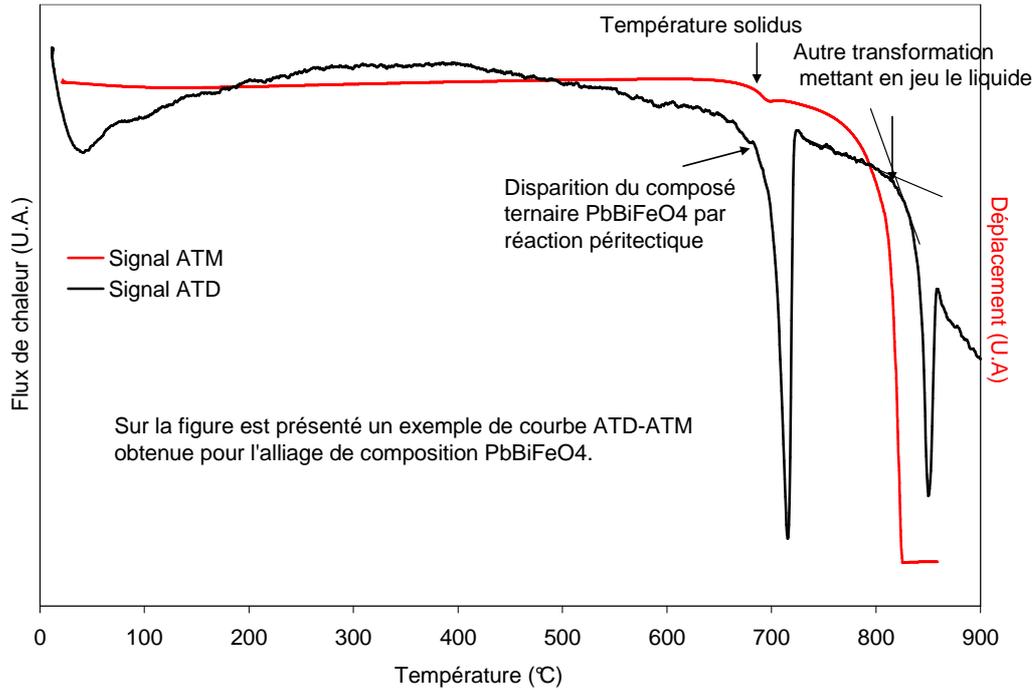


Figure VI-31 : Courbes d'ATD et ATM réalisées sur le composé PbBiFeO_4

A la température d'environ 690°C , les deux courbes montrent une rupture de pente qui correspond à la disparition du composé PbBiFeO_4 , ce qui a été confirmé par DRX. L'analyse d'échantillons recuits à 750°C et 850°C indique que l'équilibre invariant à 690°C est de nature péritectique et qu'au-delà le liquide est en équilibre avec un composé solide dont la composition reste à déterminer.

Conclusion

L'étude thermodynamique du système $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, menée dans cette partie a permis de préciser la majorité des domaines de stabilité des phases présentes à la température de 600°C et de déterminer la plupart des domaines d'équilibres entre toutes ces phases. De plus, cette étude a permis de détecter l'existence d'un seul composé quaternaire à cette température. Elle a permis de montrer aussi que la présence du composé $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ conduit à la stabilisation du composé $\delta\text{-Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$ à une température inférieure à celle correspondant à sa décomposition eutectoïde dans la bordure pseudo-binaire $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$.

Cependant, la connaissance de la section isotherme à 600°C n'est pas encore complète. En effet, l'exploration expérimentale n'est pas aisée dans la zone riche en Bi_2O_3 où plusieurs

phases de compositions très proches sont présentes, *i.e* $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$ et $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(6:1)$, ce qui rend l'analyse compositionnelle particulièrement complexe. De plus, les équilibres de phases de la zone très riche en Fe_2O_3 ne sont pas déterminés avec précision en raison de la présence de composés, notamment Fe_2O_3 , dont la fusion très élevée et éloignée de 600°C rend la mise en équilibre beaucoup plus lente.

Par ailleurs, d'autres synthèses d'alliages ont été réalisées afin d'étudier la section isotherme à 400°C du système. Après 2 mois de recuit à cette température, les échantillons ont été analysés par DRX et microsonde électronique. Ces analyses ont montré dans les deux cas que les échantillons n'ont pas atteint l'équilibre thermodynamique puisque l'on observe la présence des trois composés purs dans les mêmes proportions qu'au départ. Ainsi, la cinétique de réaction est trop lente. En effet des composés tels que $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}(6:1)$ et PbBiFeO_4 ou BiFeO_3 par exemple sont stables à cette température.

Références bibliographiques : Chapitre VI

- ¹ H.A. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 9 (1988) 106-127.
- ² D. Risold, J.I. Nagata, R.O. Suzuki, *J. Phase Equilibria*, 19 (1998) 213-233.
- ³ B. Sundman, J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids*, 42 (1981) 297-301.
- ⁴ M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Ågren, *Metall. Trans., A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, 16 A (1985) 261-266.
- ⁵ B. Isecke, J. Osterwald, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 115 (1979) 17-24.
- ⁶ G. Malmros, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 384-396.
- ⁷ H.A. Harwig, *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, 444 (1978) 154-166.
- ⁸ C.B. Griffith, M.W. Mallett, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953), 1832-1834.
- ⁹ G. Gattow, D. Schütze, *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, 328 (1964) 44-68.
- ¹⁰ D. Risold, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, H.L. Lukas, S.G. Fries *J. Phase Equilibria*, 16 (1995) 223-234.
- ¹¹ H.A. Wriedt, *Journal of Phase Equilibria*, 12(2), (1991) 170-200.
- ¹² T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Materials Park OH, USA (1996).
- ¹³ M. Selleby, B. Sundman, *Calphad*, 20(3), (1996) 381-392.
- ¹⁴ J.P. Coughlin, E.G. King, K.R. Bonnickson, *J. Am. Soc.*, 73, (1951) 3891-3893.
- ¹⁵ F. Groenvold, E.J. Samuelsen, *J. Phys. Chem. Solids*, 36(4), (1975) 249-56.
- ¹⁶ K. Krupka, *personal communication via J.Haas* (1974).
- ¹⁷ F. Gronvold, E.F. Westrum. *J. Am. Chem. Soc.*, (1959), 81.
- ¹⁸ L. Belladen, *Chimica Italiana*. 52 (1922) 160-164.
- ¹⁹ J.C. Boivin, D. Thomas, G. Tridot, *C. R. Acad. Sc. (France)*, C268 (1969) 1149-1151.
- ²⁰ J.C. Boivin, G. Tridot, *C. R. Acad. Sc. (France)*, 278 (1974) 865-867.
- ²¹ R.M. Biefeld, S.S. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (1981) 182-184.
- ²² G.A. Bordovskii, A.B. Zarkoi, *J. Phys. Stat. Solidi.*, 87 (1985) K7-K12.
- ²³ O.A. Vikhрева, I.N. Dubrovina, A.M. Yankin, V.F. Balakirev, *Z. Neorg. Khim.*, 38 (1993) 1215-18.
- ²⁴ Y. Zhang, N. Sammes, Y. Du, *Solid State Ionics*, 124 (1999) 179-184.
- ²⁵ M. Gemmi, L. Righi, G. Calestani, A. Migliori, A. Speghini, M. Santarosa, M. Bettinelli, *Ultramicroscopy*, 84 (2000) 133-142.
- ²⁶ M.G. Fee, N.M. Sammes, G. Tompsett, T. Stoto, A.M. Cartner, *Solid State Ionics*, 95 (1997) 183-189.

- ²⁷ F. Honnart, J.C. Boivin, D. Thomas, K.J. De Vries, *Solid State Ionics*, 9/10 (1983) 921-924.
- ²⁸ N.M. Sammes, R.J. Phillips, M.G. Fee, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 121-126.
- ²⁹ M. Santarosa, L. Righi, M. Gemmi, A. Speghini, A. Migliori, G. Calestani, M. Bettinelli, *J. Solid State Chem.*, 144 (1999) 255-262.
- ³⁰ A. Watanabe, Y. Kitami, S. Takenouchi, J.O. Bovin, N. Sammes, *J. Solid State Chem.*, 144 (1999) 195-204.
- ³¹ L. Righi, G. Calestani, M. Gemmi, A. Migliori, M. Bettinelli, *Acta Cryst.*, B57 (2001) 237-243.
- ³² R. Ganesan, T. Gnanasekaran, R.S. Srinivasa, *J. Nucl. Mat.*, 375 (2008) 229-242.
- ³³ S.A. Shaaban, M.F. Abadir, A.N. Mahdy, *Transactions & Journal of the British Ceramic Society*, 83(4), (1984) 102-105.
- ³⁴ S. Zhongbao, L. Kuiren, M. Bo, L. Ying, Yang. Yuqing, *J. Inorg. Mater.*, 11 (1996) 570-572.
- ³⁵ A. Brăileanu, M. Zaharescu, D. Crişan, E. Segal, *J. Therm. Anal.*, 49 (1997) 1197-1205.
- ³⁶ JCPDS – International Centre for Diffraction Data (2003).
- ³⁷ A.D. Murray, C.R.A. Catlow, F. Beech, J. Drennan, *J. Solid State Chem.*, 62 (1986) 290-296.
- ³⁸ S. Mazumdar, *Ind. J. Phys.*, 67A (1993) 45-52.
- ³⁹ N. Rangavittal, T.N. Gururow, C.N.R. Rao, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31 (1994) 409-422.
- ⁴⁰ J. Lumsden, *Acad. Press*, London and New York (1966).
- ⁴¹ B. Codron, P. Perrot, G. Tridot, *C. R. Acad. Sc. (France)*, 274 (1972) 398-400.
- ⁴² G.M. Mehrotra, M.G. Frohberg, M.L. Kapoor, *Can. Metall. Quarterly*, 15 (1976) 215-217.
- ⁴³ M.G. Frohberg, *Neue Hütte*, 24 (1979) 225-227.
- ⁴⁴ S. Itoh, A. Kikushi, *High Temp. Mater. Processes*, 23 (2004) 291-304.
- ⁴⁵ R. Ganesan, R. Venkatakrishnan, R. Asuvathraman, K. Nagarajan, T. Gnanasekaran, R.S. Srinivasa, *Thermochim. Acta*, 439 (2005) 27-31.
- ⁴⁶ A.T. Dinsdale, *Calphad*, 15(4) (1991) 317-425.
- ⁴⁷ B. Hallstedt, D. Risold, L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 1085-1094.
- ⁴⁸ B. Hallstedt, D. Risold, L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 2629-2636.
- ⁴⁹ U. Delicat, K. Gruber, A. Püttner, E.J. Zehnder, M. Trömel, *J. Solid State Chem.*, 102 (1993) 209-212.

- ⁵⁰ P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* (on CD-ROM), Version 1.0, Release 2007/8, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA.
- ⁵¹ B. Jansson, *Thesis*, Royal Institute of Technology, Stockholm (1984).
- ⁵² B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson, *Calphad*, 9 (1985) 153-190.
- ⁵³ A. Cocco, *Annali di Chimica*, 45 (1955) 737-753.
- ⁵⁴ J. Cassedanne, *Anais. Acad. Bras. Cienc.*, 36(4), (1964), 417-422.
- ⁵⁵ W. Berger, F. Pawlek, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 28, (1957) 101-108.
- ⁵⁶ E.V. Margulis, N.I. Kopylov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 5 (1960) 2471-2476.
- ⁵⁷ A.J. Mountvala, S.F. Ravitz, *J. of the Am. Ceram. Soc.*, 45 (1962) 285-288.
- ⁵⁸ D.M. Chizhikov, T.E. Konvshkova, *Tr. Inst. Met. im. A. A. Baikova*, 12 (1963) 72-78.
- ⁵⁹ V.E. Rudnichenko, B.L. Dobrotsvetov, D.M. Kheiker, *Gos. Nauchn.-Issled.*, 23 (1965) 389-99.
- ⁶⁰ S. Hilpert et A. Lindner, *Z. Phys. Chem.*, 22, (1933) 95.
- ⁶¹ H.D. Jonker, *J. Crystal Growth*, 28(2), (1975) 231-239.
- ⁶² J. Mexmain, S.L. Hivert, *Annales de Chimie*, 3(2), (1978) 91-97.
- ⁶³ M. Nevriiva, K. Fischer, *Materials Research Bulletin*, 21(11), (1986) 1285-1290.
- ⁶⁴ J.L. Rivolier, M. Ferriol, R. Abraham, M.T. Cohen-Adad, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 30(7-8), (1993).727-739.
- ⁶⁵ P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, London and New York (1988).
- ⁶⁶ M. Selleby, B. Sundman, *Calphad*, 20(3), (1996) 381-392.
- ⁶⁷ H. Koizumi, N. Niizeki, T. Ikeda, *Japanese Journal of Applied Physics*, 3(8), (1964) 495-496.
- ⁶⁸ E.I. Speranskaya, V.M. Skorikov, E. Ya Kode, V.A. Terektova, *Bull. Acad. Sci. USSR*, 5 (1965) 873-74 (in Russian).
- ⁶⁹ A. Maître, M. François, J.C. Gachon, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 25 (2004) 59-67.
- ⁷⁰ R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, J.F. Scott, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 77(1), (2008) 014110/1-014110/11.
- ⁷¹ S. Phapale, R. Mishra, D. Das, *J. Nucl. Mat.*, 373(1-3), (2008) 137-141.
- ⁷² V.K. Slovyanskikh, N.T. Kuznetsov, L.F. Martynova, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 38(1), (1993) 10.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'est intéressé au choix de l'alliage T91 comme matériau de structure des réacteurs ADS à travers l'étude de sa réactivité avec la cible de spallation constituée par un alliage eutectique plomb-bismuth liquide (LBE). Sa contribution au développement des matériaux, thème qui s'inscrit dans le cadre du GDR GEDEPEON, a consisté dans un premier temps à l'élaboration des revêtements à bases de chrome, d'aluminium et de bore et à l'évaluation de leurs propriétés mécaniques et chimiques.

Tout d'abord, nous rappellerons que le développement de ces nouveaux revêtements (carbures, borures et aluminures) a été rendu possible par la méthode de pack cémentation et que leur optimisation a été réalisée par une approche cinétique et thermodynamique. L'élaboration du revêtement de chrome a permis d'obtenir une couche de carbure Cr_{23}C_6 poreuse et une couche de diffusion Fe-Cr. Les traitements thermiques d'austénitisation et de revenu sont nécessaires quand la température de dépôt est supérieure à 750°C afin de retrouver les propriétés mécaniques requises à l'utilisation de l'acier T91. L'aluminisation et la boruration ont conduit à la formation de revêtements bicouches sur le substrat d'acier T91. Ils sont constitués respectivement de FeAl_3 et Fe_2Al_5 et de FeB et Fe_2B .

Le deuxième aspect de ce travail concernant les mesures de mouillabilité par l'alliage eutectique Pb-Bi a permis de classer ces matériaux au regard de leur aptitude à être mouillé par l'alliage liquide de la façon suivante : Fer pur < T91 aluminisé < T91 boruré < T91 < T91 chromisé. Ces matériaux ont aussi été classés du point de vue de leur comportement à la sollicitation mécanique du Small Punch Test. Ainsi :

- le revêtement de chrome s'il n'améliore pas de façon évidente la plasticité de l'acier, il ne dégrade surtout pas les performances de l'acier T91 en introduisant une quelconque fragilité,
- les matériaux revêtus d'aluminium et de bore tout en conservant un comportement ductile présentent une plasticité inférieure à celle de l'acier T91.

Enfin, le dernier volet de cette partie de l'étude des matériaux a consisté en la caractérisation de l'oxydation et de la corrosion par l'alliage plomb-bismuth de l'acier T91 nu ou revêtu. Les revêtements à base d'aluminium, de bore et de chrome cités précédemment ont été élaborés principalement dans le but d'améliorer la résistance chimique de l'acier. Au cours des tests de dégradation, les constatations faites sont les suivantes :

- quelles que soient les conditions, l'acier nu se dégrade ;
- sous air à 815°C ou sous des pressions réduites d'oxygène (10^{-6} et 10^{-14} atm) en présence de LBE à 600°C , les revêtements d'aluminium et de chrome empêchent la dégradation de l'acier contrairement au revêtement de bore ;

- sous air et au contact du LBE à 600°C, aucun revêtement n'apporte la protection nécessaire pour empêcher la dégradation de l'acier sur le long terme (3 mois).

De plus, les échantillons immergés dans le LBE, à l'air et à 600°C ont montrés la formation d'oxydes mixtes de Fe-Pb-Bi-Cr-Al qui conditionnent la mouillabilité des matériaux. Cette situation a montré la nécessité d'entreprendre une étude thermodynamique du système complexe Fe-Pb-Bi-Cr-Al-O afin de déterminer l'ensemble des équilibres entre phases qui déterminent le déroulement des réactions de corrosion.

La deuxième partie de ce travail a donc été consacrée à l'étude thermodynamique du système multiconstitué Pb-Bi-Fe-O-Hg. Elle a tout d'abord consisté à établir une synthèse de la connaissance actuelle de ce système et de ses sous-systèmes, aussi bien du point de vue des données diagrammatiques que des données thermodynamiques. L'ensemble de ces informations a servi à la description par l'approche CALPHAD.

Concernant les bordures métalliques, la synthèse bibliographique a révélé l'existence de cinq des six modélisations nécessaires des sous-systèmes binaires. La poursuite de ce travail a donc conduit à la réalisation de la modélisation de la bordure binaire Bi-Fe et de celles des deux systèmes ternaires Pb-Bi-Fe et Pb-Bi-Hg. A la température de fusion de l'alliage eutectique Pb-Bi (125,5°C), seules deux phases intermétalliques ϵ et HgPb_2 sont stables en plus des trois métaux purs Pb, Bi et Fe. Dans les conditions de température de fonctionnement (entre 300°C et 600°C), seul le fer solide est en équilibre avec le liquide eutectique. Il est important de signaler que la répulsion entre la phase liquide et la solution solide primaire de fer est telle que cette dernière n'admet qu'une extrêmement faible solubilité en plomb et en bismuth dans toute la gamme de températures considérée. En l'absence d'oxygène, aucun composé à point de fusion élevé ne se forme entre l'acier et la cible de spallation.

Concernant les bordures contenant l'oxygène, ce travail s'est attaché à rechercher quelles étaient les trois formes stables des oxydes de plomb, de bismuth et de fer dans les conditions de fonctionnement du réacteur MEGAPIE. Il s'est avéré qu'elles sont respectivement PbO , Bi_2O_3 et Fe_2O_3 . Pour cette raison, le travail de thèse s'est orienté vers l'étude du système d'oxydes $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La revue bibliographique a mis en évidence plusieurs contradictions concernant les diagrammes d'équilibres de phases de deux sous-systèmes pseudo-binaires : des versions différentes de $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ et de $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ étaient proposées dans la littérature. Les nombreux désaccords sont relatifs à la composition des phases intermédiaires pouvant se former, à leur domaine d'homogénéité, mais aussi à leur

stabilité en température. Des investigations expérimentales ont été menées, visant à lever ces incertitudes et à compléter la connaissance de ces diagrammes de phases. Pour cela, des synthèses d'alliages par mélange de poudres suivies de maintiens isothermes et de trempes, associées à des analyses thermiques différentielles et aux techniques classiques de caractérisation (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et microsonde électronique de Castaing), ont permis de montrer que des oxydes mixtes de PbO et Bi₂O₃ se forment et certains d'entre eux sont stables entre la température ambiante et 600°C. Ils peuvent donc avoir une action néfaste en regard de la dégradation de l'acier T91 par érosion dans la cible de spallation. A l'inverse, aucun composé intermédiaire existant dans le système PbO-Fe₂O₃ n'est stable.

En restituant au mieux les données diagrammatiques et les données thermodynamiques, une modélisation a ensuite été proposée pour chacune des trois bordures pseudo-binaires. Dans le cas du système Bi₂O₃-Fe₂O₃, la description n'est pas parfaite du fait de l'ambiguïté restante concernant la fusion du composé Bi₂₅FeO₃₉(25:1). Il est à noter que ce système présente aussi des oxydes mixtes stables à des températures inférieures à 600°C ce qui peut entraîner des dégradations de l'alliage de structure.

A propos du système pseudo-ternaire PbO-Bi₂O₃-Fe₂O₃, la consultation de la littérature s'est avérée infructueuse puisque aucune description de ce système n'a été effectuée à ce jour. Son étude a nécessité une étape préalable qui a consisté à calculer sa section isotherme à 600°C à partir de la seule modélisation des trois bordures pseudo-binaires. Le résultat obtenu n'a qu'un caractère prédictif et les équilibres entre les phases définies grâce à la banque de données thermodynamiques n'indiquent qu'une tendance. En effet, le calcul prévisionnel ne peut pas rendre compte de la solubilité éventuelle ternaire de ces phases binaires ou de l'existence d'un ou plusieurs composés ternaires. Néanmoins, il permet de cibler les compositions des essais expérimentaux. Ainsi, l'étude menée a précisé la majorité des domaines de stabilité des phases présentes à la température de 600°C et déterminé la plupart des domaines d'équilibres entre toutes ces phases. De plus, cette étude a permis de détecter l'existence d'un seul composé quaternaire à cette température et d'en déterminer sa température de fusion. Elle a montré aussi que la présence du composé α -Bi₂O₃ conduit à la stabilisation du composé δ -Pb₂Fe₂O₅(2:1) à une température inférieure à celle correspondant à sa décomposition eutectoïde dans la bordure pseudo-binaire PbO-Fe₂O₃. Cependant, la connaissance de la section isotherme à 600°C n'est pas encore complète. En effet, l'exploration expérimentale n'est pas aisée dans la zone riche en Bi₂O₃ où plusieurs phases de

compositions très proches sont présentes, *i.e.* α -Bi₂O₃, Bi₂₅FeO₃₉(25:1) et Bi₆Pb₂O₁₁(6:1). Ceci rend l'analyse compositionnelle particulièrement complexe. Les équilibres entre phases de la zone très riche en Fe₂O₃ ne sont pas déterminés avec précision en raison de la présence de composés, notamment Fe₂O₃, dont la fusion très élevée et éloignée de 600°C rend la mise en équilibre beaucoup plus lente. Afin de compléter ces données, l'analyse structurale du composé quaternaire PbBiFeO₄ est en cours. Par ailleurs, l'étude de la section isotherme à 400°C n'a pas permis d'obtenir d'autres données diagrammatiques supplémentaires puisque les analyses des échantillons ont montré dans ce cas que l'équilibre thermodynamique n'a pas été atteint après deux mois de recuit.

En conséquence, dans la gamme de températures de fonctionnement de la cible de spallations MEGAPIE et en présence d'oxygène, l'alliage plomb-bismuth liquide et l'acier T91 sont oxydés. Les produits de corrosion éventuels entre les deux sont au nombre de six : Bi₆Pb₂O₁₁(6:1), Bi₈Pb₅O₁₇(4:5), Bi₂₅FeO₃₉(25:1), α -BiFeO₃(1:1), Bi₂Fe₄O₉(1:2) et PbBiFeO₄ peuvent se former à partir des trois composés α -Bi₂O₃, PbO et Fe₂O₃. Compte tenu des conditions expérimentales, l'oxydation du liquide eutectique et de la surface de l'acier conduit à un équilibre entre les phases PbO, γ -Pb₂Fe₁₀O₁₇(2:5), les composés PbBiFeO₄ et PbBiCrO₄.

Les résultats de ce travail amènent à envisager les perspectives suivantes à moyen terme :

- rajouter du carbone dans le ciment lors de la chromisation pour éviter le transport inverse et la porosité résultante de la couche de carbure ;
- développer un revêtement mixte de bore-aluminium qui, selon Tsipas *et al.*^[1], pourrait stabiliser les couches de borure de fer ;
- effectuer des essais de fatigue sur les revêtements de chrome, le plus prometteur au niveau des sollicitations de SPT, afin de compléter sa caractérisation mécanique ;
- réaliser une modélisation du système PbO-Bi₂O₃-Fe₂O₃, qui nécessite de :
 - finaliser la description de la coupe isotherme à 600°C, et de prolonger les recuits à 400°C ;
 - déterminer la structure de la phase PbBiFeO₄. ce qui améliorera sa description lors de sa définition dans la banque de données ;
 - disposer d'informations thermodynamiques qui pourraient être la mesure de l'enthalpie de dissolution du composé quaternaire par calorimétrie ou de forces électromotrices par la technique de pile de concentration à électrolyte.

- étudier les systèmes pseudo-ternaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ et leurs sous-systèmes de manière à rendre compte des résultats de l'étude des phénomènes de dégradation de l'acier T91 revêtu au contact de l'alliage Pb-Bi.

Références bibliographiques : Conclusion

^[1] S.A. Tsipas, H. Omar, F.H. Perez, D.N. Tsipas, *Surface & Coatings Technology*, 2002 (2008) 3263-3271.

ANNEXES

Figure A1-2 : Digramme d'équilibres de phases Fe-B

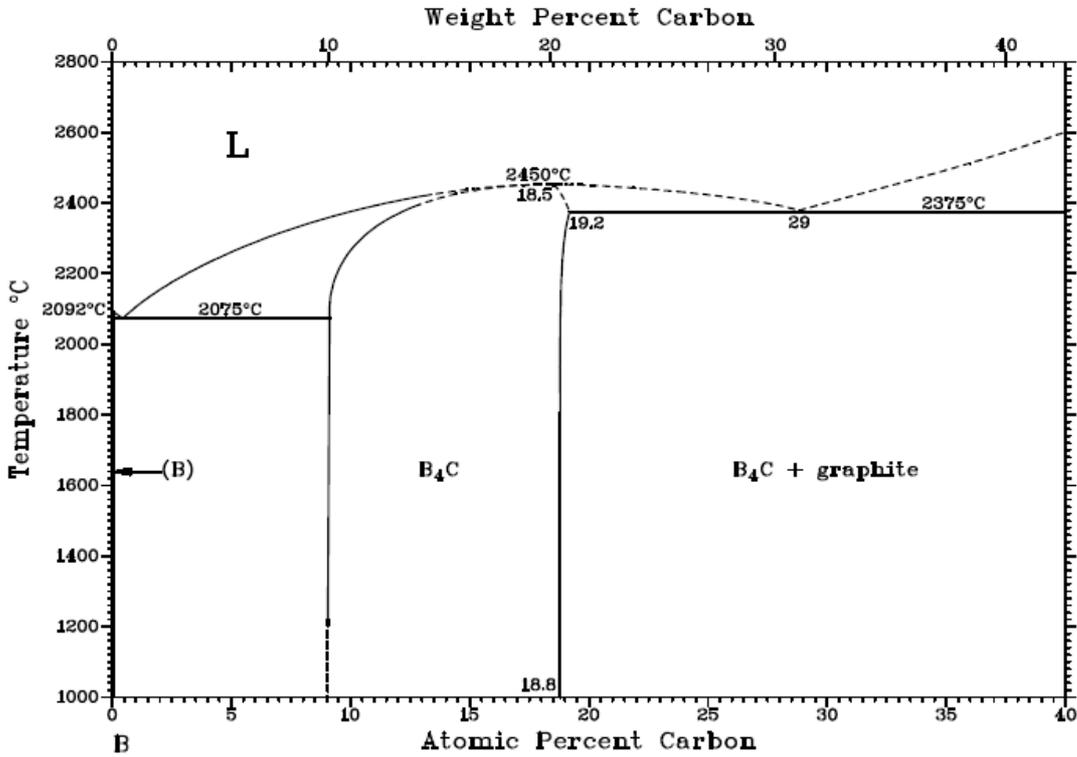


Figure A1-3 : Digramme d'équilibres de phases B-C

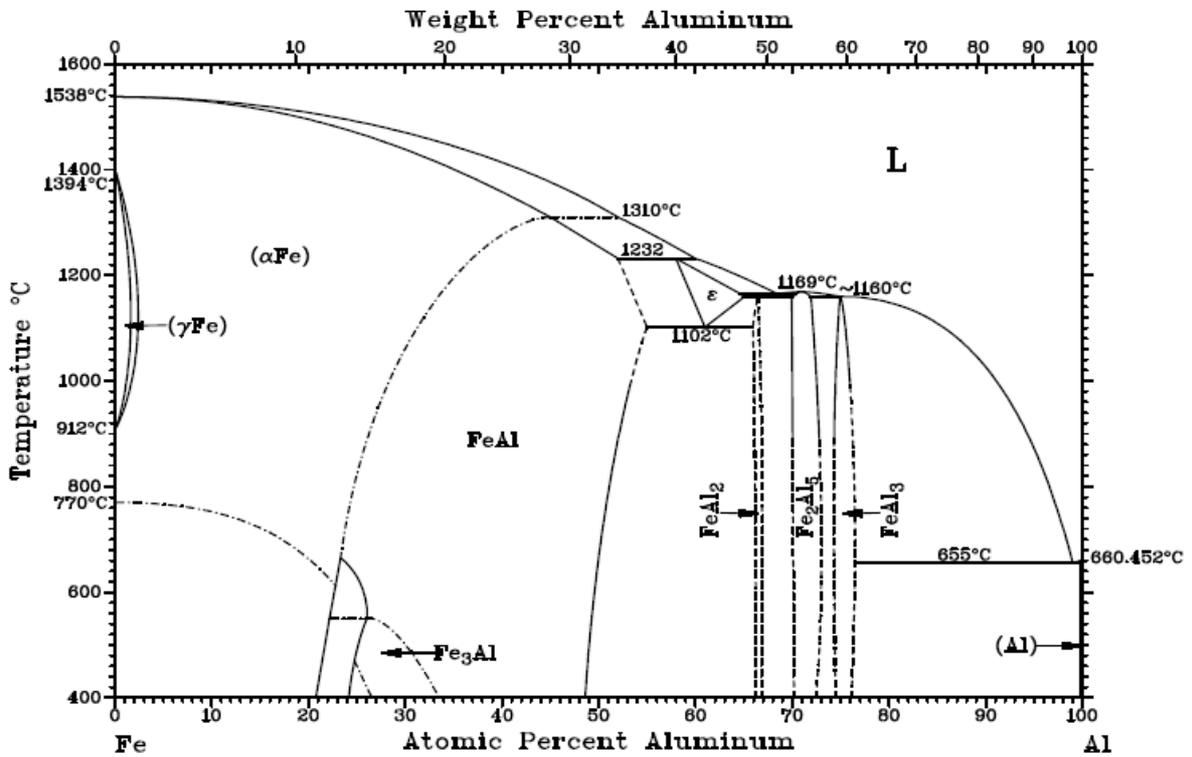


Figure A1-4 : Digramme d'équilibres de phases Fe-Al

ANNEXE 2

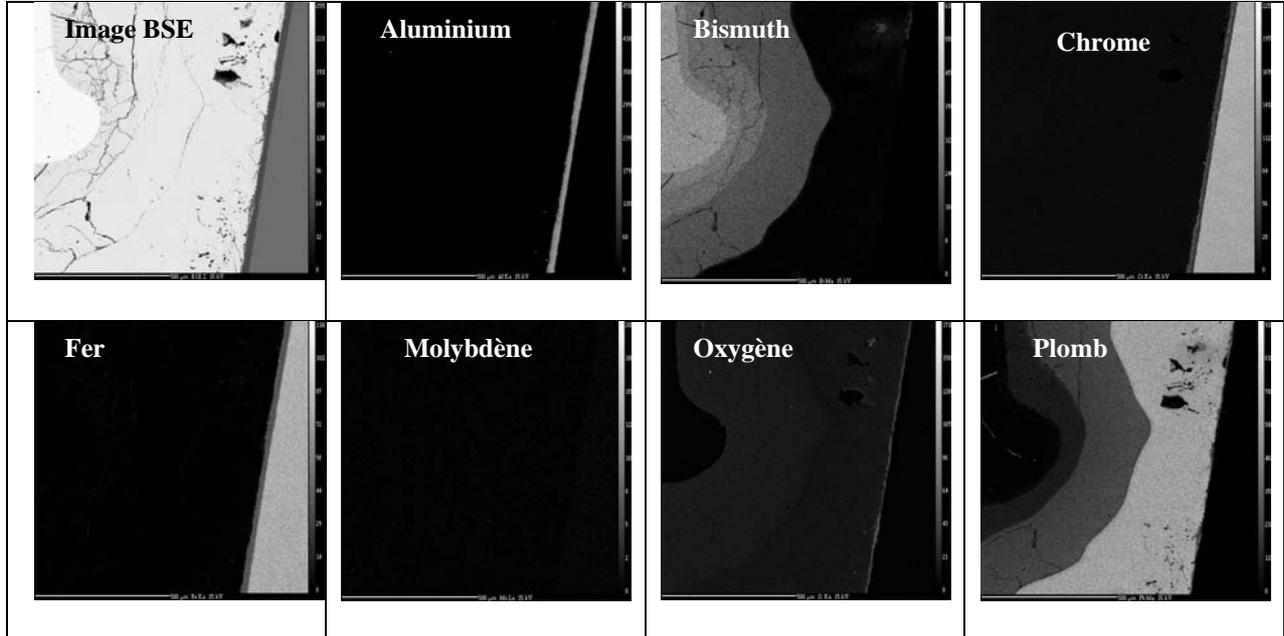
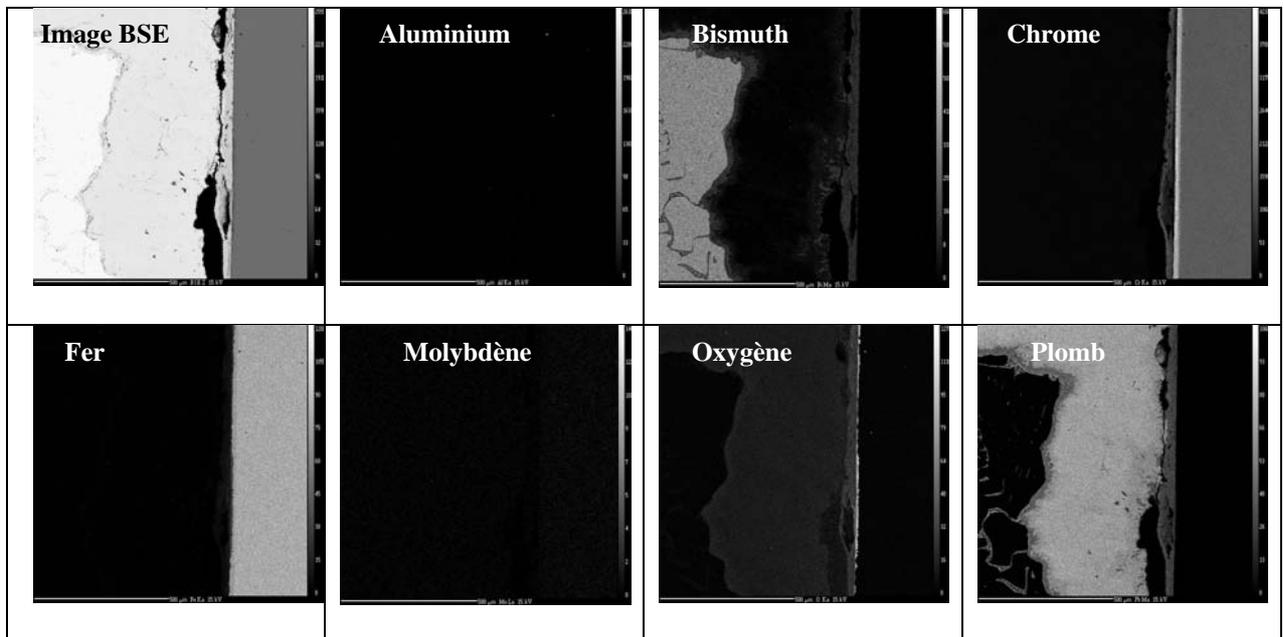
Tableau A2-1 : Cartographie X de l'acier T91 revêtu d'aluminium et trempé dans le LBE au bout d'un jour à 600°C et à l'air**Tableau A2-2 :** Cartographie X de l'acier T91 revêtu de chrome et trempé dans le LBE au bout d'un jour à 600°C et à l'air

Tableau A2-3 : Cartographie X de l'acier T91 revêtu de bore trempé dans le LBE au bout d'un jour à 600°C et à l'air

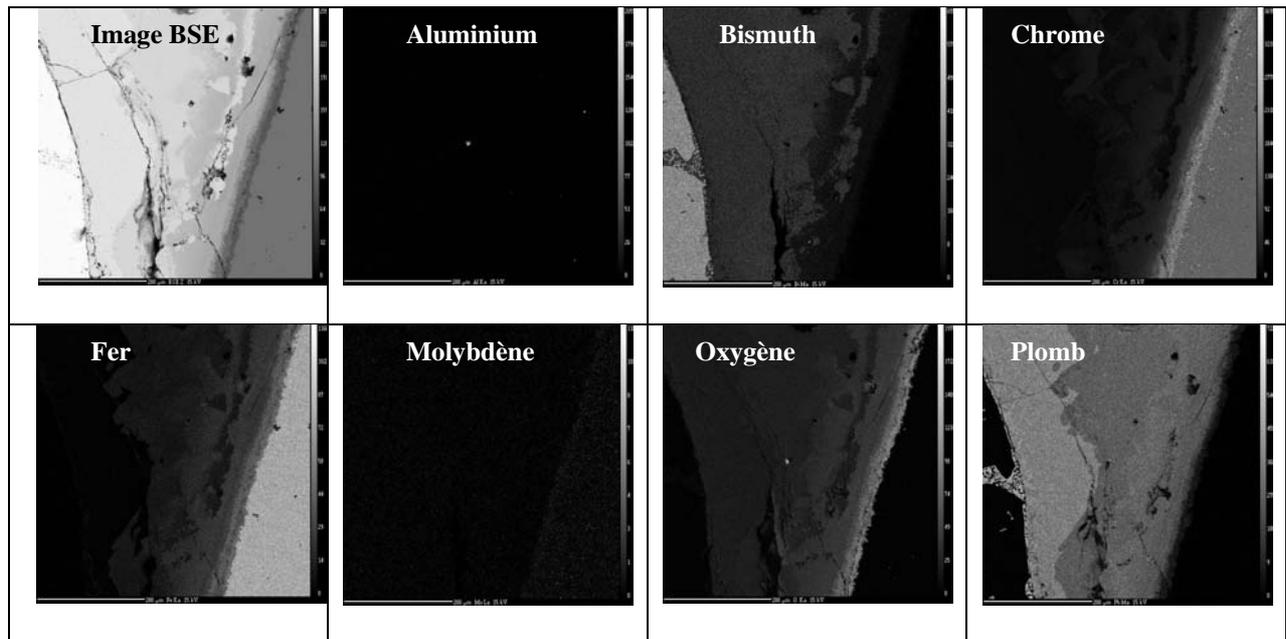


Tableau A2-4 : Cartographie X de l'acier T91 revêtu d'aluminium trempé dans le LBE au bout de 10 jours à 600°C et à l'air

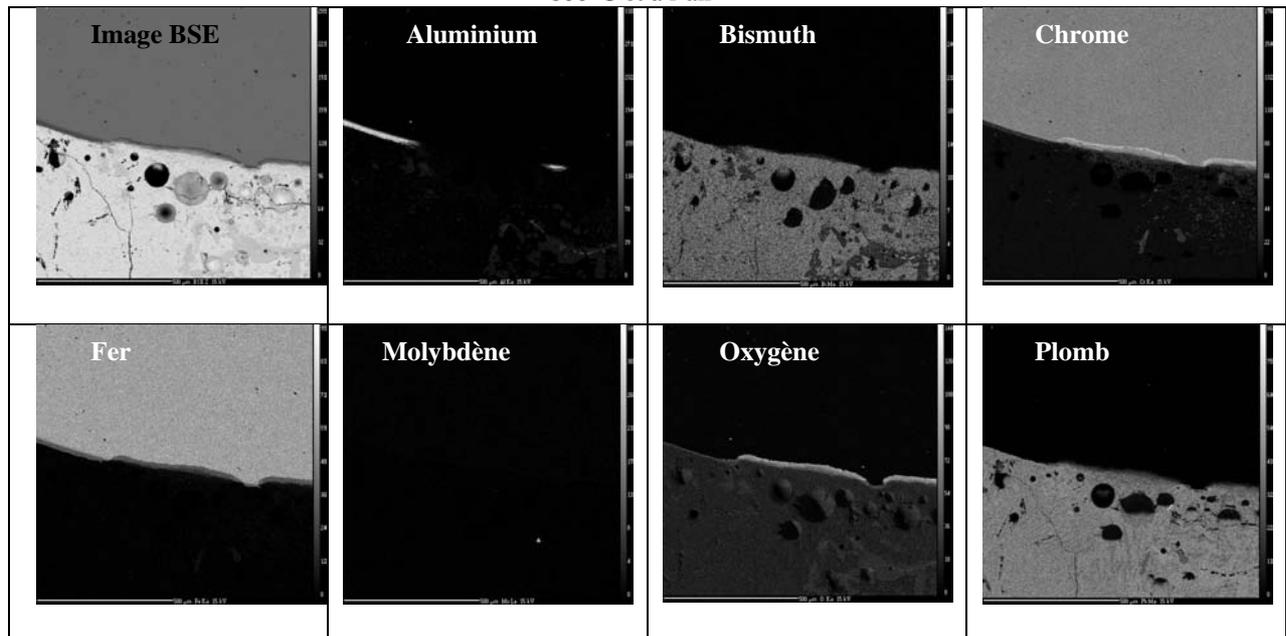


Tableau A2-5 : Cartographie X de l'acier T91 revêtu de chrome et trempé dans le LBE au bout de 10 jours à 600°C et à l'air

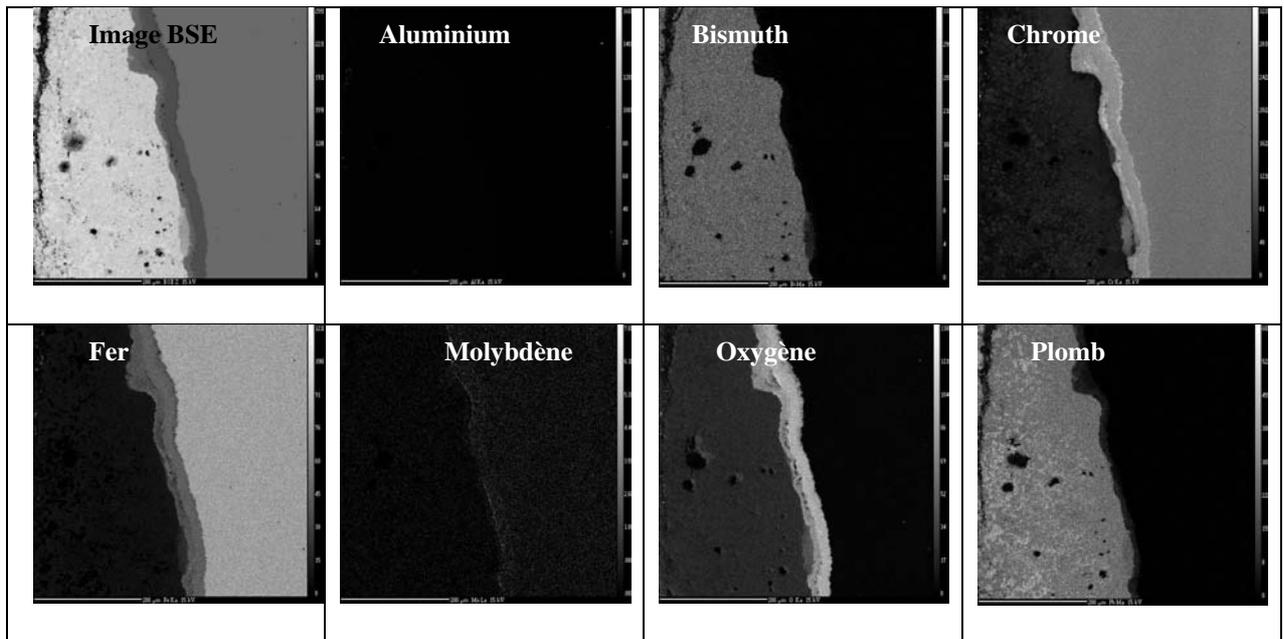
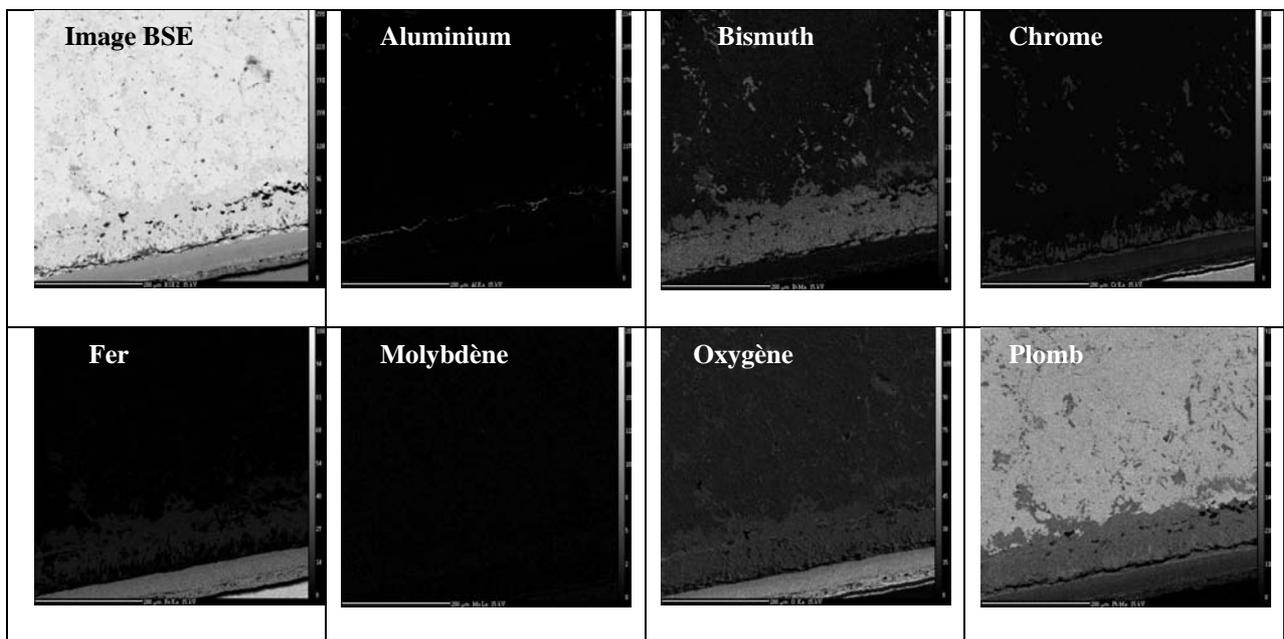


Tableau A2-6 : Cartographie X de l'acier T91 revêtu de bore et trempé dans le LBE au bout de 10 jours à 600°C et à l'air



ANNEXE 3

Tableau A3-1 : Enthalpie libre des éléments purs stables et métastables d'après la base de données de Dinsdale¹

Elément	Phase	T (K)	${}^0G_i^\phi(T) - {}^0H_i^\phi(298,15\text{ K})$ (J/mol. d'atomes)
Bi = <i>GHSERBI</i>	(Bi) (rhom-A7)	298,15 <T< 544,520	$-7817,776 + 128,418885 T - 28,4096529 T \ln(T) + 0,012338888 T^2 - 8,381598 \times 10^{-06} T^3$
		544,520 <T< 800	$+30207,94 - 393,650255 T + 51,8556592 T \ln(T) - 0,075311163 T^2 + 1,3499885 \times 10^{-05} T^3 - 3616168 T^{-1} + 1,66491 \times 10^{25} T^{-9}$
		800 <T< 1200	$-11045,746 + 182,549067 T - 35,9824 T \ln(T) + 0,0074266 T^2 - 1,046 \times 10^{-06} T^3 + 1,66491 \times 10^{25} T^{-9}$
		1200 <T< 3000	$-7581,394 + 124,771535 T - 27,196 T \ln(T) + 1,66491 \times 10^{25} T^{-9}$
Pb = <i>GHSERPB</i>	(Pb) (fcc-A1)	298,15 <T< 600,650	$+7650,085 + 101,715188 T - 24,5242231 T \ln T - 0,00365895 T^2 - 2,4395 \times 10^{-07} T^3$
		600,650 <T< 1200	$-10531,115 + 154,258155 T - 32,4913959 T \ln T + 0,00154613 T^2 + 8,05644 \times 10^{+25} T^{-9}$
		1200 <T< 5000	$+4157,596 + 53,154045 T - 18,9640637 T \ln T - 0,002882943 T^2 + 9,8144 \times 10^{-08} T^3 - 2696755 T^{-1} + 8,05644 \times 10^{+25} T^{-9}$
O = <i>GO2GAS</i>	Gas	298,15 <T< 1000	$+6961,74451 - 51,0057202 T - 22,2710136 T \ln T - 0,0101977469 T^2 + 1,32369208 \times 10^{-06} T^3 - 76729,7484 T^{-1} + RT \ln P$
		1000 <T< 3300	$-13137,5203 + 25,3200332 T - 33,627603 T \ln T - 0,00119159274 T^2 + 1,35611111 \times 10^{-08} T^3 + 525809,556 T^{-1} + RT \ln P$
		3300 - 6000	$-27973,4908 + 62,5195726 T - 37,9072074 T \ln T - 0,000850483772 T^2 + 2,14409777 \times 10^{-08} T^3 + 8766421,4 T^{-1} + RT \ln P$
Fe = <i>GHSERFE</i>	(α Fe, δ Fe) (bcc-A2)	298,15 <T< 1811	$+1224,83 + 124,134 T - 23,5143 T \ln T - 0,00439752 T^2 - 5,89269 \times 10^{-08} T^3 + 77358,5 T^{-1}$
		1811 <T< 6000	$-25384,451 + 299,31255 T - 46 T \ln T + 2,2960305 \times 10^{+31} T^{-9}$
	(γ Fe) (fcc-A1)	298,15 <T< 1811	$-1462,4 + 8,282 T - 1,15 T \ln T + 6,4 \times 10^{-04} T^2 + 1224,83 + 124,134 T - 23,5143 T \ln T - 0,00439752 T^2 - 5,89269 \times 10^{-08} T^3 + 77358,5 T^{-1}$
		1811 <T< 6000	$-27098,266 + 300,25256 T - 46 T \ln T + 2,78854 \times 10^{+31} T^{-9}$

Tableau A3-2 : Définitions des fonctions

GBI2O3A	298,15 < T < 6000	$-609970 + 656,5 T - 118,5 T \ln(T) - 9,1 \times 10^{-3} T^2 + 524285 T^{-1}$
GFELIQ	298,15 < T < 1811	$+12040,17 - 6,55843 T - 3,6751551 \times 10^{-21} T^7 + GHSEFE$
	1811 < T < 6000	$-10839,7 + 291,302 T - 4 T \ln(T)$
GFEOLIQ	298,15 < T < 6000	$-137252 + 224,641 T - 37,1815 T \ln(T)$
GFE2O3	298,15 < T < 6000	$-858683 + 827,946 T - 137,0089 T \ln(T) + 1453810 T^{-1}$
GHSEROO	298,15 < T < 1000	$-3480,87 - 25,503038 T - 11,136 T \ln(T) - 0,005098888 T^2 + 6,61846 \times 10^{-7} T^3 - 38365 T^{-1}$
	1000 < T < 3300	$-6568,763 + 12,65988 T - 16,8138 T \ln(T) - 5,95798 \times 10^{-4} T^2 + 6,781 \times 10^{-9} T^3 + 262905 T^{-1}$
	3300 < T < 6000	$-13986,728 + 31,259625 T - 18,9536 T \ln(T) - 4,25243 \times 10^{-4} T^2 + 1,0721 \times 10^{-8} T^3 + 4383200 T^{-1}$
GO2GAS	298,15 < T < 6000	$2 GHSEROO + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ avec $P_0 = 1$ bar
GPBO	298,15 < T < 762	$-235043 + 250,4 T - 46,2 T \ln(T) - 0,008 T^2 + 225000 T^{-1}$
	762 < T < 1160	$-232910 + 244,7 T - 45,9 T \ln(T) - 0,0067 T^2 + 178000 T^{-1}$
GPBLIQ	298,15 < T < 606,650	$+4672,157 - 7,750257 T - 6,0144 \times 10^{-19} T^7 + GHSERPB$
	606,650 < T < 5000	$+4853,112 - 8,066587 T - 8,05644 \times 10^{-25} T^{-9} + GHSERPB$
GPBOLIQ	298,15 < T < 6000	$-219210 + 360 T - 65 T \ln(T)$

¹ A.T. Dinsdale, *Calphad*, 15, (1991) 317-425