

République Algérienne Démocratique Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Projet de fin d'Etudes

**pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en
Métallurgie**

L'influence de la vitesse de refroidissement sur l'hydruration du zircaloy-4

Promoteur:

Pr M. KASSER

Proposé par :

Mr O. MENCHI

Réalisé par :

CHENITI Bellel

BOUHELAL Nadjet

Promotion 2011

Remerciements

Ce mémoire est le résultat de trois mois de travail réalisé au sein de la division de technologie du combustible du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) en collaboration avec l'école national polytechnique d'Alger.

Nous tenons tout d'abord à exprimer nos vifs et sincères remerciements et notre profonde gratitude à Monsieur MENCHI Omar qui a proposé, orienté, suivi et dirigé les travaux de recherche au niveau de son laboratoire au CRND. Nos vifs remerciements vont également à l'égard du Dr KASSER Abdelmadjid qui a bien voulu nous encadrer et diriger au niveau de l'ENP en veillant surtout sur la rédaction et la correction de ce mémoire. Nous ne pouvons pas ne pas souligner ici la parfaite entente et complémentarité entre nos deux encadreurs, qui a favorisé la création d'un climat de travail serein et idéal. C'est grâce à ce climat et à cette complémentarité dans les rôles que ce modeste travail a pu être mené à une conclusion heureuse.

Nous remercions par anticipation, tous les membres du jury notamment : Le professeur E. SALHI pour avoir accepté la présidence du jury, ainsi que le professeur M.A DJAGHLEL et le docteur N. KECHOUD pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Nous souhaitons également remercier tous nos enseignants du département de métallurgie de l'ENP pour avoir participé à notre formation en particulier le professeur M.LARIBI qui nous a aidés et orientés.

Cette étude est bien sûr le fruit d'un travail d'équipe. Nous voudrions en particulier adresser un grand merci à Messieurs F. MERNECH, I. METREF ainsi que A. SARI, qui nous ont beaucoup aidé pendant la réalisation des expériences.

Nous ne pouvons pas ne pas citer également monsieur A.SEHISSAH, qui a su nous apporter son expérience et ses compétences.

Nous tenons également à remercier vivement tout le personnel de la division (au CRND), en particulier monsieur M. AOUDJIT, Melle N. TALBI ainsi que Melle B. ALOUACHE pour leur très grande gentillesse et qui ont su nous assurer un environnement de travail détendu, idéal et adéquat.

Dédicaces

*« Ce travail ne se serait jamais réalisé sans l'aide de notre seigneur
Dieu tout puissant »*

- A mon exemple dans cette vie..... mon cher Père.

*- A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation...
ma Mère.*

- A mes très adorables sœurs : Ibtissem, Ahlem, Samira et Amina.

- A mes chers frères : Abdernour, Redouane et Aboubaker.

- A mes mignonnes nièces.

- A mes chers amis.

- A tous ceux qui comptent pour moi. et à tous ceux qui font avancer le monde....

Je dédie ce mémoire

B. CHENITI

Dédicaces

*« Ce travail ne se serait jamais réalisé sans l'aide de notre seigneur
Dieu tout puissant »*

*-A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation...
ma chère mère.*

-A mes très chères sœurs : Fatma zohra, Sabah, Samira, Djamila et Mouna.

-A mes frères Mourad et Abdelouhab.

-A mes adorables amis : Tiziri, Zineb, Sarah, Wassim, Lili, Nassima, Loubna et Ania.

-A toute la promotion 2011 de métallurgie surtout Meriem, Nassima et Zineb.

-A toute personne qui compte pour moi.

Je dédie ce mémoire

N. BOUHELAL

Résumé :

La diffusion de l'hydrogène dans le **zircaloy-4 'Zry-4'**, engendre une formation d'**hydrures** pouvant conduire à une fragilisation dangereuse de l'alliage. C'est ainsi que la précipitation non contrôlée par germination et croissance de ces phases (hydrures) pourrait engendrer des fissures de tailles considérables pouvant conduire à des ruptures catastrophiques. Notant que le zircaloy-4 est un alliage de zirconium réservé pour la fabrication des gaines de combustible dans l'industrie nucléaire, constituant ainsi la première barrière entre le combustible et le milieu extérieur. Connaissant la sensibilité de l'industrie nucléaire aux exigences de sécurité et de santé du personnel de l'industrie nucléaire et des populations en général, il advient que l'étanchéité et les propriétés mécaniques de ces gaines doivent rester intactes pour éviter une catastrophe nucléaire.

Le but de ce travail est d'étudier la microstructure obtenue lors d'un **chargement artificiel** (dopage) des tôles de Zry-4 en hydrogène. Les principaux paramètres d'étude concernant le comportement du matériau dans un milieu hydrogéné, sont la température, le temps de maintien et la **vitesse de refroidissement**. Les résultats obtenus sont encourageants à plus d'un titre, car ils nous ont permis d'identifier les conditions de traitement qui permettent d'éviter la formation des fissures et leur propagation évitant ainsi les ruptures et accidents catastrophiques.

Mots clés : Zircaloy-4, hydrure, chargement artificiel, vitesse de refroidissement.

Abstract:

The diffusion of hydrogen in **zircaloy-4 'Zry-4'** generates the formation of **hydrides** which may lead to dangerous embrittlement of the material. Thus, the uncontrolled nucleation and growth of these phases (hydrides) can bring the formation of severe cracks of considerable sizes which may lead to catastrophic ruptures. Note that the zircaloy-4 is an alloy of zirconium which is largely used in the production of nuclear fuel claddings in the nuclear industry, forming the first barrier between the fuel and the external environment. Given the highly sensitive requirements in both safety and health of the nuclear industry towards its employees and the population in general, it becomes that, both the sealing and the mechanical properties of the material, must remain intact in order to prevent a nuclear disaster.

The aim of this work is to study the nature of the microstructure obtained during an **artificial loading** by hydrogen of Zry-4 plates. The main variables of study of the material's behavior in a hydrogenated environment are: the temperature, dwelling time and the **cooling rate**. The results obtained are very encouraging because they allowed us to identify the conditions of treatments which would prevent the formation and propagation of cracks, preventing thus catastrophic ruptures and ultimately nuclear accidents

Keywords: zircaloy-4, hydrides, artificial loading, hydrogen, cooling rate

ملخص :

ترسب الهيدروجين في (zry-4) zircaloy-4 ، يولد تشكيل هيدريد مما يؤدي إلى التقصف ، وفي حالة إنبات ونمو هذه الترسبات تشققات من الحجم الكبير تطرأ على المعدن المدروس. يجدر الذكر أن zircaloy - 4 هو خليط معدني من الزركونيوم مخصص لإنتاج كسوة الوقود في الصناعة النووية، وتشكل الحاجز الأول بين الوقود والبيئة الخارجية ، بحيث يجب المحافظة على خصائصها الميكانيكية لتبقى سليمة لتفادي وقوع كارثة نووية. الدراسة التي قمنا بها قائمة على درجة اصطناعية للوحات ال Zry-4 في بيئة عمل مخصصة و دراسة الخصائص الميكانيكية للصفائح المهدرجة وفقاً لسرعة التبريد.

الكلمات الدلالية : هيدريد، درجة اصطناعية، سرعة التبريد، 4-Zircaloy

Table des matières

Remerciement	
Dédicaces	
Résumé	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction	1

PARITIE 1 : Etude bibliographique

Chapitre I: Le zirconium et le zircaloy-4

I.1 Le zirconium.....	3
I.2 Les alliages de zirconium :	5
I.3 Zircaloy 4 :	7
I.3.1 Les phases de zircaloy4 :	7
I.3.2 L'influence de certains éléments d'alliage :	7
I.3.3 la texture du zircaloy-4	11

Chapitre II : les hydrures de zirconium

II.1 Généralités sur les hydrures métalliques	12
II.1.1 Formation des hydrures	12
II.1.2 Propriétés des hydrures métalliques	14
II.2 Hydruration de zirconium	15
II.2.1 Diffusion d'hydrogène dans le zirconium	15
II.2.2 La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium	17
II.2.3 Hystérésis de la solubilité de l'hydrogène dans le zirconium.....	19
II.2.4 Le rôle de l'oxyde de zirconium sur l'absorption désorption de l'hydrogène	19
II.2.5 Le Système Zr-H et Hydrures :	20
II.2.6 Morphologie et orientation des hydrures.....	25
II.2.6 Facteurs influençant l'hydruration de zirconium	26
II.2.7 Mécanismes de formation et croissance des hydrures	27

PARITIE 2 : Etude expérimentale

Chapitre III : Matériau étudié

III.1 Composition chimique :	29
III.2 Forme et dimension :	29
III.3 Métal de base	30

Chapitre IV : Techniques expérimentales

IV.1 Technique d'électrodéposition	31
IV.1.1 Définition de l'électrodéposition	31
IV.1.2 Principe de l'électrodéposition	31
IV.1.3 Adhérence du dépôt	32
IV.1.4 Réglages des paramètres	33
IV.1.5 Mettre en évidence le rôle de la couche de palladium	38
IV.2 Technique d'hydruration	40
IV.2.1 Principe de l'hydruration	40
IV.2.2 Appareil d'hydruration	40
IV.2.3 Hydruration des échantillons :	41
IV.3 Métallographie :	44
IV.3 Essai de la micro-dureté	45
IV.4 Diffraction des rayons X.....	48

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1 Micrographie optique :	52
V.2 Le gain massique d'hydrogène.....	67
V.3 Résultats de la micro-dureté :	70
V.4 Analyse d'images	75
V.4.1 Taille moyenne des grains	75
V.4.2 Fraction surfacique	77
V.5 Détermination des phases d'hydrure par DRX.....	79
CONCLUSION.....	84
PERSPECTIVES	85
Références bibliographiques.....	86

Liste des figures

Figure I.1 diagramme pression température de zirconium	3
Figure I.2 Effet de l'oxygène sur la limite d'élasticité du Zr à la température ambiante.	8
Figure I.3 : Influence de différents éléments d'addition sur la fraction d'hydrogène absorbée .	10
Figure I.4 : Microstructure de zry4 par microscopie électronique à balayage.....	11
Figure II.1 : la limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zr en fonction de la température.....	18
Figure II.2 : le diagramme de phase Zr-H	21
Figure II.3 : les deux hydrures stables de zirconium	22
Figure II.4 : Hydrure δ par microscopie électronique à transmission.	22
Figure II.5 : Les hydrures ϵ par microscopie électronique à balayge.	23
Figure II.6: L'hydrure γ pris par MEB.	24
Figure II.7 : l'influence de la couche d'oxyde sur le temps d'incubation.	26
Figure II.8 : cinétique d'hydruration à 450°C	27
Figure II.9 : Empilement d'hydrures microscopiques formant un hydrure macroscopique.	28
Figure III.1: schéma représentant l'échantillon de travail	29
Figure III.2 : Structure de métal de base.	30
Figure IV.1 : Schéma d'une cellule d'électrodéposition du palladium.	32
Figure IV.2 : Influence de la densité de courant sur l'épaisseur du dépôt.....	34
Figure IV.3 : Influence de la température sur l'épaisseur du dépôt.	34
Figure IV.4 : Système d'électrodéposition.	35
Figure IV.5 : l'arrachement du dépôt de palladium.	36
Figure IV.6 : Echantillon brulé pendant l'électrodéposition.	37
Figure IV.7 : Une couche de palladium bien déposée.....	37
Figure IV.8 : Epaisseur de la couche de palladium.....	38
Figure IV.9 : micrographie d'un échantillon hydruré sans dépôt de palladium.....	39
Figure IV.10 : Le cycle de traitement d'hydruration	41
Figure IV.11 : Equipement d'essai d'hydruration.....	42
Figure IV.12 la déformation lors le traitement d'hydruration.	43
Figure IV.13 : Perte de matière et effritement d'un échantillon.	43
Figure IV.14 : Echantillon prêt à être analysé.	44
Figure IV.15 : Le micro-duromètre utilisé pour la réalisation des essais.....	45
Figure IV.16 : Principe de la micro-dureté.....	46
Figure IV.17 : exemple d'une empreinte de la micro-dureté sur le métal de base.....	46
Figure IV.18 : La progression de la force de pénétration en fonction du temps pendant l'essai de micro-dureté.	47
Figure IV.19 : schéma d'un tube a rayon X.....	48
Figure IV.20 : Interférences constructives dans le cristal.....	49
Figure IV.21 : différence de chemin optique.	50

Figure IV.22 : Photographie du diffractomètre utilisé.	51
Figure V.1 : Surface hydrurée à 400 °C refroidie à 15°C/mn.....	52
Figure V.2 : Epaisseur hydrurée à 400 °C refroidie à 15°C/mn.	52
Figure V.3 : Surface hydrurée à 400 °C refroidie à 10°C/mn.....	53
Figure V.4: Epaisseur hydrurée à 400 °C refroidie à 10°C/mn	53
Figure V.5 : Surface hydrurée à 400 °C refroidie à 5°C/mn.	54
Figure V.6 : Epaisseur hydrurée à 400 °C refroidie à 5°C/mn.....	54
Figure V.7 : Surface hydrurée à 400 °C refroidie à 2°C/mn.....	55
Figure V.8 : Epaisseur hydrurée à 400 °C refroidie à 2°C/mn.	55
Figure V.9 : Surface hydrurée à 400 °C refroidie à 1°C/mn.	56
Figure V.10 : Epaisseur hydrurée à 400 °C refroidie à 1°C/mn.	56
Figure V.11 : Hydrure intra-granulaire	58
Figure V.12 : Surface hydrurée à 300 °C refroidie à 15°C/mn.....	59
Figure V.13 : Epaisseur hydrurée à 300 °C refroidie à 15°C/mn.....	59
Figure V.14 : Surface hydrurée à 300 °C refroidie à 10°C/mn.....	60
Figure V.15 : Epaisseur hydrurée à 300 °C refroidie à 10°C/mn	60
Figure V.16 : Surface hydrurée à 300 °C refroidie à 5°C/mn.....	61
Figure V.17 : Epaisseur hydrurée à 300 °C refroidie à 5°C/mn.....	61
Figure V.18 : Surface hydrurée à 300 °C refroidie à 2°C/mn.....	62
Figure V.19 : Epaisseur hydrurée à 300 °C refroidie à 2°C/mn	62
Figure V.20 : Surface hydrurée à 300 °C refroidie à 1°C/mn.....	63
Figure V.21 : Epaisseur hydrurée à 300 °C refroidie à 1°C/mn.....	63
Figure V.22 : Fissuration d'un échantillon hydruré T=400 °C $V_{ref}= 2°C/mn$	64
Figure V.23 : Micrographie optique des hydrures sous forme d'aiguilles	65
Figure V.24 : Micrographie optique des hydrures sous forme d'aiguilles en utilisant la technique de la lumière polarisée	66
Figure V.25 : La variation du gain massique d'hydrogène dans le Zry-4.	68
Figure V.26: Une fissure due à la coalescence des hydrures pour un échantillon hydruré à 2°C/mn et 400 °C.....	69
Figure V.27 : La variation de la micro-dureté en surface en fonction de la vitesse de refroidissement pour une température de 300 °C.....	71
Figure V.28 : La variation de micro-dureté en épaisseur en fonction de la vitesse de refroidissement pour une température de 300 °C.....	71
Figure V.29 : La variation de micro-dureté en surface en fonction de la vitesse de refroidissement pour une température de 400 °C.....	72
Figure V.30 : La variation de micro-dureté en épaisseur en fonction de la vitesse de refroidissement pour une température de 400 °C.....	72
Figure V.31 : Comparaison de la variation de la micro-dureté de la surface entre deux hydrures en fonction de la vitesse de refroidissement.	73

Figure V.32 : Comparaison de la variation de la micro-dureté de l'épaisseur entre deux hydrures en fonction de la vitesse de refroidissement.	73
Figure V.33 : Méthode de calcul de la taille moyenne des grains surfacique d'un matériau non hydruré	75
Figure V.34 : Méthode de calcul de la taille moyenne des grains sur l'épaisseur d'un matériau non hydruré	76
Figure V.35 : l'interface de logiciel KSPHASE.	77
Figure V.36 : Comparaison des fractions surfaciques sur la surface entre 400°C et 300°C.....	78
Figure V.37 : Comparaison des fractions surfaciques sur l'épaisseur entre 400°C et 300°C.....	78
Figure V.38 : Spectre d'un métal non hydruré montrant la phase Zr_{α}	79
Figure V.39 : Spectre d'échantillon hydruré à 400 °C et 1°C/mn.	80
Figure V.40 : Spectre d'un échantillon hydruré T=400°C et V=2°C/mn.	81
Figure V.41 : Spectre d'un échantillon hydruré T=400°C et V=5°C/mn.	81
Figure V.42 : Spectre d'un échantillon hydruré T=300°C et V=5°C/mn.	82
Figure V.43 : Spectre d'un échantillon hydruré T=300°C et V=10°C/mn.	83
Figure V.44 : Spectre d'un échantillon hydruré T=300°C et V=2°C/mn.	83
Figure V.45 : Spectre d'un échantillon hydruré T=300°C et V=15°C/mn.	84

Liste des tableaux

Tableau I.1: les principales propriétés de zirconium à 20 °C.	4
Tableau I.2 : rayons des sites O et T et rayons de l'oxygène et de l'hydrogène d'un Zr_{α}	5
Tableau I.3 : composition massique de quelques alliages de zirconium.	6
Tableau I.4 : les pourcentages massiques des impuretés dans les alliages de zirconium pour les applications nucléaires.	6
Tableau II.1 : Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.	13
Le tableau II.2 : Les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans le zirconium α ' $Zr-\alpha$ '.	15
Le tableau II.3 : Les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans l'hydrure- δ	16
Tableau II.4 : Evolution de limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zry-4 en fonction de la température.	18
Tableau II.5 Principales caractéristiques des trois types d'hydrure.	24
Tableau III.1 : Composition chimique de Zry-4, en % massique.	29
Tableau III.2 : Concentration des impuretés en ppm.	29
Tableau IV.1 : paramètres d'électrodéposition optimisés.	36
Tableau V.1 : Résultats de gain de masse obtenus.	67
Tableau V.2 : La micro-dureté de la surface et de l'épaisseur en fonction de la vitesse de refroidissement traitée à partir de 300°C.	70
Tableau V.3 : La micro-dureté de la surface et de l'épaisseur en fonction de la vitesse de refroidissement traitée à partir de 300°C.	70
Tableau V.4 : Comparaison de la taille moyenne des grains surfaciques et de l'épaisseur.	76

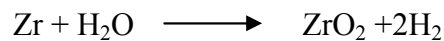
INTRODUCTION

Un réacteur nucléaire est un assemblage contenant le combustible, l'ensemble étant plongé dans de l'eau pour le refroidissement. La chaleur dégagée lors la réaction de fission est transportée par l'eau et convertie en électricité. La caractérisation des différents types de réacteurs est basée sur le design, le matériau de fabrication, le gain d'énergie ainsi que le type de refroidissement. Parmi les diverses formes de réacteur on distingue le REP.

Le REP (réacteur à eau pressurisée) est un type de réacteur composé principalement de pastilles de dioxyde d'uranium empilées dans des tubes –gainés– en alliage de zirconium (zircaloy), dont l'étanchéité est assurée par des bouchons soudés de chaque extrémité pour constituer les crayons. Ces crayons sont à l'aide des grilles, regroupés par lots dans des assemblages combustibles plongés dans de l'eau faisant fonctionner le réacteur. Une couche mince de graphite est déposée sur la surface intérieure du crayon pour réduire les interactions destructives entre la gaine et les pastilles. Pour maintenir l'espacement entre les crayons, on soude (par brasage) des espaceurs le long de ces derniers. Le guidage de l'assemblage dans le canal du combustible est assuré par des patins brasés aux crayons externes.

L'ensemble est en zircaloy 4, choisi pour ces propriétés convenables au travail dans le réacteur telles que sa faible section efficace d'absorption de neutron, sa bonne résistance mécanique et chimique et sa conductivité thermique adéquate.

Pendant le fonctionnement, les gaines de zircaloy subissent une oxydation par l'eau de circuit qui libère de l'hydrogène selon la réaction :



Une partie de cet hydrogène diffuse et précipite sous forme d'hydrures de zirconium selon la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium à la température considérée. La fragilisation induite par la précipitation d'hydrures dépend de nombreux paramètres, notamment de la teneur en hydrogène et de l'orientation des hydrures par rapport à la sollicitation.

L'intégrité de la gaine est très importante, car c'est elle qui constitue la première barrière entre les produits radioactifs et l'environnement. L'hydruration peut conduire à une dégradation accentuée voire même une détérioration des gaines de combustible (cela dépend de la fraction, l'orientation et la morphologie des hydrures).

Le mémoire est composé de 5 chapitres. Le premier est consacré à la présentation de zirconium et ses alliages. Le deuxième comporte tout ce qui concerne les interactions du matériau avec l'hydrogène. Nous nous sommes focalisés essentiellement sur les caractéristiques de la précipitation des hydrures de zirconium ainsi que sur les paramètres qui peuvent l'influencer.

INTRODUCTION

Dans un deuxième temps, les principales caractéristiques du matériau utilisé, le Zircaloy 4 en termes de composition et d'état métallurgique ont été présentées dans le chapitre III.

Le chapitre IV détaille le programme d'essais réalisés ainsi que les diverses techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Les résultats de la caractérisation micrographique, quantitative et mécanique des hydrures de zirconium sont présentés dans le cinquième chapitre.

PARTIE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Avant de présenter le travail expérimental, on regroupe dans cette partie d'une manière non exhaustive les résultats issus de l'étude de ce sujet. On parlera essentiellement de zirconium, ses alliages, ses caractéristiques métallurgiques ainsi que celles du zircaloy 4 (chapitre I) et enfin ses hydrures (chapitre II).

CHAPITRE I : LE ZIRCONIUM ET LE ZIRCALOY-4

Les études qui ont été faites dans ce chapitre parlerons des généralités sur le zirconium, ses propriétés, ses alliages, sa microstructure, ainsi que quelques matériaux à base de zirconium.

Les alliages de zirconium ont une large application dans le domaine nucléaire, essentiellement pour la fabrication des gaines du combustible. Ils présentent des propriétés assurant l'isolement du combustible et le transfert de l'énergie thermique produite telles que la faible section de capture des neutrons thermiques; l'excellente tenue à la corrosion dans l'eau et la vapeur sous pression; la résistance mécanique suffisante aux températures de fonctionnement et la bonne stabilité de ces caractéristiques sous irradiation.

I.1 Le zirconium

C'est un élément de transition, de numéro atomique 40 et du groupe IV.B. Il présente, dans les conditions normales de pression et de température deux variétés allotropiques :

Une phase α jusqu'à $863 \pm 3^\circ\text{C}$, de structure cristallographique hexagonale compacte. Ses paramètres de maille à la température ambiante ($T=20^\circ\text{C}$) sont $a_0=0,3232$ nm, $c_0=0,51474$ nm avec $c_0/a_0=1.593$. Elle ne possède qu'une direction de glissement facile contenue dans le plan de base.

Une phase β pour des températures supérieures $863 \pm 3^\circ\text{C}$ au point de fusion, d'une structure cubique centrée avec un paramètre cristallin $a_0=0,3611$ nm à 867°C [1].

La dilatation et la contraction résultantes de cette transformation au chauffage et au refroidissement sont traduites par une variation relative de volume de 0.66%.

Une troisième forme cristalline à haute pression (à température ambiante sous une pression de 2,2 GPa) appelée ω -Zr s'ajoute à ces phases. Elle est de structure hexagonal, avec un rapport de paramètres de maille $a/c = 0,627$ ($a = 0,504$ nm) (figure I.1) [2].

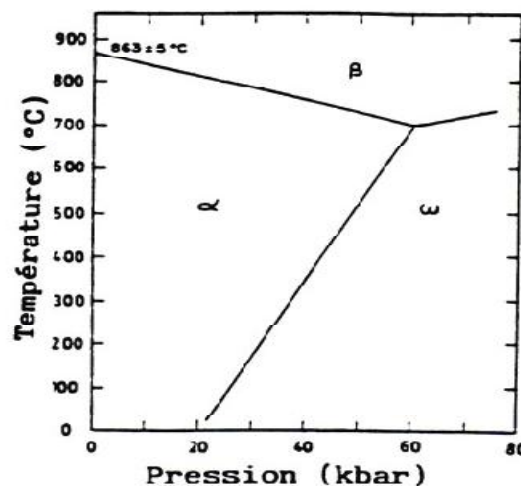


Figure I-1 diagramme pression température de zirconium [2].

Les propriétés de zirconium :

Les principales propriétés de zirconium sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.1: les principales propriétés de zirconium à 20 °C [3,4].

propriétés	Moyenne (par tube)
Densité (g.cm ⁻³)	6.49
Point de fusion (°C)	1855
Chaleur spécifique (J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)	276
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	22.7
Coefficient de dilatation 10 ⁻⁶ (°C ⁻¹)	5.38
Coefficient de Poisson	0,35
Module d'élasticité (GPa)	98
Résistivité électrique (μΩ.cm)	40
Section efficace de capture des neutrons thermiques (barn/at)	0.18

L'anisotropie du zirconium (maille hexagonale) se manifeste pour certaines propriétés physiques (le module de Young = 99 GPa et le coefficient de dilatation thermique = $5,2 \cdot 10^{-6}$ °C dans la rangée <11-20>). Cette particularité est aussi notable dans les mécanismes de déformation ou de diffusion. La maille élémentaire du Zr, hexagonal compact possède un rapport c/a de l'ordre de 1,593, une valeur légèrement inférieure à celle d'une structure hexagonale compacte idéale qui est de 1,633. Le Zr possède au moins deux types de sites d'insertion : tétraédrique (T) et octaédrique (O). Chaque maille hexagonale primitive contenant 2 atomes de zirconium comprend 4 sites (T) et 2 sites (O) [33].

La comparaison du rayon de ces sites avec les rayons atomiques des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène montre que, a priori, seuls les atomes d'hydrogène peuvent occuper les sites (T) ce qui a également été vérifié expérimentalement [33].

Tableau I.2 : rayons des sites O et T et rayons de l'oxygène et de l'hydrogène d'un Zr_{α} .

Nature du site	Rayon (Å)	Élément interstitiel	Rayon (Å)
Tétraédrique	0,37	H	0,46
Octaédrique	0,68	O	0,60

I.2 Les alliages de zirconium :

Les alliages de zirconium peuvent être globalement groupés en deux familles : ceux qui contiennent du niobium (ASTM 705 et 706) et ceux qui contiennent de l'étain (Zircaloy 2 et 4 ou ASTM 704). Les différentes compositions varient d'une manière légère suivant le domaine d'utilisation :

- Les nuances utilisées dans l'industrie chimique contiennent au maximum 4.5 % d'hafnium. Les caractéristiques de résistance à la corrosion de cet élément étant très similaires à celle de zirconium, il n'est pas nécessaire de les séparer.
- Les nuances nucléaires (Zircaloy) possèdent approximativement les mêmes éléments d'alliage que les nuances chimiques à la différence près qu'elles ne contiennent pas d'hafnium dont le rayon de capture des neutrons est trop important (102 barns) pour des utilisations dans le cœur du réacteur. On élimine pour les mêmes raisons les impuretés comme le bore, le titane ou le cobalt [5].

Les alliages les plus répandus sont :

Zircaloy-1 (Zry-1) : avec 2,5%Sn, il se corrode avec le temps ce qui présente un obstacle pour son utilisation.

Zircaloy-2 (Zry-2) : alliage de zirconium composé d'étain, du fer, du nickel et de chrome. Il est utilisé principalement dans les réacteurs à eau bouillante REB.

Zircaloy-4 (Zry-4) : avec les mêmes éléments d'addition que le zry-2 mais de pourcentage massique différent. Il est développé pour les matériaux de gainage des réacteurs REP et des CANDU.

ZrNb : composé des éléments additifs dont le principal est le niobium, Ces alliages présentent des caractéristiques d'élasticité, de résistance à la rupture ou au fluage plus élevées que les autres alliages de zirconium.

Les compositions massiques des alliages utilisés dans la fabrication des éléments de réacteurs sont montrées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.3 : composition massique de quelques alliages de zirconium [1,5].

Elément chimique (%massique)	Zry-2	Zry-4 Ancien standard	Zry-4 A bas étain	Zr-Nb
Sn	1,2 – 1,7	1,38 – 1,52	1,25 – 1,27	----
Fe	0,07 – 0,2	0,20 – 0,23	0,20 – 0,21	----
Cr	0,05 – 0,15	0,10 – 0,12	0,11	----
Ni	0,03 – 0,08	----	----	----
Nb	----	----	----	2,5
O	0.18 max	0.18 max	0.18 max	0,09-0,93

Les impuretés contenues dans ces alliages sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : les pourcentages massiques des impuretés dans les alliages de zirconium pour les applications nucléaires [6].

Impureté (Max.ppm)	Zircaloy-2	Zircaloy-4	ZrNb
Al	75	75	75
B	0.5	0.5	0.5
Cd	0.5	0.5	0.5
C	270	270	270
Cr	-	-	200
Co	20	20	20
Cu	50	50	50
Hf	100	100	100
H	25	25	25
Fe	-	-	1500
Mg	20	20	20
Mn	50	50	50
Mo	50	50	50
Ni	-	70	70
N	65	65	65
Si	120	120	120
Sn	-	-	50
Ti	50	50	50
U	3.5	3.5	3.5
W	100	100	100

I.3 Zircaloy 4 :

Possédant, à haute température une meilleure résistance à la corrosion que le zirconium pur. Contrairement au Zircaloy 2, il ne contient pas le nickel avec une légère augmentation de la teneur en fer. Les 1100 ppm d'oxygène permettent d'avoir des caractéristiques mécaniques supérieures au zirconium non allié.

I.3.1 Les phases de zircaloy4 :

Tel qu'il est employé en réacteur, le zry-4 est cristallisé dans la phase α , sous forme hexagonale compacte. Il garde les mêmes phases (de la matrice) ainsi que la transformation allotropique. Suivant la température, les différentes phases de cet alliage sont [7] :

- $\alpha + \text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$: $T < 808^\circ\text{C}$;
- $\alpha + \text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2 + \beta$: $808 \leq T \leq 845^\circ\text{C}$;
- $\alpha + \beta$: $845 \leq T \leq 1008^\circ\text{C}$;
- β : $T \geq 1008^\circ\text{C}$.

I.3.2 L'influence de certains éléments d'alliage :

Les éléments d'addition [3] sont soit :

- alphagènes : Stabilisent la phase α et augmentent la température de transition entre la phase α et la phase β du Zr ; ils sont en solution solide d'insertion (O, N, C) ou de substitution (Sn) ;
- bêtagènes : Abaissent la température de transition et stabilisent la phase β où ils sont préférentiellement solubles (Ti) ;
- bêtaeutectoïdes : souvent insolubles en phase α , ils forment avec le Zr une réaction eutectoïde de décomposition de la phase β (Fe, Cr, Ni, et H en insertion).

En outre, les divers éléments peuvent jouer un rôle sur [8] :

- la limite d'élasticité et la résistance mécanique du Zry-4,
- son comportement en fluage,
- sa résistance à la corrosion,
- son absorption d'hydrogène,
- l'interaction pastille de combustible - tube de gainage et la corrosion sous contrainte.

Les éléments d'addition ont souvent des effets antagonistes sur les propriétés du zry4. Les principaux effets des éléments d'addition sont décrits ci-après :

- **L'oxygène :**

L'oxygène est un élément durcissant. Les atomes d'oxygène se dissolvent en position interstitielle, en sites octaédriques pour composer un seul oxyde de zirconium stable à pression atmosphérique, la zircone ZrO_2 [2]. Sa solubilité est très élevée, environ 30% atomique dans la phase α à température ambiante. Des études ont mis en évidence que l'oxygène a un effet de renfort sur le comportement mécanique du matériau sans nuire à sa résistance à la corrosion. En effet, Treco et al. [9] ont montré qu'un ajout de 0,1% d'atomes d'oxygène induit une augmentation de la limite élastique de 130 MPa, à la température ambiante (figure I-2). Cependant, à des températures plus élevées l'oxygène semble avoir l'effet inverse sur la limite d'élasticité.

Ruano et Elssner 1975 ont élargi la gamme des températures étudiées par Westlake 1964, Tyson 1967, DasGupta et Arunachalam 1968 et Kelly et Smith 1973 [1] pour compléter leurs travaux. Ils expliquent le renfort par deux mécanismes actifs selon la température de sollicitation : pour les faibles températures, c'est l'interaction (interaction faible) entre les atomes d'oxygène et les dislocations qui serait responsable du renforcement. Ils observent, pour les hautes températures, que les atomes d'oxygène se regroupent dans en amas (une taille de 6 nm) dont le franchissement est thermiquement activé (interaction forte) ; de plus ces amas peuvent être dissous lorsque la température augmente, ce qui explique la chute considérable de la limite d'élasticité en augmentant la température.

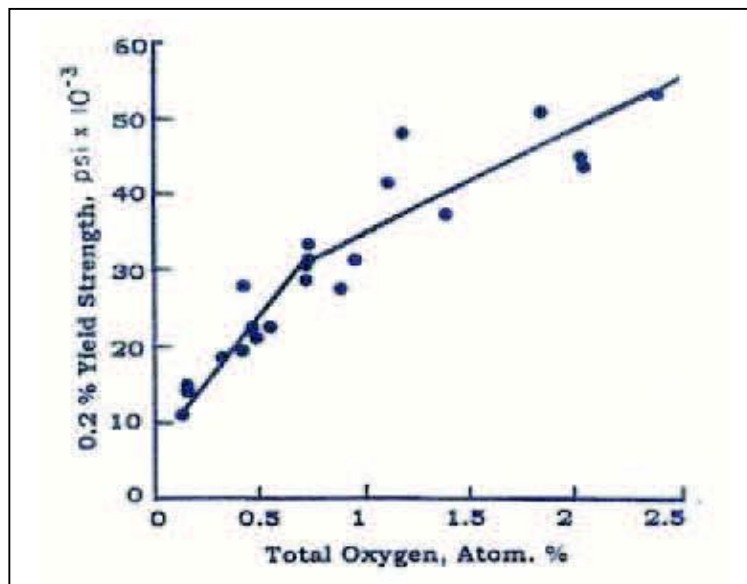


Figure I-2 Effet de l'oxygène sur la limite d'élasticité du Zr à la température ambiante [9].

- **L'étain :**

L'étain comme l'oxygène, est présent dans la matrice sous forme interstitielle. En atténuant l'effet néfaste d'azote, améliore notablement la résistance à la corrosion du zircaloy 4. Il contribue à l'augmentation des propriétés mécaniques ainsi que la stabilisation des amas d'oxygènes cités ci-dessus et qui contribuent à augmenter la résistance au fluage thermique.

Différentes études en laboratoire ont montré que la concentration optimale en Sn pour une bonne tenue à la corrosion est de 0,5 % massique [10]. Cependant, cette faible teneur en Sn semble affecter la tenue au fluage du matériau. C'est pourquoi, pour le Zircaloy4, la limite basse en Sn a été fixée vers 1,3 % massique, un compromis entre la résistance à la corrosion et une bonne tenue mécanique.

L'effet de la concentration en Sn sur la fraction d'hydrogène absorbée est sujet à controverse. Des essais en autoclave ont montré que la fraction d'hydrogène absorbée par le matériau [11] reste inchangée lorsque l'on diminue la teneur en étain (Figure I-3). A l'inverse, d'autres essais en autoclave [12, 13] ainsi que des retours d'expérience en réacteur [14] semblent montrer qu'une diminution de la teneur en Sn provoquerait une augmentation de la fraction d'hydrogène absorbée. Ces incohérences proviennent probablement de la forte dépendance de la fraction d'hydrogène absorbée en fonction des conditions opératoires telles que la chimie du milieu et de la température d'essai. En réalité, peu de données expliquant l'effet de Sn sur la prise d'hydrogène par le métal sont disponibles dans la littérature. Les seules connues à ce jour ont été présentées par Darby [15], qui grâce à des considérations thermodynamiques, a démontré que Sn a peu ou pas d'effet sur l'absorption de l'hydrogène par le zirconium.

- **Le fer et le chrome :**

Leur solubilité est faible dans la phase α (près de 200 ppm à 800 °C). Ils sont présents sous forme de précipités du type $Zr(Fe,Cr)_2$ de structure hexagonale, appelés phases de Laves [3]. Ils améliorent la tenue à la corrosion du matériau, limitent la croissance des grains lors des traitements de recristallisation favorisant ainsi ses propriétés mécaniques, et stabilisent la phase β de l'alliage [16].

- **L'hydrogène :**

C'est un élément d'impureté qui n'est pas introduit volontairement dans le matériau au cours de la fabrication, car le zirconium et ses alliages sont réputés être très avides d'hydrogène. Mais, de l'hydrogène provenant de la réaction d'oxydation de la gaine par l'eau du circuit primaire va diffuser dans l'alliage de Zr et être présent dans la matrice soit en solution solide, soit sous forme d'hydrures. Les atomes d'hydrogène sont situés sur les sites tétraédriques de la matrice de Zr. Leurs interactions avec les atomes d'oxygène favorisent une solubilité croissante des atomes d'hydrogène dans le

Zr_{α} jusqu'à une certaine teneur en oxygène, puis au contraire, la solubilité de l'hydrogène diminue pour les fortes teneurs en oxygène [17].

L'hydrogène influence le comportement viscoplastique du matériau : la vitesse de fluage du matériau détendu est ralentie par effet inhibiteur de l'hydrogène sur la restauration statique de l'érouissage pour des températures de 470 – 520°C [18].

La déformation conventionnelle correspondant à la charge maximale dite allongement réparti diminue de 1 à 3 % lorsque la teneur en hydrogène augmente (de 0 à 1400 ppm) [2].

Quant à la limite élastique, elle reste inchangée ou peu influencée par la présence d'hydrogène.

Des résultats expérimentaux semblent montrer que les teneurs en fer, en chrome et en étain influent peu sur le taux d'hydruration (Figure I.3) [19]. De même que la variation du ratio Fe/Cr ne semble avoir aucun effet sur la fraction d'hydrogène absorbée [19].

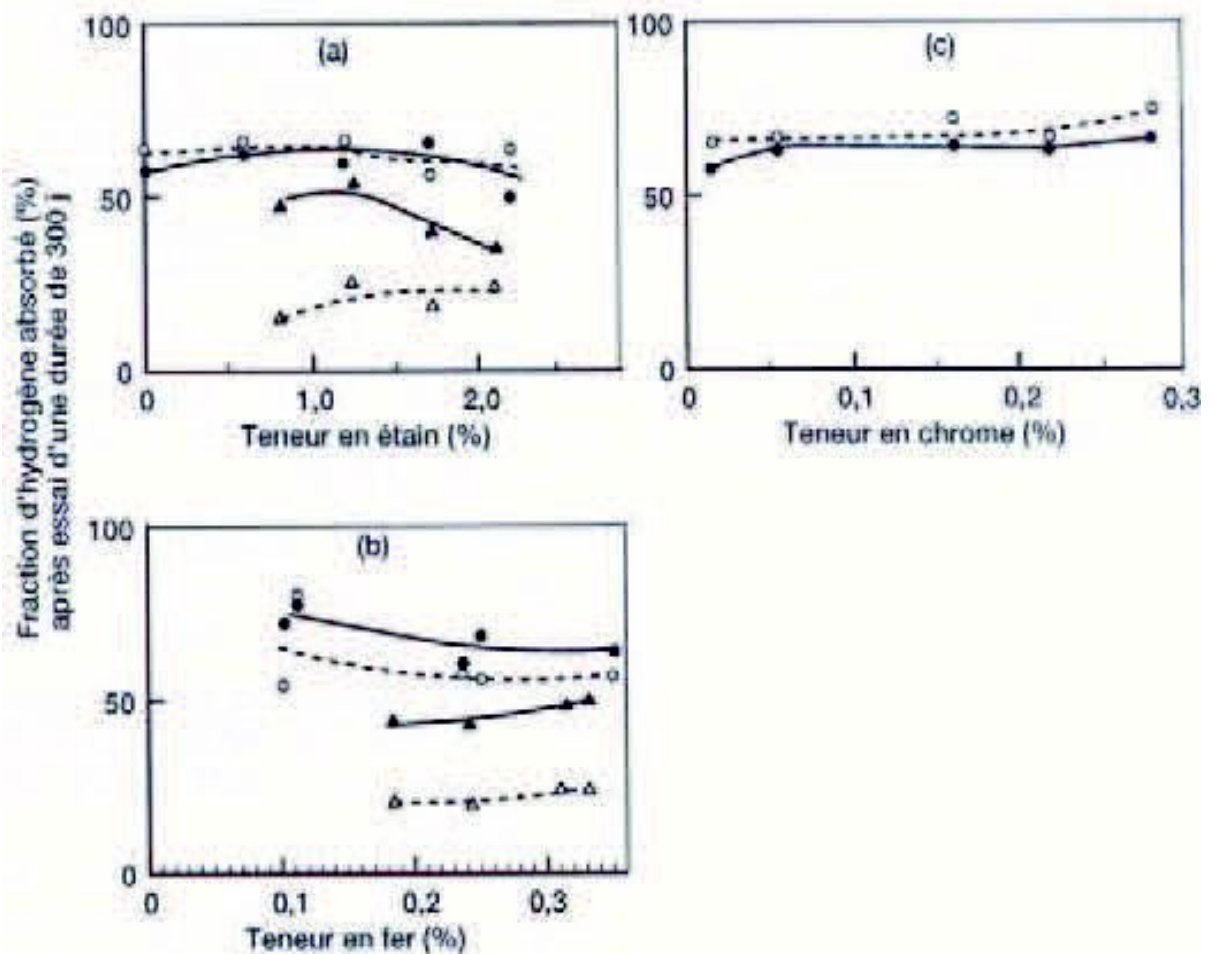


Figure I-3 : Influence de différents éléments d'addition sur la fraction d'hydrogène absorbée : a) l'étain, b) le fer et c) le chrome. Les essais de corrosion ont été menés dans l'eau ainsi que dans la vapeur (ligne discontinue) [18].

I.3.3 la texture du zircaloy-4

La figure I-4 représente la microstructure de zircaloy 4 prise par microscopie électronique à balayage. La photo à droite montre bien les phases de Laves (précipités noirs).

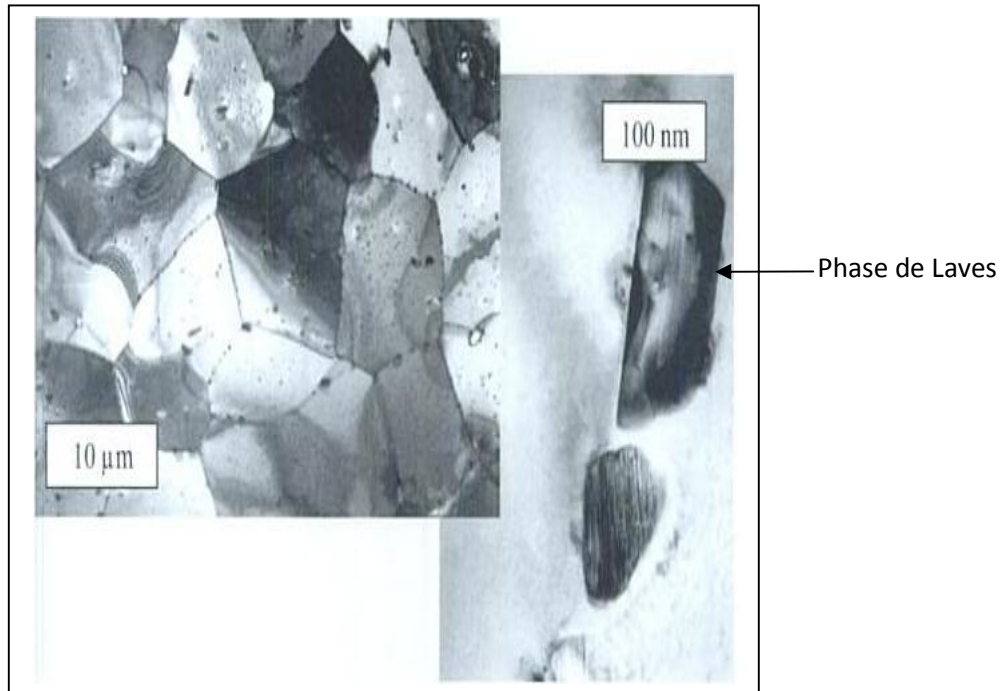


Figure I-4 : Microstructure de zry4 par microscopie électronique à balayage [20].

CHAPITRE II : LES HYDRURES DE ZIRCONIUM

Ce chapitre englobe les notions estimées nécessaires pour la compréhension des différentes phases hydrures : leurs caractéristiques, leur influence sur le réseau ainsi que les paramètres influençant leur formation.

II.1 Généralités sur les hydrures métalliques

II.1.1 Formation des hydrures

Le premier hydrure métallique a été découvert en 1866 par Thomas Graham qui s'est aperçu qu'un réservoir à dihydrogène en Palladium, étanche à température ambiante, voyait la pression de gaz diminuer lorsqu'il était chauffé, par formation d'un hydrure de Palladium [21]. Depuis, de très nombreux métaux et alliages pouvant absorber (et éventuellement désorber) de l'hydrogène ont été mis en évidence [22].

Le terme hydrure est utilisé car, comme le montre le tableau II.1, l'hydrogène a une électronégativité (au sens de Pauling) supérieure à celle des métaux dans lesquels il s'insère. Il a donc tendance à attirer les électrons du métal et à prendre une charge apparente négative.

Selon la différence d'électronégativité, la liaison métal-hydrogène est plus ou moins forte. Libowitz et Gibb ont classé les hydrures en trois grandes familles en fonction de la force de cette liaison :

- Les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille.
- Les hydrures métalliques pour les éléments des groupes 3 à 10 ainsi que pour les lanthanides et les actinides.
- Les hydrures covalents pour les éléments des groupes 11 à 14 pour lesquels la différence d'électronégativité est faible [23, 24].

Un hydrure ne peut se former que si certaines règles sont respectées. De nombreux auteurs ont tenté de déterminer pourquoi certains hydrures sont stables et d'autres non et quels facteurs influencent la stœchiométrie [25]. Les hypothèses émises sur l'énergie libre des sites cristallographiques [26] ou l'enthalpie de formation des hydrures [27, 28] s'accordent en général sur un composé ou une famille mais ne sont pas généralisables à tous les hydrures. Les travaux de Shoemaker et al ont permis de déterminer des règles, basées sur des considérations géométriques, pour la formation des hydrures:

- Pour des raisons électrostatiques, la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène insérés doit être de 2,1 Å ;
- Le site qui accueille l'hydrogène doit avoir un rayon sphérique minimal de 0,4 Å ;
- Deux tétraèdres présentant une face commune ne peuvent accueillir un ion hydrure simultanément ;
- Lorsque plus d'un site satisfait à la condition de taille, l'occupation se fera dans celui donnant l'empilement d'hydrogène le plus compact, tout en respectant la règle de distance minimale [29, 30].

PARTIE THEORIQUE CHAPITRE II : LES HYDRURES DE ZIRCONIUM

Il faut toutefois noter que depuis l'énoncé de ces règles au début des années 1980, de nombreuses études par diffraction neutronique sur des deutérides ont été menées et quelques exceptions à ces règles ont été relevées. Par exemple, Vajeeston et al ont signalé des distances entre atomes d'hydrogène d_{H-H} comprises entre 1,635 Å et 1,562 Å dans les hydrures $RENiInH_{1,333}$ (RE = La, Ce, Nd) [31].

Tableau II.1 : Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés [23].

Ioniques		Métalliques								Covalents			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H 2,1													
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55
LiH	(BeH ₂) cov.											BH ₃	
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9
NaH	MgH ₂											(AlH ₃) _n	SiH ₄
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01
KH	CaH ₂	ScH ₂	TiH ₂	VH VH ₂	CrH CrH ₂	-	-	-	NiH	CuH	(ZnH ₂) _n	(GaH ₃) _n	GeH ₄
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96
RbH	SrH ₂	YH ₃	ZrH ₂	NbH NbH ₂	-	-	-	-	PdH	-	(CdH ₂) _n	(InH) _n (InH ₃) _n	SnH ₄ SnH ₂
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2	Tl 2,04	Pb 2,33
CsH	BaH ₂	LaH ₃	HfH ₂	TaH	-	-	-	-	-	-	(HgH ₂) _n	(TlH) _n (TlH ₃) _n	PbH ₄
		Ac 1,1											
		AcH ₃											
Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27
CeH ₃	PrH ₃	NdH ₃		SmH ₃	EuH ₂	GdH ₃	TbH ₃	DyH ₃	HoH ₃	ErH ₃	TmH ₃	YbH ₃	LuH ₃
Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,3								
ThH ₂ ThH ₃	PaH ₂	UH ₃	NpH ₃	PuH ₃	AmH _{2,3}								

II.1.2 Propriétés des hydrures métalliques

La présence de l'hydrogène à l'intérieur du métal provoque une augmentation des distances interatomiques d'où l'augmentation du volume de la maille, mais aussi du changement dans la structure électronique lors de l'insertion d'hydrogène [12]. Par exemple, l'hydruration modifie les propriétés :

- **Mécaniques :**

Un hydrure possède rarement les mêmes propriétés mécaniques que le métal dont il est issu. Un phénomène visible est la décrépitation de certains métaux lors de l'insertion d'hydrogène : les contraintes mécaniques engendrées par celle-ci sont telles que le bloc de métal peut être pulvérisé. De nombreuses études mécaniques sur les hydrures ont été publiées ces dernières années. Par exemple, Leisure et al. [31] ont montré que le module de cisaillement élastique de TaV₂H_x augmente avec x. Autres études ont montré une diminution de 10 % du module d'Young par hydruration du palladium.

- **Thermiques :**

La conductivité thermique K d'un métal est intimement gaz électronique :

$$K_e = \frac{\Pi^2 n (k_B)^2 T l}{3 m_0 v_f} \quad (1)$$

Où n est la concentration en *électrons*

.m₀ la masse de l'électron

k_B constante de Blank

l le libre parcours moyen des électrons

v_f leur vitesse au niveau de Fermi.

Elle sera donc modifiée après hydruration. Par exemple, Uno et al ont mis en évidence une légère diminution de la conductivité thermique lors de l'hydruration de zirconium. La modification de cette conductivité est un paramètre important dans l'étude du dimensionnement des réservoirs à hydrogène car la formation des hydrures métalliques est exothermique et une bonne évacuation de la chaleur est donc nécessaire [1].

- **Optiques :**

L'insertion d'hydrogène modifie aussi l'indice de réfraction d'un métal. Cette propriété va permettre d'utiliser de nombreuses méthodes spectroscopiques pour caractériser les hydrures. Remhof et al. l'ont utilisé pour déterminer les caractéristiques de la diffusion d'hydrogène dans une couche d'yttrium car Y, YH₂ et YH₃ ont des indices de réfraction différents [32].

II.2 Hydruration de zirconium

II.2.1 Diffusion d'hydrogène dans le zirconium

L'hydrogène diffuse différemment dans le zirconium et dans les hydrures (Tableaux II.2 et II.3). Avant l'apparition de la phase hydrure, l'hydrogène en position interstitielle dans le réseau α ou β de zirconium peut 'sauter' d'un site à un autre sans intervention des lacunes.

Le mécanisme qui intervient est celui de la diffusion d'atomes étrangers en solution solide d'insertion. Lorsque la phase hydrure apparaît, le mécanisme de diffusion interstitielle se transforme en mécanisme de diffusion lacunaire. L'un des atomes voisins peut sauter dans le site, faisant apparaître une lacune dans le site qui vient de le quitter.

D'une façon générale, dans le métal ou dans les hydrures, le nombre d'espèces diffusantes, lacunaire ou interstitielles, est suffisant pour que l'hydrogène diffuse rapidement [32].

Le tableau II.2 : Les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans le zirconium α 'Zr- α ' [32].

Matériau	$D=D_0 e^{(-E_d \cdot RT)}$ Avec E_d est en ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	T en °C	D en ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) Pour T=400°C
α -Zr	$D=4, 4 \cdot 10^{-4} e^{(-5790 \cdot RT)}$	400 600	$6 \cdot 10^{-6}$
α -Zr	$D=7,0 \cdot 10^{-4} e^{(-7060 \cdot RT)}$	350 610	$3,7 \cdot 10^{-6}$
α -Zr	$D=1, 53 \cdot 10^{-1} e^{(-9090 \cdot RT)}$	150 250	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Zircaloy	$D=7 \cdot 10^{-3} e^{(-10640 \cdot RT)}$	220 700	$1,5 \cdot 10^{-6}$

Le tableau II.3: Les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans l'hydrure-δ [32].

Matériau	$D = D_0 e^{(-E_d \cdot RT)}$ Avec E_d est en ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	T en °C	D en ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) Pour T=400°C
Hydrure-δ	$D = 599 e^{(-34800 \cdot RT)}$	500 700	$2,99 \cdot 10^{-9}$
Hydrure-δ	$D = 6,20 \cdot 10^{-3} e^{(-15800 \cdot RT)}$	600 900	$4,58 \cdot 10^{-8}$
Hydrure-δ	$D = 0,025 e^{(-17800 \cdot RT)}$	650 800	$4,14 \cdot 10^{-8}$
Hydrure-δ (avec une couche oxyde)	$D = 18,10 e^{(-32000 \cdot RT)}$	500 700	$7,33 \cdot 10^{-10}$

II.2.2 La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium

L'analyse de l'effet de ces gradients sur la diffusion de l'hydrogène dans le métal a conduit à considérer un autre paramètre intervenant dans la précipitation des hydrures qui est la limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zr. La limite de solubilité (Figure II.1) de l'hydrogène dans le Zr est fortement dépendante de la température. Elle obéit à une loi de type Arrhenius (II.2) :

$$C_s = A \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)} \quad (2)$$

Avec :

Cs : limite de solubilité exprimée le plus souvent en ppm (masse) voir en atome% ;

A : constante ;

ΔH : écart entre les chaleurs molaires partielles de dissolution de l'hydrogène dans la matrice Zr et dans l'hydrure (J mol⁻¹) ;

R : constante des gaz parfaits (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) ;

T : température (K).

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zr est très faible, voire quasiment nulle à la température ambiante : inférieure à 1 ppm. Elle augmente cependant rapidement avec la température [33].

La valeur du coefficient pré-exponentiel 'A' et celle de l'enthalpie libre ΔH est estimé dans le cas du Zircaloy 4 et pour des températures en dessous de 550°C (à l'équilibre thermodynamique) par :

$$C_s = 9,9 \cdot 10^4 \cdot e^{\left(\frac{-8250}{RT}\right)} \quad (3)$$

Avec :

Cs : limite de solubilité exprimée le plus souvent en ppm (masse) voir en atome% ;

T : température (K) ;

R : constante des gaz parfaits (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹).

L'application de la formule (3) nous a fourni une estimation de la limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy 4 pour différentes températures (Tableau II.4) [33] :

Tableau II.4 : Evolution de limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zry-4 en fonction de la température [33].

Température (°C)	20	150	200	300	350	400	450
Cs (ppm)	<1	5	15	70	125	210	320

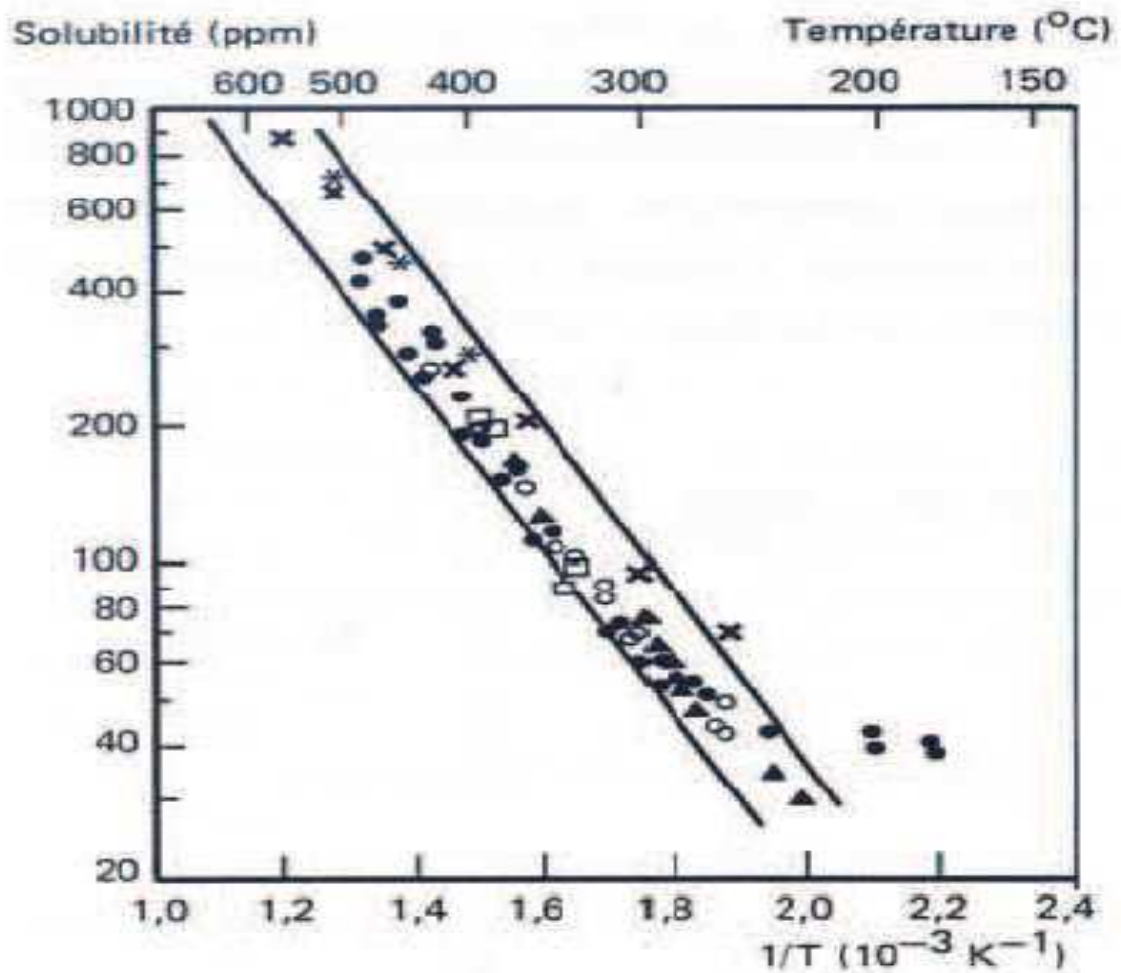


Figure II.1 : la limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zr en fonction de la température [1].

II.2.3 Hystérésis de la solubilité de l'hydrogène dans le zirconium

Lors du refroidissement du Zry-4 contenant de l'hydrogène, l'apparition des phases d'hydrures se produit rarement à la température prédite par le diagramme de phases d'équilibre, mais plutôt à des températures inférieures. Ce phénomène de sursaturation procède par germination et croissance. Cette sursaturation et sa contrepartie, la persistance de la présence d'hydrures au-delà de température de remise en solution sont naturellement présentées comme un phénomène d'hystérésis.

Une des explications possibles de l'origine de ce phénomène d'hystérésis chauffage/refroidissement est de l'associer aux contraintes internes induites par la formation des hydrures. Les hydrures ayant une densité plus faible que la matrice, leur formation engendre une déformation de la matrice qui les entoure. Celle-ci ne peut être accommodée à faible température par le transport d'atomes individuels (auto-diffusion) de la matrice. Il en résulte soit une déformation élastique de la matrice, soit une émission de dislocations. Il a été suggéré que la germination des hydrures est retardée par la déformation élastique issue de la précipitation qui vient contrecarrer la force motrice de germination. Inversement, lors du chauffage-dissolution c'est l'énergie élastique du réseau de dislocations qui entourent les grands hydrures qui stabilise ces derniers et retarde leur dissolution au-delà de la température d'équilibre [33].

II.2.4 Le rôle de l'oxyde de zirconium sur l'absorption/désorption de l'hydrogène

Depuis sa découverte le zirconium a été considéré pendant un certain temps comme un métal peu réactif en présence d'hydrogène à température ambiante. L'absorption de l'hydrogène devient significative seulement à partir de températures relativement élevées entre 250 °C à 300 °C [21]. Même à ces températures, l'absorption d'hydrogène semble nécessiter un temps de latence qui peut varier en fonction de la température, de la pression d'hydrogène (liée à son potentiel chimique) et de l'état de surface du métal.

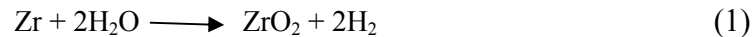
En réalité, le zirconium est extrêmement réactif vis-à-vis de l'hydrogène. L'absorption se produit même à température ambiante [33]. L'inertie apparente et la faible vitesse d'absorption de l'hydrogène par le zirconium sont dues à la présence d'une fine couche d'oxyde de zirconium, communément appelé la zircone, à la surface du métal. L'effet "barrière" de la couche de zircone a été détecté pour la première fois dans les années 1940 [1]. En 1954 des résultats d'une étude concernant l'effet de l'hydrogène sur le zirconium en tenant compte de l'influence de l'oxyde de surface ont été publiés [23,24]. Ça démontre en particulier qu'une surface dépourvue d'oxyde absorberait immédiatement l'hydrogène.

La vitesse d'absorption du matériau sera limitée par la traversée de la couche d'oxyde car le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde est plus

faible que celui dans le métal. Par exemple, le coefficient de diffusion dans un alliage Zircaloy 2 est de l'ordre de $4,1.10^{-10}$ m²/s pour une température de 400°C [24], tandis que le coefficient de diffusion est de l'ordre de $1,1.10^{-18}$ m²/s dans la couche d'oxyde formée dans un alliage Zircaloy 2 [25] à la même température. L'hydrogène diffuserait donc 10^8 fois plus rapidement dans le métal que dans l'oxyde à des températures voisines de celles de fonctionnement des centrales. Ainsi, une fois que l'hydrogène traverse la fine couche d'oxyde de surface, il pénètre alors dans le métal sans grande difficulté. Le processus qui contrôle la suite des événements sera la diffusion de l'hydrogène dans le métal. Toutefois, comme nous avons vu précédemment, dans le cas d'un alliage de zirconium, les précipités intermétalliques jouent également un rôle potentiel dans l'absorption d'hydrogène [33].

II.2.5 Le Système Zr-H et Hydrures :

La corrosion des alliages de zirconium sous eau (liquide ou vapeur) conduit à une incorporation partielle de l'hydrogène de l'eau dans la matrice métallique [33]. La réaction globale de l'oxydation de zirconium sous eau s'écrit de la manière suivante :



Une partie de l'hydrogène dégagée lors de cette réaction s'insère dans la zircone, diffuse dans la couche et se dissout in fine dans le métal. Quand la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal est atteinte, celui-ci précipite sous la forme d'hydrures comme il est montré sur la figure II.2 qui représente le diagramme de phase zirconium-hydrogène proposé par BECK. Ces hydrures peuvent, suivant leur orientation, conduire à la fragilisation des gaines [2].

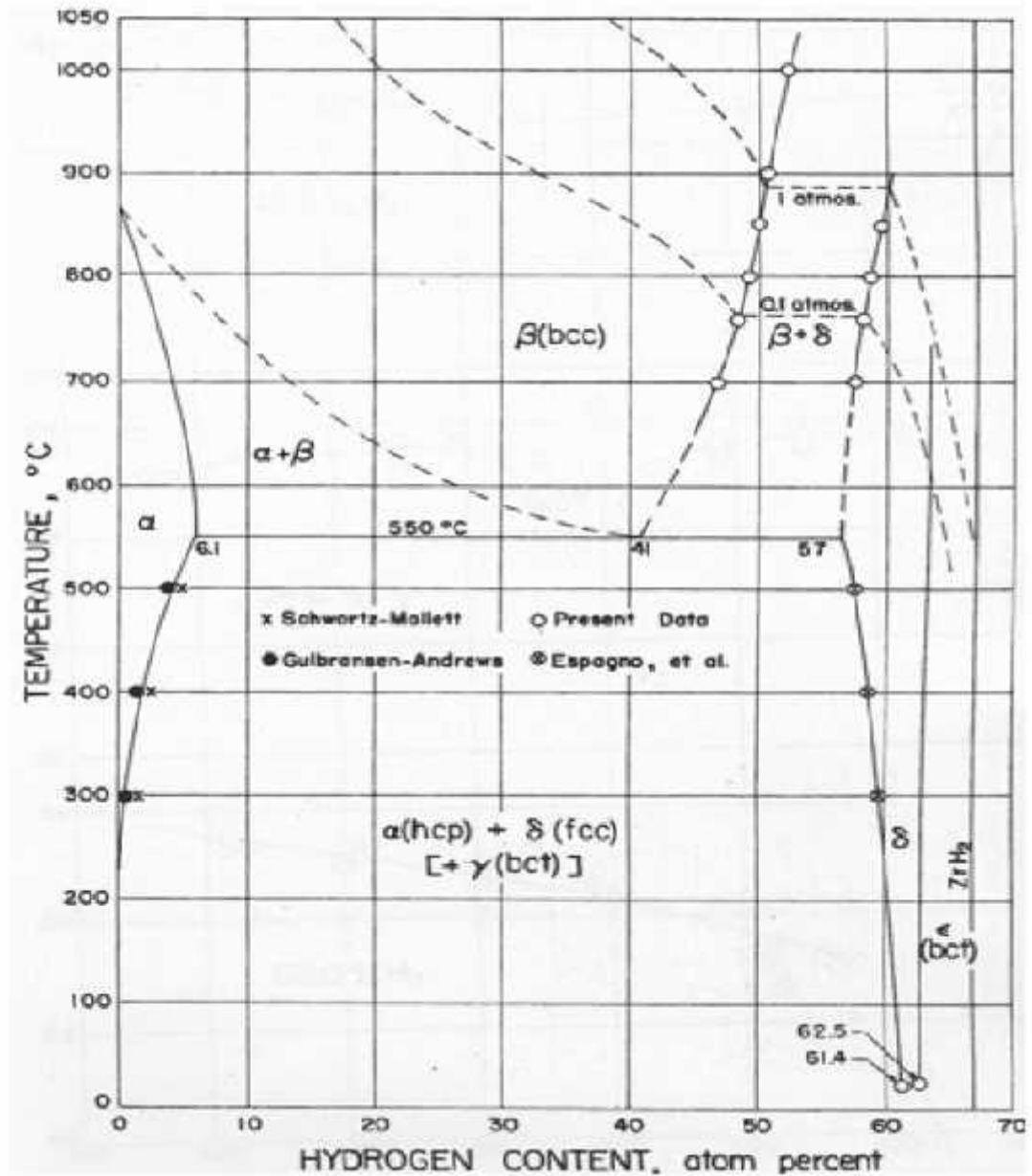


Figure II.2 : le diagramme de phase Zr-H [2].

Donc à une température donnée, dès que la concentration en hydrogène dans le zirconium ou ses alliages est supérieure à la limite de solubilité, on a deux phases d'hydrure stables appelées 'δ' et 'ε' (Figure II.3).

Dans les années 1950, Gulbransen et Andrew ont montré qu'il existe également une troisième phase d'hydrure désignée par 'γ', qui est métastable et une autre métastable aussi ζ détectée récemment [33].

Ces hydrures dépendent à la fois de la composition Zr-H_x et de la vitesse de refroidissement [2] : Les principales caractéristiques microstructurales et cristallographiques de ces trois phases d'hydrure sont regroupées dans le Tableau II.5.

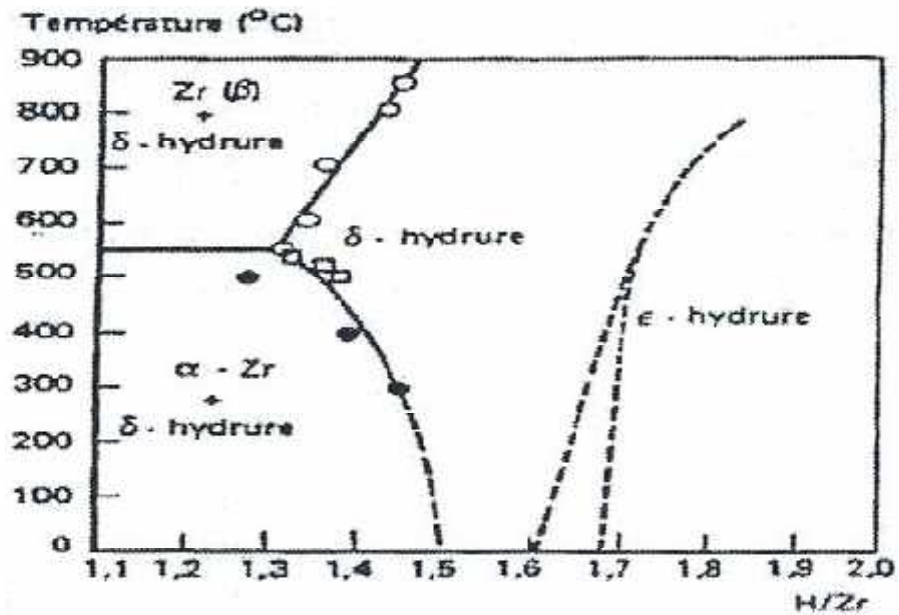


Figure II.3 : les deux hydrures stables de zirconium [2].

- **Hydrure-δ:**

Les études expérimentales de diffraction de rayons X (DRX) et de diffraction de neutrons ont révélé un cristal de structure cubique à faces centrées de type fluorite CaF_2 avec la localisation des atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels tétraédriques sans ordre particulier. Le paramètre de maille à température ambiante de la structure est de 0,478 nm [33]. La composition d'un hydrure δ peut varier de $\text{ZrH}_{1,5}$ (60 at% H) à $\text{ZrH}_{1,66}$ (66 at% H) à la température ambiante. Pour des températures plus élevées (550°C) sa composition peut varier de $\text{ZrH}_{1,3}$ à $\text{ZrH}_{1,7}$ [1]. Sa formation est favorisée lorsque l'échantillon est refroidi lentement ($V_{\text{ref}} < 2^\circ\text{C}/\text{min}$ [12]). Sa précipitation s'accompagne d'une dilatation volumique moyenne de l'ordre de 17,2% [16]. Ces hydrures se présentent sous forme de grandes plaquettes assez massives qui se trouvent le plus souvent aux joints de grains mais peuvent également être transgranulaires (Figure II.4) [33].

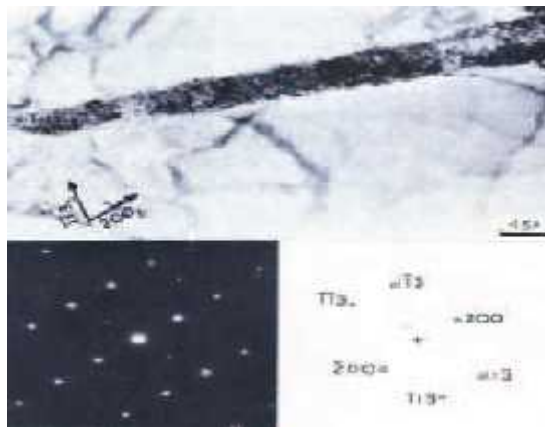


Figure II.4 : Hydrure δ par microscopie électronique à transmission.

- **Hydrure- ϵ** :

Cette phase d'hydrure a une structure tétragonale centrée de type ThH₂ avec les atomes d'hydrogène situés sur les sites interstitiels tétraédriques. La maille quadratique a un rapport $c/a < 1$. Sa composition varie entre ZrH_{1,7} à ZrH₂. Pour un hydrure de composition ZrH_{1,77}, les paramètres de maille à température ambiante valent $a = 0,419$ nm et $c = 0,454$ nm. Avec l'augmentation de la température, le rapport c/a de la structure augmente aussi et la tendance est la diminution de a et l'augmentation de c , dans des études métallographiques des hydrures de zirconium, il a été estimé que la densité de la phase ϵ est de l'ordre de 5,62 contre 6,50 pour le zirconium pur, ce qui représente une augmentation de volume d'environ 16 % [33]. La structure métallographique de la phase présente des grains équiaxes, divisés en bandes parallèles (figure II.5) [33]. De plus, dans un même grain, il existe quelques fois deux ou trois familles de bandes qui souvent s'entrecroisent. La phase tend à disparaître pour des températures supérieures à 700 °C [1].



Figure II.5 : Les hydrures ϵ par microscopie électronique à balayage [33].

- **Hydrure- γ**

Cette phase d'hydrures est thermodynamiquement métastable et peut exister à basse température (figure II.6). Elle possède une structure tétragonale à faces centrées avec $c/a > 1$. L'hydrure a une composition ZrH, c'est-à-dire que les atomes d'hydrogène n'occupent que la moitié des sites tétraédriques de la maille, mais cette occupation est ordonnée, les atomes d'hydrogène occupant des sites alternés. Cette phase se présente souvent sous la forme de fines aiguilles à l'intérieur des grains et sa formation s'accompagne d'une dilatation moyenne du réseau de 12,3% en volume [33]. De nombreuses études ont mis en évidence qu'un refroidissement rapide favorise la formation des hydrures ($10^\circ\text{C}/\text{min} < V_{\text{ref}} < 2^\circ\text{C}/\text{min}$) [33].

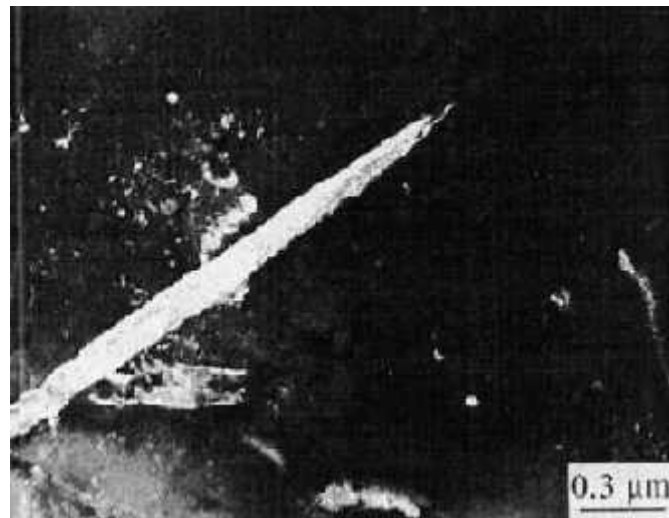


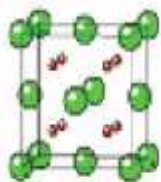




Figure II.6 : L'hydrure γ pris par MEB [33].

- **Hydrure- ζ** :

C'est hydrure métastable qui a été détecté récemment il a la structure hexagonal compacte des paramétrés ($a = 0,33\text{nm}$; $c = 1,029\text{ nm}$), avec une composition stœchiométrique $\text{ZrH}_{(0,25-0,5)}$ [1].

Tableau II.5 Principales caractéristiques des trois types d'hydrure [33].

composition	Phases stables		Phase métastable
	δ ($\text{ZrH}_{1,55-1,66}$)	ϵ ($\text{ZrH}_{1,7-2}$)	γ (ZrH)
Structure et paramètre cristallin Zr  H 	 CFC $a = 0,478\text{ nm}$	 TC $a = 0,489\text{ nm}$ $c = 0,458\text{ nm}$	 TFC $a = 0,459\text{ nm}$ $c = 0,497$
Symbole de Pearson	cF12	tI6	tP6
Groupe d'espace	Fm-3m	14/mmm	P4 ₂ /n
Condition de formation	$V_{\text{ref}} < 10\text{ }^\circ\text{C/mn}$	Le facteur limitant est la teneur en hydrogène $\text{H} > 60\text{ at\%}$	$2\text{ }^\circ\text{C/mn} < V_{\text{ref}} < 10\text{ }^\circ\text{C/mn}$
morphologie	Plaquettes	Grains divisés en bande	Fines aiguilles
Dilatation volumique	16,3% - 17,2%	16%	12,3% - 15,7%

II.2.6 Morphologie et orientation des hydrures

La morphologie et l'orientation des hydrures sont des éléments permettant de caractériser les hydrures. La première constitue l'ensemble des éléments de taille, de structure et d'espacement des hydrures ; la seconde est la direction des hydrures par rapport à une direction de référence. Ces paramètres sont fonction de la concentration en hydrogène, de la vitesse de refroidissement et des traitements thermiques.

En moyenne, la morphologie de l'hydrure- γ peut être considérée comme étant celle de lamelles, et celle de l'hydrure δ comme étant celle de plaquettes. Des observations plus fines en microscopie électronique à transmission ont mis en évidence qu'une plaquette individuelle d'hydrure est souvent constituée d'un empilement de pentes plaquettes. Cette structure est plus stable vis à vis des lois de la thermodynamique.

Trois facteurs principaux ont une influence sur l'orientation des hydrures:

- La texture des matériaux : elle a pour origine l'existence de plans d'orientation préférentiels de la précipitation.
- L'orientation des joints de grains: les hydrures précipitent préférentiellement aux joints de grains, leur orientation est fortement influencée par ces joints.
- Les contraintes: les plaquettes se développent dans un plan perpendiculaire à la contrainte appliquée ceci parce que les hydrures ont un volume plus grand que celui de la phase α ; la précipitation perpendiculaire à la contrainte appliquée peut entraîner une diminution de la contrainte.

Comme dans une gaine les contraintes principales sont circonférentielles, on voit que le mode de fabrication doit éviter la formation d'une texture dans laquelle une majorité de cristaux auraient leur normale au plan de base orientée tangentiellement. Un des critères de qualité des gaines en Zircaloy est la valeur du facteur FN (rapport du nombre de plaquettes d'hydrures orientées radialement sur le nombre total de plaquettes de précipité). Après traitement d'hydruration électrolytique du Zircaloy, la valeur de ce facteur ne doit jamais dépasser 0,4.

Normalement, la plupart des plaquettes d'hydrures dans un tube de gainage se trouvent orientées circonférentiellement, et ont peu d'influence sur les propriétés mécaniques en l'absence de contraintes. Malheureusement, en fonctionnement, la combinaison défavorable des cycles thermiques, des contraintes dues à la pression intérieure et aux forces appliquées, peut réorienter radialement des hydrures [31].

II.2.6 Facteurs influençant l'hydruration de zirconium

Parmi les nombreux facteurs qui influencent l'introduction de l'hydrogène, quelques-uns sont prépondérants. On peut citer :

- **La couche d'oxyde**

C'est peut être l'élément le plus important influençant l'introduction de l'hydrogène. Tous les alliages de zirconium, sauf lorsqu'ils sont maintenus sous vide poussé à haute température, présentent une couche d'oxyde (ZrO_2) superficielle. A température ambiante, l'épaisseur de cette couche dans l'air est limitée à une valeur comprise entre 3 et 5 μm que l'on peut faire croître par activation thermique en présence d'un oxydant. Cette couche d'oxyde est normalement une bonne barrière pour l'absorption d'hydrogène.

Il est possible d'éliminer la couche d'oxyde en chauffant. Après le temps nécessaire à cette élimination (appelé temps d'incubation) [33], une réaction directe avec le gaz hydrogène aura lieu. La figure II.7 présente l'influence de la couche d'oxyde sur le temps d'incubation: on note que plus la couche est épaisse plus le temps d'incubation est important [33].

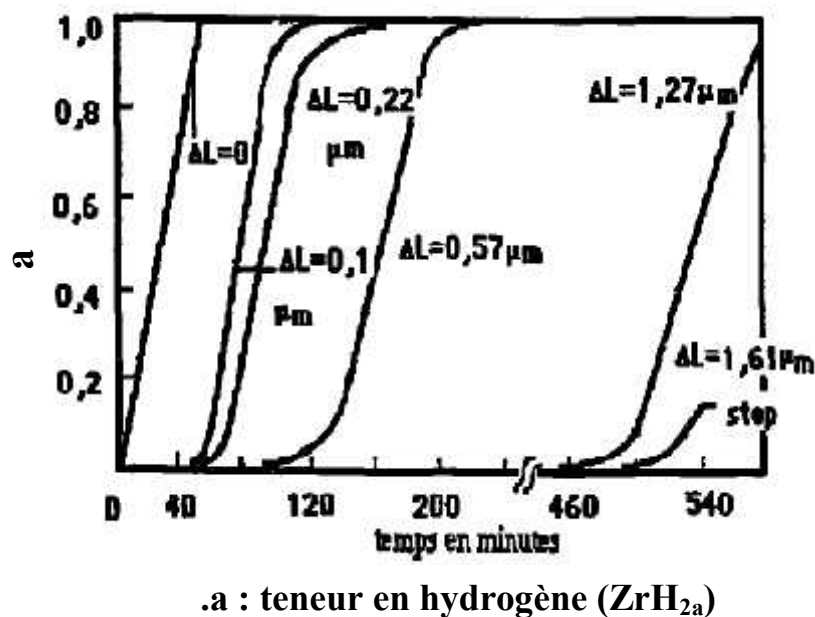


Figure II.7 : l'influence de la couche d'oxyde sur le temps d'incubation [32].

- La pression

En l'absence de couche d'oxyde et sous atmosphère d'hydrogène, la pression ne joue aucun rôle vis à vis de la cinétique d'hydrogénation. Ce résultat conduit à penser que cette réaction est contrôlée dans sa première phase par la diffusion de l'hydrogène et non pas par un phénomène de surface, comme par exemple l'adsorption. Par contre, dans le cas où la surface de l'échantillon est accidentellement polluée, la vitesse d'hydrogénation augmente avec la pression (même au cours de la phase initiale), comme le montre la figure II.8. Sa courbe de cinétique prouve qu'il existe un temps d'incubation qui est probablement dépendant de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Si l'on néglige ce temps d'incubation, on arrive à une vitesse de réaction indépendante de la pression [33].

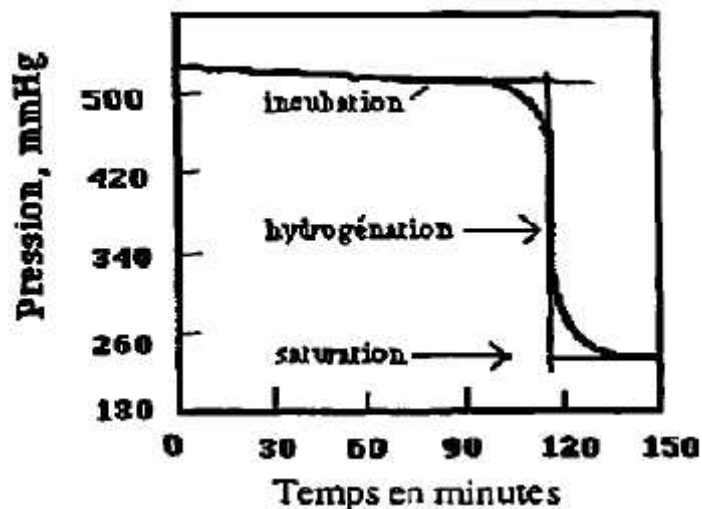


Figure II.8 : cinétique d'hydruration à 450°C [33].

II.2.7 Mécanismes de formation et croissance des hydrures

Pour le moment, l'identification de mécanisme de formation des hydrures dans les alliages de zirconium reste ouverte pour toute proposition ainsi que les sites de germination qui sont mal déterminés. Un premier mécanisme de formation des hydrures dans les alliages de zirconium a été proposé par Bradbrook et al. [12]. Ce mécanisme de précipitation comporte deux étapes successives :

- Dans un premier temps la matrice hc se transforme en phase cfc ;
- suit alors une diffusion et réorganisation rapide des atomes d'hydrogène dans les sites tétraédriques de la maille cfc.

Selon la quantité d'hydrogène, la maille cubique peut être dilatée soit suivant la direction c (maille tfc des hydrures), soit suivant la direction a (maille tc des hydrures).

La diffusion de l'hydrogène vers certaines régions du matériau pourrait être favorisée par des gradients de concentration, de température et de contrainte, cela conduit à proposer les joints de grains comme des sites favorables de précipitation.

Quant à la croissance des phases, il a été établi que la formation d'un premier hydrure déforme localement le réseau de la matrice, ainsi une augmentation de contrainte se produira autour de précipité créant un gradient de propriétés. Ce dernier conduira les atomes d'hydrogène à précipiter près du premier hydrure. La teneur en hydrogène va encore augmenter contribuant à nouveau à la précipitation d'un autre hydrure à proximité. Ce mécanisme est donc auto-catalytique ou auto-entretenu. Il conduit à la formation d'empilements de petites plaquettes d'hydrure apparaissent sous forme d'hydrures macroscopiques coalescent pour former un hydrure massif si la teneur en hydrogène est suffisante (figure II.9) [1].

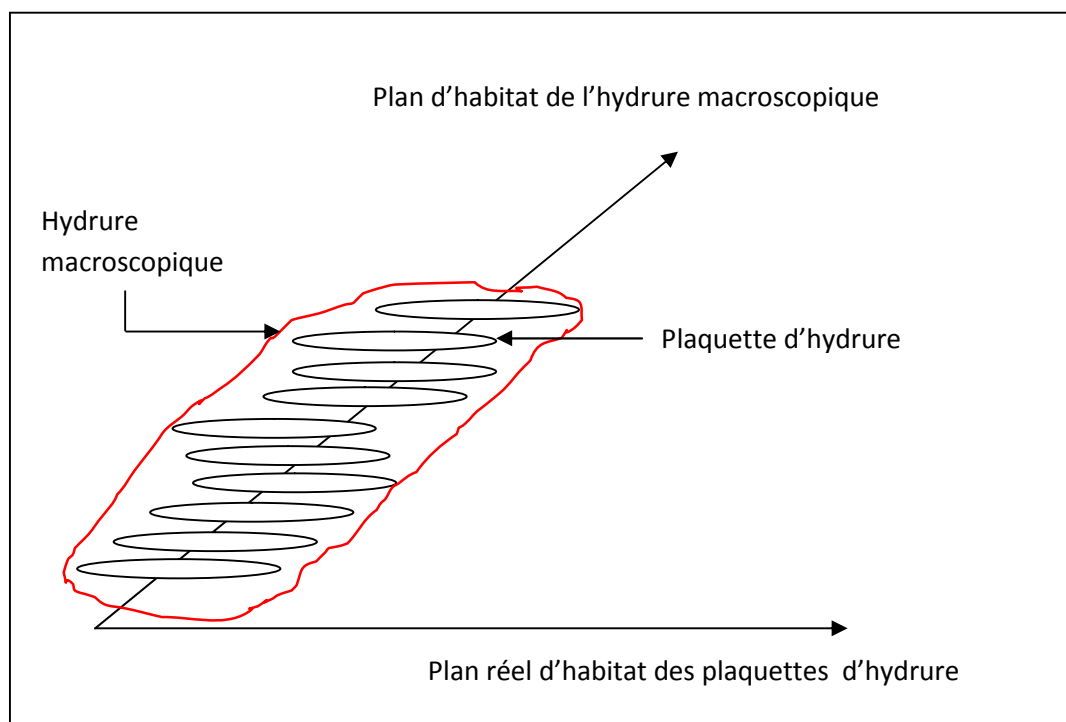


Figure II.9 : Empilement d'hydrures microscopiques formant un hydrure macroscopique [1].

PARTIE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

Après la synthèse bibliographique, nous entamerons la représentation du matériau, les méthodes et techniques utilisés pour mettre en évidence les traitements effectués ainsi que l'interprétation et la discussion de nos résultats.

CHAPITRE III : LE MATERIAU D'ETUDE

Ce chapitre donne une description détaillée du matériau étudié, sa composition chimique, ses dimensions ainsi que sa préparation pour le traitement d'hydruration et pour l'observation métallographique.

III.1 Composition chimique :

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé le zircaloy-4 (Zry-4), un alliage de zirconium destiné pour l'industrie nucléaire. Le matériau est sous forme de tôle de 0,9mm d'épaisseur pour la fabrication des espaceurs et des patins. La composition chimique donnée par le fournisseur est présentée dans les tableaux (III.1) et (III.2).

Tableau III.1 : Composition chimique de Zry-4, en % massique.

<i>Eléments</i>	<i>Sn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>O</i>	<i>Fe+Cr</i>	<i>Zr</i>
<i>% massique</i>	1,43	0,19	0,093	0,094	0,283	97,91

Tableau III.2 : Concentration des impuretés en ppm.

<i>Eléments</i>	<i>Hf</i>	<i>Nb</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
<i>En ppm</i>	46	50	30	21	21	13

III.2 Forme et dimension :

Pour réduire le nombre des variables, cette étude a été faite sur des tôles et non pas sur des gaines, comme ça nous pouvons éliminer l'influence des contraintes résiduelles résultantes de processus de fabrication de ces dernières.

Les échantillons de travail (figure III.1), ont les dimensions moyennes : 20 mm de longueur, 15 mm de largeur et 0,9 mm d'épaisseur ($\pm 0,01$ mm).

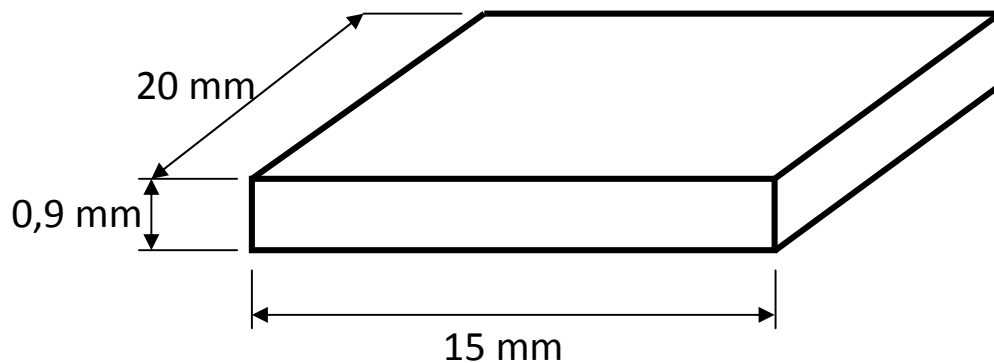


Figure (III.1) : schéma représentant l'échantillon de travail

III.3 Métal de base

Nous avons pris un échantillon qui n'a subi aucun traitement comme échantillon témoin. L'échantillon a été enrobé à chaud et poli en utilisant une série de papiers abrasifs dont la granulométrie allait de 180 à 1000 et un papier feutre avec l'alumine de 3 μm .

L'attaque chimique est faite avec une solution d'attaque 'SA' de composition :

- 47 ml d'acide nitrique (HNO_3).
- 3 ml d'acide fluoridrique (HF).
- 50 ml d'eau (H_2O).

En frottant l'échantillon durant 15 sec puis on fait un rinçage avec de l'eau de robinet. Cette solution permet de révéler les grains et les joints de grains.

La figure III.2 représente la structure de métal de base révélant les grains:

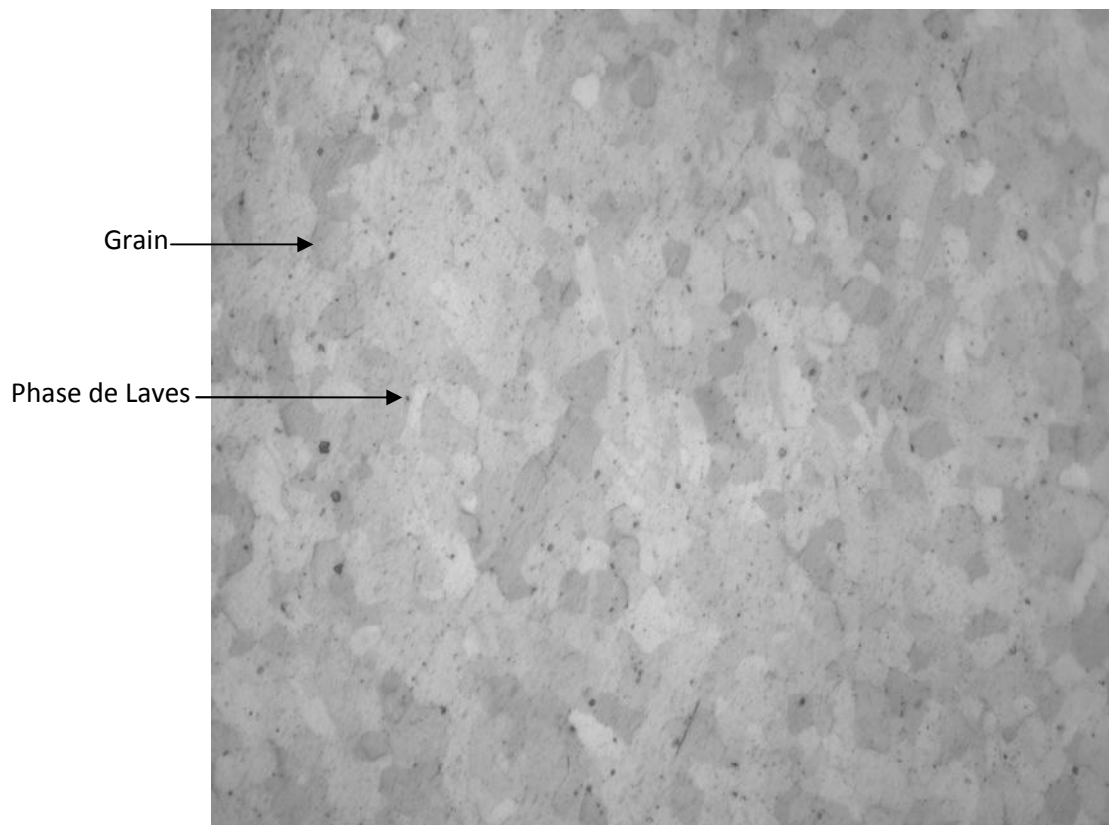


Figure III.2 : Structure de métal de base.

CHAPITRE IV : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Cette partie regroupe les techniques utilisées pour la réalisation de ce travail et l'étude de ses résultats. Les techniques sont représentées par ordre chronologique de leur application.

En premier temps, nous avons réalisé un dépôt de palladium sur les échantillons à hydrurer pour atténuer l'influence de la couche d'oxyde. Après leur chargement en hydrogène, les échantillons sont préparés pour l'observation métallographique et la diffraction X.

Les techniques sont décrites ci-dessous par ordre chronologique de leur application.

IV.1 Technique d'électrodéposition

L'électrolyse a été l'objet de plusieurs applications différentes depuis sa découverte, de nombreux objets modernes faisant partie de la vie courante ont été soumis à des traitements de surface par ce procédé.

IV.1.1 Définition de l'électrodéposition

L'électrodéposition ou galvanoplastie est une technique extrêmement importante, qui permet soit de recouvrir un objet d'une couche métallique, soit de purifier des métaux. Son utilisation répond à plusieurs objectifs dont :

- Une protection contre la corrosion : dépôt de cuivre, de zinc, de chrome, d'or, d'argent, d'étain, de cadmium et de nickel.
- Amélioration de la conductivité électrique : dépôt de cuivre, d'argent, d'or.
- Amélioration de la résistance à l'abrasion et à l'usure : chromage dur.
- Amélioration de l'aspect et embellissement : dépôt d'or, d'argent, de chrome, de nickel, de laiton, de bronze, de cuivre.

Donc on remarque bien que les applications de l'électrodéposition sont très vastes. Dans notre étude, nous avons choisis cette technique car la couche d'oxyde de zirconium ZrO_2 décélère la diffusion des atomes d'hydrogène, c'est pour cela que nous avons eu recours au dépôt d'une couche mince de palladium qui ne laisse diffuser que de l'hydrogène et joue un rôle de barrière contre la formation de ZrO_2 [1].

IV.1.2 Principe de l'électrodéposition

La pièce à recouvrir par électrodéposition est placée dans un récipient contenant un sel métallique en solution 'électrolyte'. Elle est connectée au pôle négatif d'une source d'électricité, tandis que l'autre pôle est relié à une électrode constituée par le métal à déposer (figure IV.1). Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques se déposent sur l'objet et forment une pellicule métallique [29].

Cet électrolyte contient :

- Les sels des ions du métal à déposer.
- Un réducteur qui fournit les électrons nécessaires pour la réduction des ions du métal à déposer.
- Un ou plusieurs complexants pour empêcher la formation et l'inclusion des composés partiellement réduits des métaux à déposer.

La réaction ayant lieu pendant le dépôt est comme suit :



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, la relation de Nernst détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_{M^{n+}}) \quad (5)$$

Avec :

- E_0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène ;
- $a_{M^{n+}}$: l'activité de l'ion M^{n+} ;
- n : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction ;
- F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;
- T : la température absolue (K) ;
- R : la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [7].

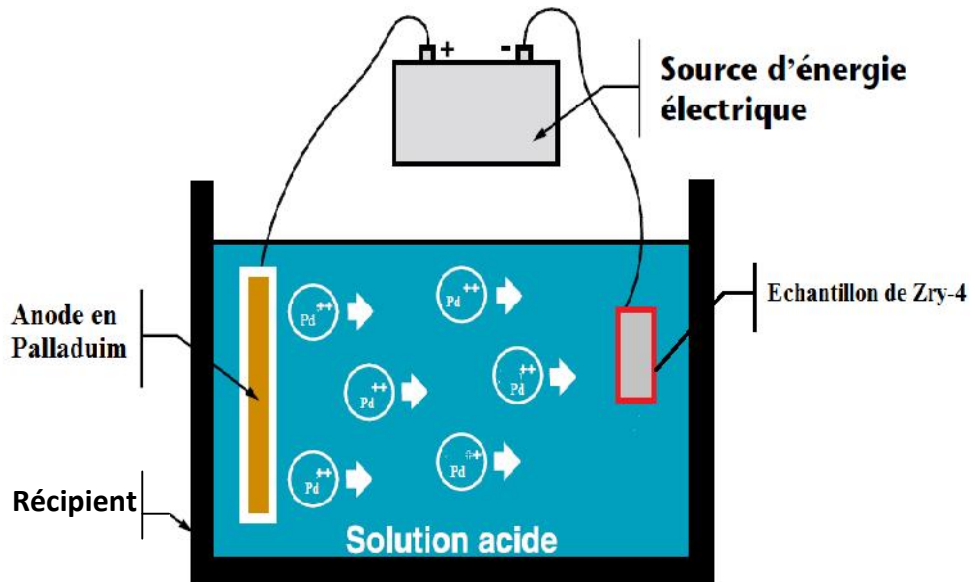


Figure IV.1 : Schéma d'une cellule d'électrodéposition du palladium.

IV.1.3 Adhérence du dépôt

La qualité de dépôt obtenue dépend principalement de :

- L'épaisseur du dépôt.
- Homogénéité du dépôt.
- L'adhérence du dépôt.

Et pour que ce dernier tienne il faut alors préparer les échantillons à recouvrir par :

- **Préparation mécanique**

Elle consiste à user la surface en créant des stries au moyen d'abrasifs de grosseurs de grains décroissants, chaque papier efface les rayures laissées par le précédent. Pour notre étude, on a utilisé un papier abrasif 600.

- **Rinçage**

Pour que le dépôt de palladium tienne bien, on ne fait que la préparation mécanique suivi d'un rinçage avec de l'éthanol parce qu'il a été démontré qu'une préparation chimique de dégraissage et de décapage ne permet pas la formation de la couche de palladium.

IV.1.4 Réglages des paramètres

Avant de commencer l'opération de l'électrodéposition il faut régler certains paramètres principaux influant sur le dépôt dont :

- **Agitation du bain**

Elle exerce en général une influence favorable, et cela de plusieurs manières :

- L'égalisation des concentrations,
- Le détachement des bulles microscopiques de l'hydrogène qui en grossissant formeraient des piqûres,
- L'agitation ne permet pas aux impuretés de se déposer au fond des cuves, et provoque alors l'insertion de ces particules dans le dépôt cathodique ce qui le rend rugueux, mais le filtrage continu des bains supprime cet inconvénient [6].

L'agitateur de travail est fixé à 60 trs/mn.

- **La densité du courant :**

La densité du courant est fonction du volume de la pièce à traiter. Il y a une densité de courant minimale figure IV.2 à laquelle un dépôt commence à se former et on opère avec une densité de courant aussi grande que possible. Au-delà d'une certaine densité, les dépôts deviennent spongieux ou cela risque de brûler l'échantillon.

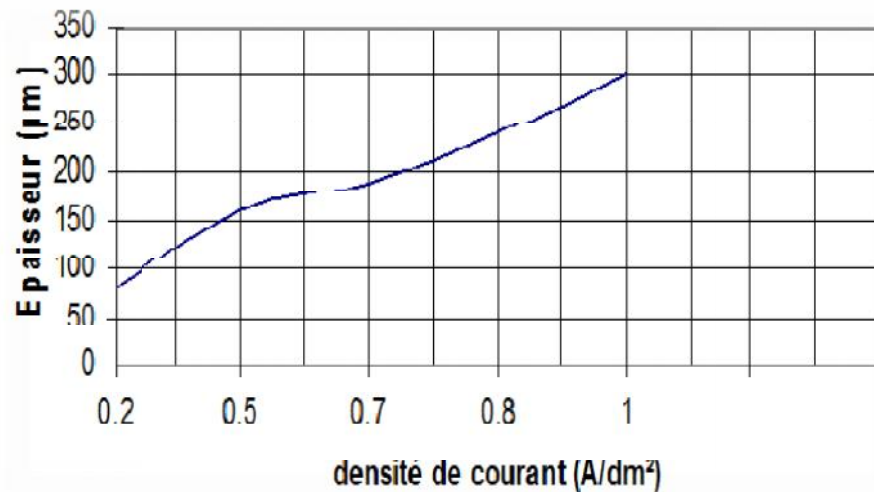


Figure IV.2 : Influence de la densité de courant sur l'épaisseur du dépôt [29].

Dans notre étude et pour le Zry-4, la densité de courant est de l'ordre de 2 mA/Cm².

- **Température du bain**

La température a une influence quantitative et non qualitative sur les dépôts figure IV.3, elle augmente la vitesse de diffusion et le flux de matière se présentant à la cathode.

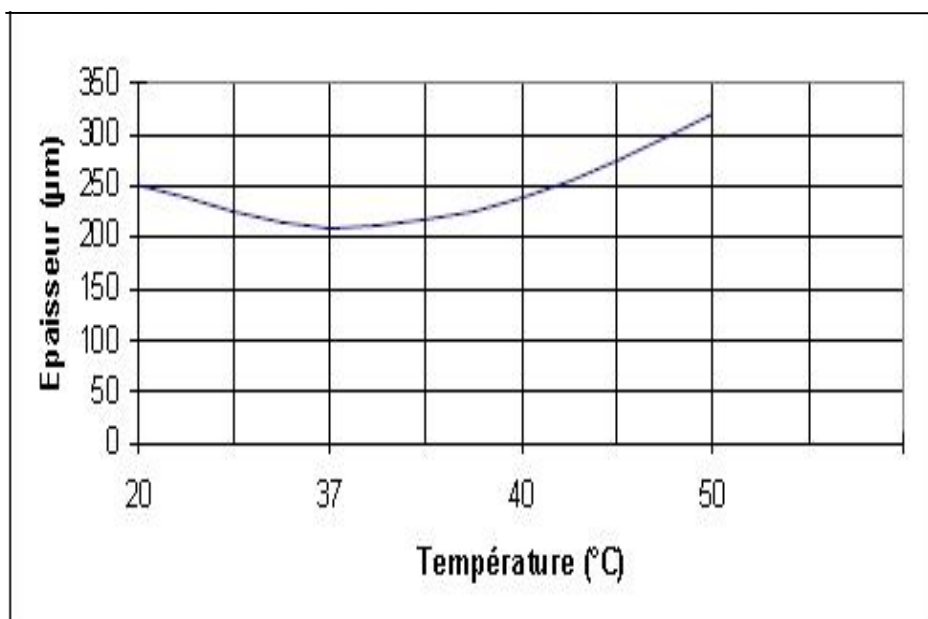


Figure IV.3 : Influence de la température sur l'épaisseur du dépôt [29].

Nous avons essayé d'optimiser la température de telle manière à obtenir un dépôt étanche et continu, d'où la fixation de l'intervalle de la température entre 40 °C et 50°C.

- **La composition du bain**

En outre des sels métalliques, les agents complexants jouent un rôle important en empêchant la formation des composés partiellement réduits qui peuvent déranger la déposition.

Le bain de travail est composé de :

- 0,8g de chlorure de palladium (PdCl_2).
- 0,8g de nitrate de sodium (NaNO_2).
- 2,5g de chlorure de sodium (NaCl).
- 5ml d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), pour un volume de 100ml de H_2O .

Nous versons dans un Becher le PdCl_2 , dans la moindre quantité de H_2O , on ajoute les autres composés qui doivent être complètement dissolus, et en cas de nécessité on chauffe, en suite nous complétons avec les 100 ml de H_2O . Le tableau IV.1 regroupe les paramètres de l'essai d'électrodéposition optimisés pour un essai de 10 mn. La figure IV.4 montre le matériel utilisé pour l'électrodéposition.



Figure IV.4 : Système d'électrodéposition.

- (1) Source d'énergie.
- (2) Electrode de palladium.
- (3) Bain d'électrodéposition.
- (4) Système de chauffage et d'agitation.

Tableau IV.1 : paramètres d'électrodéposition optimisés.

Paramètres	Réglage	Remarques
Intensité (mA)	$I < 10$	Pas d'adhérence
	$I > 11$	Brulage et arrachement
	$10 < I < 11$	Dépôt adhérent et continu
Température (°C)	$T < 40$	Pas d'adhérence
	$T > 50$	Arrachement
	$40 < T < 50$	Dépôt adhérent et continu
Tension (V)	$V < 1,5$	Pas d'adhérence
	$V > 2,1$	Arrachement
	$1,5 < V < 2,1$	Dépôt adhérent et continu

Les figures IV.5...7 présentent les différents résultats d'électrodéposition obtenus lors des essais : la figure IV.5 représente un échantillon qui a subi une électrodéposition pendant 15 mn et un autre à une température de 60 °C, la figure IV.6 est celle d'un échantillon traité à une intensité supérieure à 11 mA. La dernière (figure IV.7) obtenue pour des paramètres optimisés de température, d'intensité, de tension et du temps d'électrodéposition.

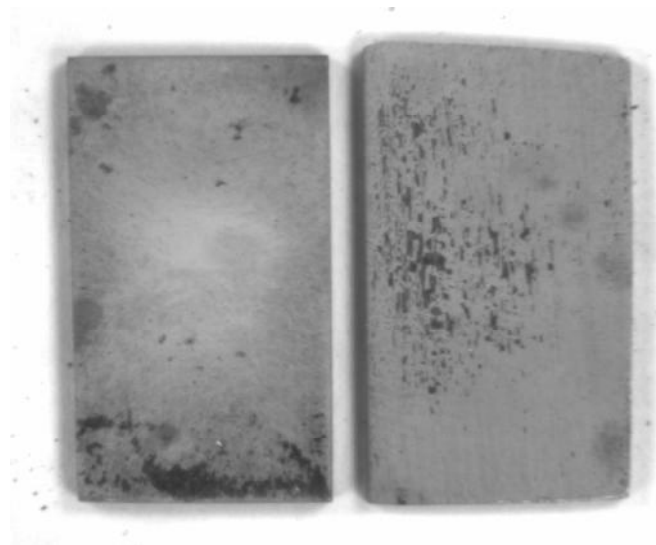
Figure IV.5 : l'arrachement du dépôt de palladium ($T=60^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{ mn}$).



Figure IV.6 : Echantillon brulé pendant l'électrodéposition ($I > 11 \text{ mA}$).

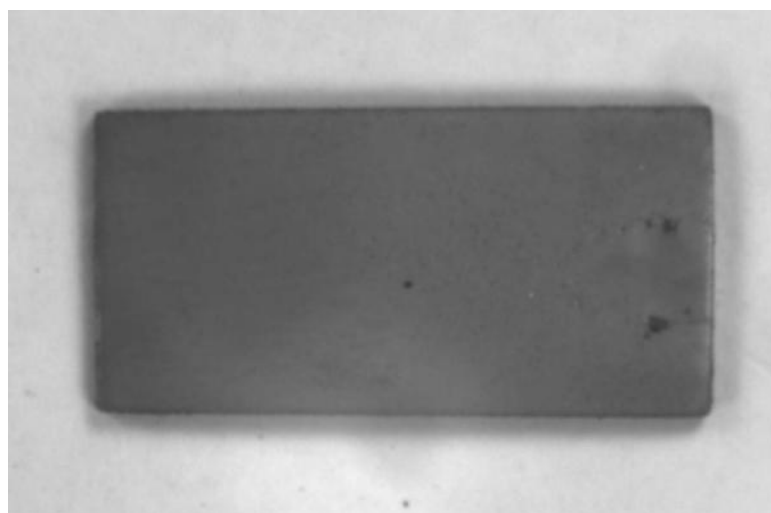


Figure IV.7 : Une couche de palladium bien déposée ($I = 10 \text{ mA}$, $V = 1,8 \text{ V}$, $T = 47 \text{ }^\circ\text{C}$ et $t = 10 \text{ mn}$).

D'après ces figures et les résultats de différentes expériences, les conditions de travail de température, de tension et d'intensité sont fixées pour un dépôt de $10 \mu\text{m}$ (figure IV.8) comme suit :

Pour la température : entre $45 \text{ }^\circ\text{C}$ et $51 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pour la tension : fixée \sim à $1,8 \text{ V}$.

Pour l'intensité : ente 10 et 11 mA.

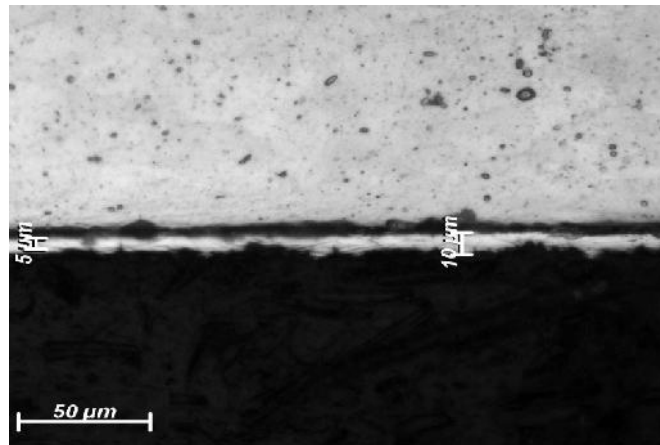


Figure IV.8 : Epaisseur de la couche de palladium.

IV.1.5 Mise en évidence du rôle de la couche de palladium

Les échantillons qui ont subi un traitement d'hydruration sans couche de palladium présentent un gain faible de l'ordre de 90 ppm pour un échantillon chargé en hydrogène à 400 °C et une vitesse de refroidissement de 5°C/mn. Alors que les échantillons hydrurés dans les mêmes conditions 3344 ppm.

La figure IV.9 présente une micrographie d'un échantillon sans couche de palladium où nous remarquons une faible fraction surfacique d'hydrure. En effet, vue la température élevée du traitement de cet échantillon il s'y est formé une couche d'oxyde qui joue le rôle d'une barrière de diffusion.

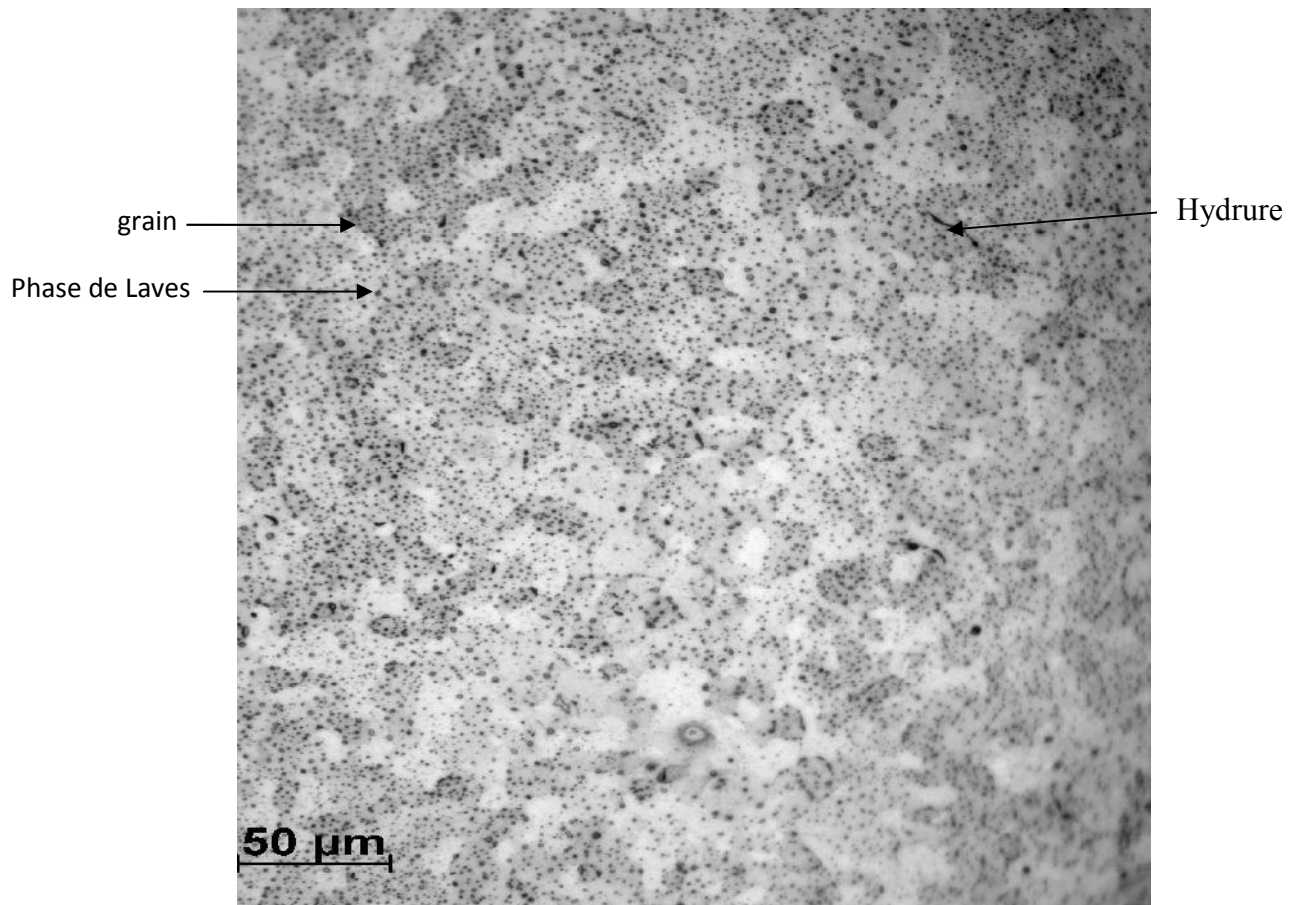


Figure IV.9 : micrographie d'un échantillon hydruré sans couche de palladium ($T= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $V_{ref}=10\text{ }^{\circ}\text{C/mn}$).

IV.2 Technique d'hydruration

Jusqu'à présent, pour insérer de l'hydrogène dans des métaux la seule technique qui a été largement évoquée est le chargement par voie gazeuse.

IV.2.1 Principe de l'hydruration

Le principe consiste à dissoudre de l'hydrogène dans les échantillons de zircaloy-4 déjà préparés, dans des conditions contrôlées de température et de pression. Dans notre étude nous avons fixé la pression à 10^{-2} mbar et nous avons choisi deux températures $T_1 = 400$ °C et $T_2 = 300$ °C avec un maintien pendant 1 heure (figure IV.10) en variant les vitesses de refroidissements V_{ref} de 15°C/mn jusqu'à 1°C/mn.

Il faut noter que le choix des vitesses est relatif à la probabilité d'apparition des phases (chapitre II).

IV.2.2 Appareil d'hydruration

L'équipement utilisé pour la réalisation de cet essai est schématisé dans la figure IV.11. Cet équipement permet la dissolution de l'hydrogène dans des gaines et éventuellement des tôles de zircaloy, dans des conditions contrôlées de température et de pression.

Il est composé d'une chambre d'essai où on réalise l'hydruration, un système de vide et un système de pressurisations pour fournir l'atmosphère dans laquelle doit se réaliser l'essai. Un four pour atteindre les températures d'essai et le système de contrôle correspondant.

Les principales parties de cet appareil sont :

- **Chambre d'essai :**

La chambre d'essai est un tube en quartz, fermé à une extrémité, placé en position horizontal et dans lequel sont placés les échantillons qui doivent subir le traitement d'hydruration.

- **Système de vide :**

Il nous permet de visualiser le degré de vide dans la chambre d'essai. Il est composé :

- D'une pompe mécanique : pour le vide primaire avec un débit de $3,2\text{m}^3/\text{h}$.
- D'une pompe diffuseuse : Pour le vide secondaire, le débit est 10 l/s.
- D'eau de refroidissement avec un débit de 5 l/h.

- **Système d'injection d'hydrogène :**

Avec ce système on fournit de l'hydrogène à l'intérieur du tube à essai. Le système de pressurisations est composé de :

- Electrosoupape.
- Régulateur de pression.
- Régulateur de débit.

IV.2.3 Hydruration des échantillons :

Une fois l'échantillon placé dans le tube en quartz (chambre d'essai), on fait un vide jusqu'à 10^{-5} à 10^{-6} mmHg. Ensuite, on injecte du l'hélium de pureté 99,994%, et on chauffe jusqu'à la température de travail (dans notre cas jusqu'à 300°C et 400°C). Quand la température voulue est atteinte et la pression à l'intérieur du tube sera égale à la pression atmosphérique, on injecte l'hydrogène sous une pression de 10^{-2} mbar.

Puis on fait un maintien pendant 1 heure, et enfin nous fixons la vitesse de refroidissement. Le cycle de traitement est schématisé sur la figure IV.10. Où nous avons pris l'exemple d'un traitement à 400°C .

Paramètres d'étude :

Température ($^{\circ}\text{C}$)	Vitesse de refroidissement ($^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)				
300	15	10	5	2	1
400					

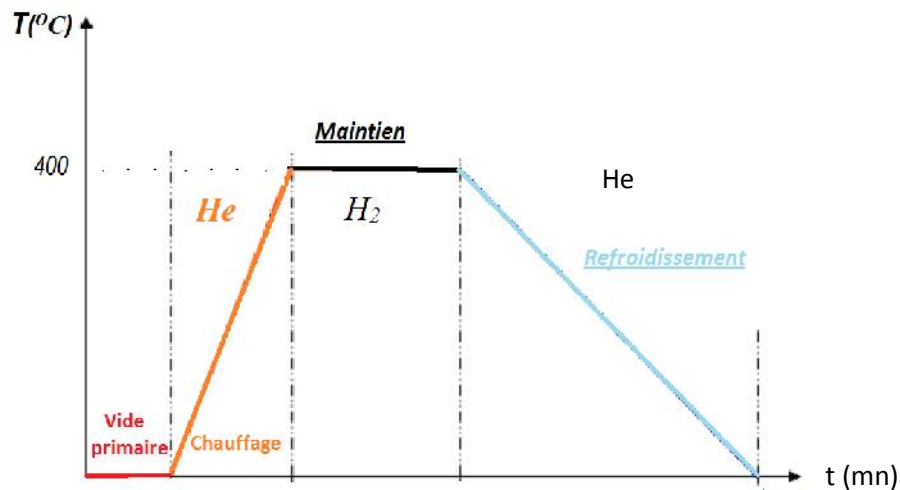


Figure IV.10 : Cycle de traitement d'un essai d'hydruration.

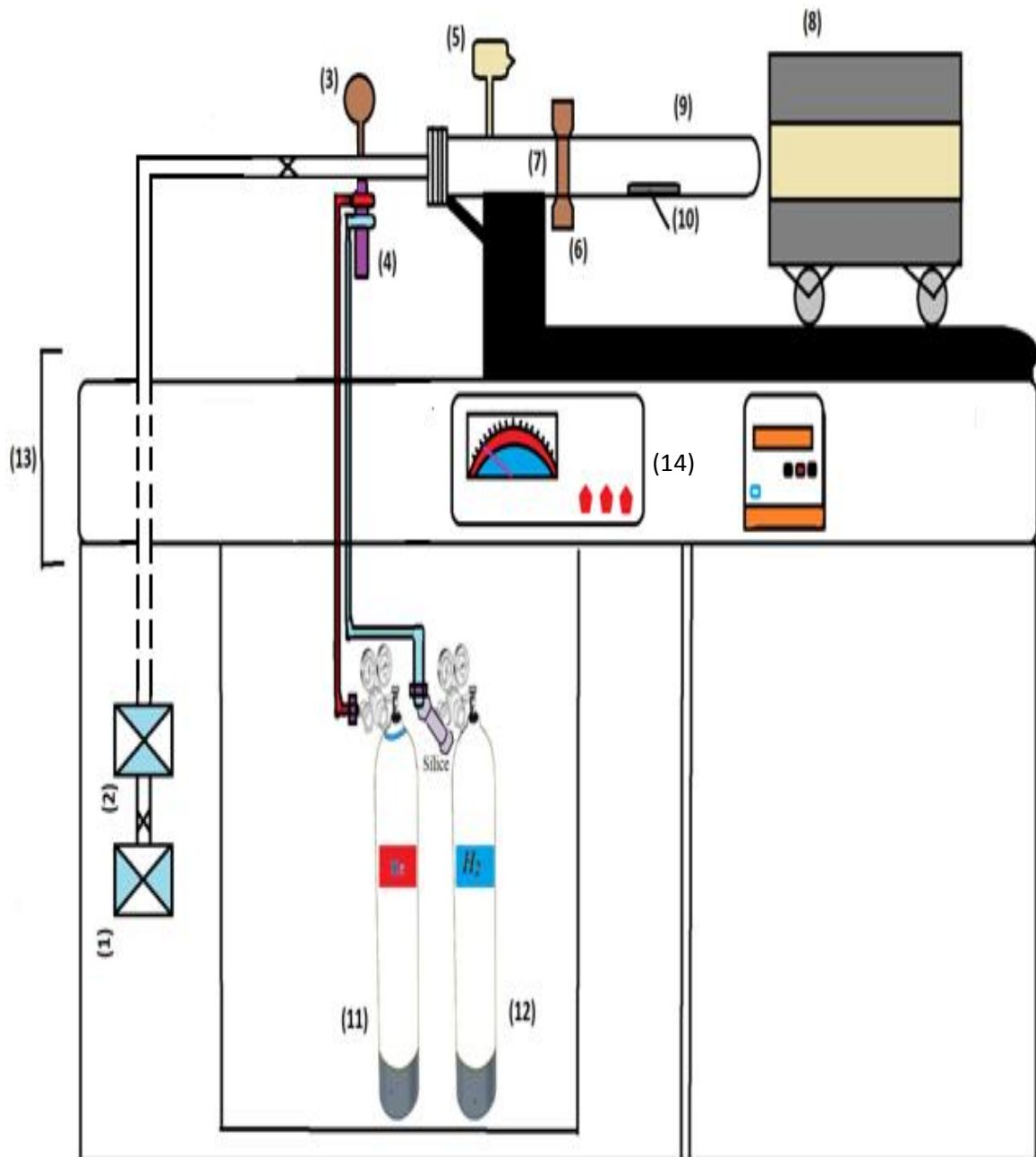


Figure IV.11 : Equipement d'essai d'hydruration.

Avec :

- (1) : Pompe mécanique.
- (2) : Pompe diffuseuse.
- (3) : vacuomètre.
- (4) : Purificateur.
- (5) : Valve d'ionisation.
- (6) : Aimant.
- (7) : Fer pour déplacement de l'éprouvette.
- (8) : Four roulant.
- (9) : Tube en quartz.
- (10) : Echantillon.
- (11) : Bouteille d'Hélium pur à 99,9994%.
- (12) : Bouteille d'Hydrogène pur à 99,9995%.
- (13) : Système de contrôle.
- (14) : Régulateur de température.

Il faut noter que pendant nos essais nous n'avons pas pu utiliser les valeurs de chute de pression données par le vacuomètre qui peuvent nous donner la quantité exacte en ppm d'hydrogène acquise par l'échantillon, car ce dernier était en panne. Donc, nous avons pesé les masses avant et après l'essai pour évaluer les gains.

En comparant les résultats obtenus, on a remarqué que certains échantillons hydrurés à 400 °C avec une vitesse de refroidissement de 5 °C/mn présentent des anomalies. Cette vitesse ne permet pas la formation d'hydrures à forte concentration. Par ailleurs, ces échantillons présentent une déformation très apparente (fluage) (figure IV.12) et une perte de matière (figure IV.13).

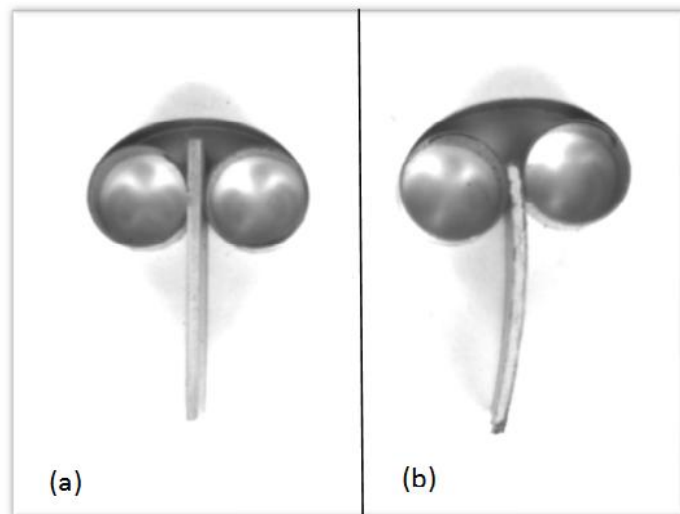


Figure IV.12 la déformation lors le traitement d'hydruration.

(a) : échantillon témoin (b) : échantillon déformé ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref}=5\text{ °C/mn}$).

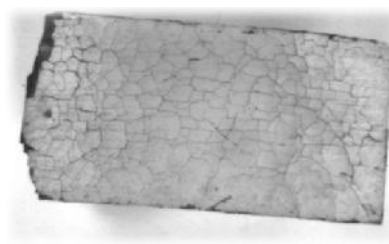


Figure IV.13 : Perte de matière et effritement d'un échantillon ($T=400\text{ °C}$ et $V_{ref}=5\text{ °C/mn}$).

IV.3 Métallographie :

Après hydruration, nous avons découpés les échantillons par une micro tronçonneuse, puis nous les avons enrobés à chaud.

Leur polissage a été effectué en utilisant les papiers abrasifs selon la séquence : 120, 180, 320, 400, 600 et 1000. Suivi d'un polissage de finition sur papier feutre avec l'alumine de 3 μm de granulométrie, puis avec la pâte diamantée de 0,25 μm de granulométrie. Un échantillon préparé pour l'observation est montré dans la figure IV.14.

L'attaque chimique est faite avec une solution d'attaque 'SA' de composition :

- 47 ml d'acide nitrique (HNO_3).
- 3 ml d'acide fluoridrique (HF).
- 50 ml d'eau (H_2O).

On attaque l'échantillon avec cette solution durant 15 sec puis on fait un rinçage avec de l'eau du robinet. Cette solution permet de révéler les grains et les joints de grains.

Les hydrures sont révélés en attaquant légèrement la superficie des échantillons avec la solution « A » pendant une vingtaine de secondes. Après rinçage et séchage, on attaque les échantillons de nouveau avec la solution « B ». Enfin, les échantillons sont bien rincés à l'eau et longuement séchés afin d'éviter l'oxydation de la surface rendant difficile l'observation sous microscope.

La composition chimique de la solution de décapage « A » :

- 45 ml de glycérine ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$),
- 45 ml d'acide nitrique (HNO_3),
- 7ml d'acide fluoridrique (HF).

La composition chimique de la solution « B » :

- 25 ml d'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$),
- 25ml d'acide nitrique (HNO_3),
- 3 ou 4 gouttes d'acide fluoridrique (HF) [25].

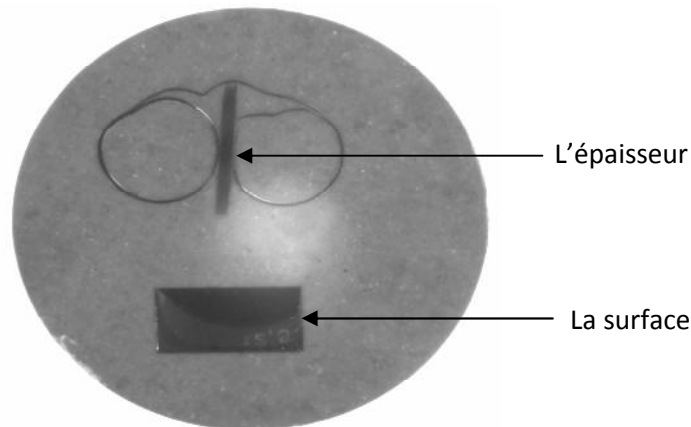


Figure IV.14 : Echantillon prêt à être analysé.

IV.3 Essai de la micro-dureté

L'essai de dureté est un des procédés qui permettent de révéler les caractéristiques mécaniques du matériau. Il exprime la résistance de ce dernier à une déformation plastique localisée. Les mesures de la micro-dureté ont été faites au niveau du laboratoire des essais mécaniques et de soudage au sein du Centre de Recherche Nucléaire de Draria, moyennant un micro-duromètre HV de marque : MHT – 10 Paar Physica (figure IV.15).

Pour cet essai Vickers, le pénétrateur utilisé est une pyramide à base carré (figure IV.16). Quand on applique une charge F le pénétrateur laisse une empreinte de surface S sur le matériau à étudier. La dureté étant une pression c'est-à-dire une force par une surface (6), elle est exprimée par :

$$HV = \frac{F}{S} \quad (6)$$

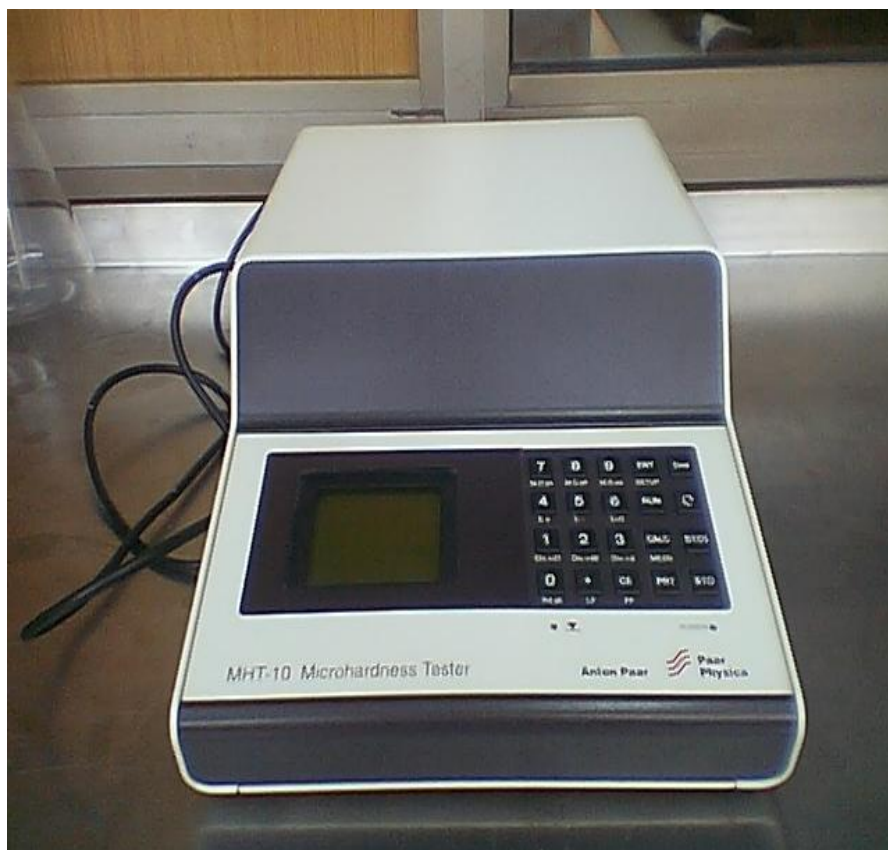


Figure IV.15 : Le micro-duromètre utilisé pour la réalisation des essais



Figure IV.16 : Principe de la micro-dureté.

Selon la nature du matériau et la plage d'essai les deux diagonales (d_1 , d_2) peuvent être égales ou pas (figure IV.17). C'est pour cette raison qu'on fait la moyenne d_m .

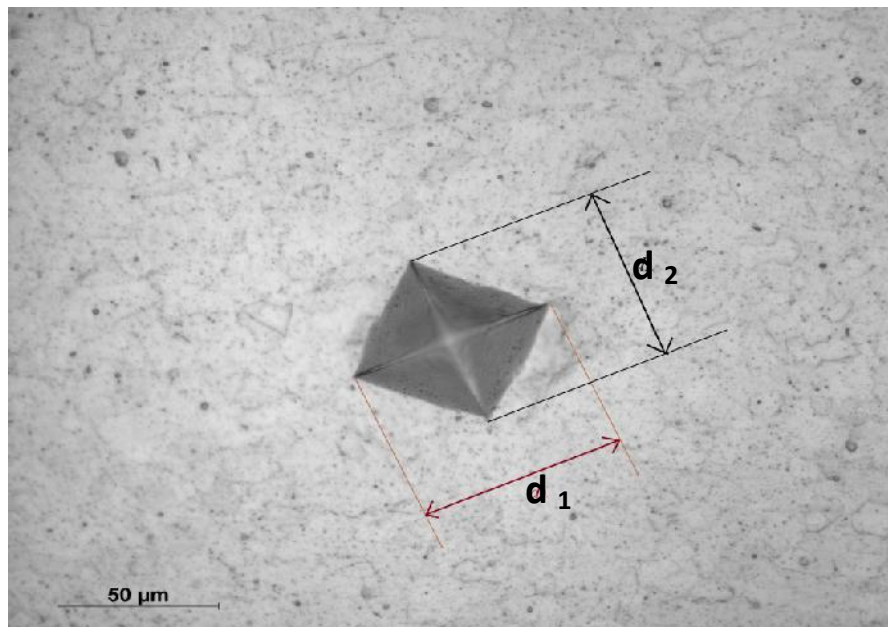


Figure IV.17 : exemple d'une empreinte de la micro-dureté sur le métal de base.

Après calcul, on peut avoir la dureté Vickers à l'aide de la formule (7) suivante :

$$H_v = 1,8544 * 10^3 \frac{F}{d_m^2} \quad (7)$$

Avec :

F : est la force en kilo Newton.

d_m : est le diamètre moyen en μm , exprimé par $d_m = \frac{(c1+c2)}{2}$.

Pour ce cas de figure nous avons trouvé la dureté du métal de base sur la surface 205 HV₄₀₉, et sur l'épaisseur 162 HV₄₀₉.

Le choix des paramètres de réglage a été optimisé suite à une série d'essai :

- La charge est fixée à ($F = 4 \text{ N} = 409 \text{ g}$).
- Le temps de maintien est fixé à 1s.
- La vitesse d'indentation est la plus grande à 0,999 N/s.

La progression de la force en fonction du temps pendant l'essai de dureté est schématisée comme suit (figure IV.18) :

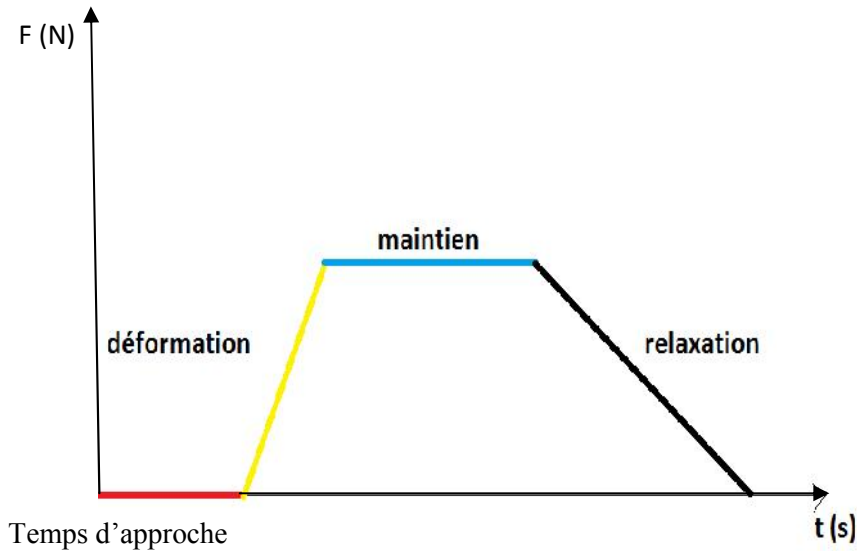


Figure IV.18 : La progression de la force de pénétration en fonction du temps pendant l'essai de micro-dureté.

Pour avoir des résultats représentatifs, nous avons mesuré pour le même échantillon la dureté dans 3 zones : dans l'hydruire, entre deux hydrures, et de la matrice : Dans chaque zone nous relevons 3 mesures dont nous faisons la moyenne.

IV.4 Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques qui se déplacent dans le vide à très grande vitesse, ils sont produits de la manière suivante :

Dans une enceinte de verre où règne un vide poussé (figure IV.19), des électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule. Ceux-ci sont accélérés en direction d'une cible par un champ électrique varie de 10 à 150 kV, pour nos essais il est fixé à 40 Kv. Ces électrons entrent en collision avec la cible ici en cuivre, qui émet alors des rayons X, dont particulier la longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$ qui sera sélectionnée pour les besoins de la diffraction [34].

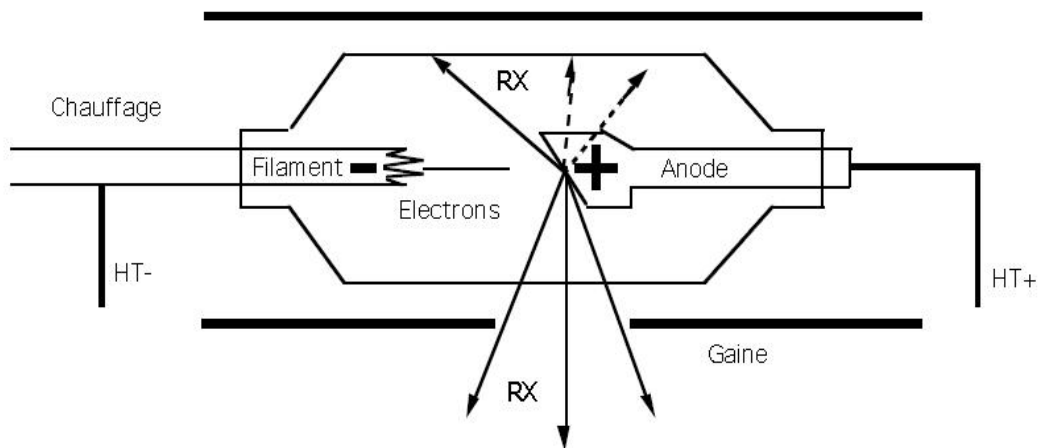


Figure IV.19 : schéma d'un tube a rayon X.

Lorsque les rayons X arrivent sur un échantillon, ils sont diffusés par tous les atomes de la cible. En un point de l'espace il faut sommer les contributions des ondes diffusées par tous les atomes en tenant compte de la différence de phase qui découle du fait que les ondes ont suivi des chemins optiques différents. Il se crée alors un phénomène d'interférences (figure IV.20) [35].

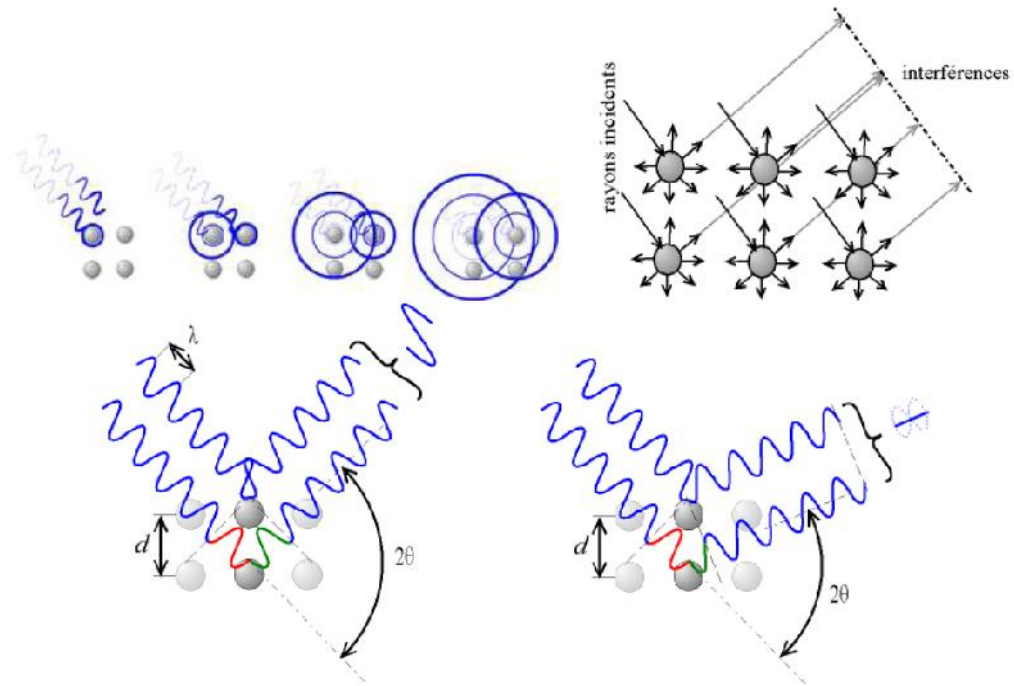


Figure IV.20 : Interférences constructives (à gauche) et destructives (à droite) dans le cristal [35].

Principe de diffraction des rayons X

Dans un cristal, les atomes sont ordonnés : à cause de l'organisation régulière du cristal, dans certains endroits de l'espace, les amplitudes des ondes s'annulent (interférences destructives), et dans d'autres, les amplitudes des ondes s'additionnent (interférences constructives) et l'on a une intensité positive.

Dans ce cas on aura une interférence constructive quand certaines conditions sont respectées (figure IV.21), en particulier si la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde, or la différence de marche est égale à :

$$(DF+FH) - (AB+BC) = EF+FG = \delta \quad \text{et} \quad EF = FG = d_{hkl} \sin \theta ;$$

$\delta = 2d \sin \theta$. Il y a interférences constructives si δ est un nombre entier de λ :
 $\delta = n\lambda$

D'où la relation (8) de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (8)$$

Avec :

- n : est un nombre entier appelé «ordre de diffraction»,
- λ : est la longueur d'onde des rayons X.
- d_{hkl} : est la distance interplanaire.
- θ : est l'angle d'incidence en radian.

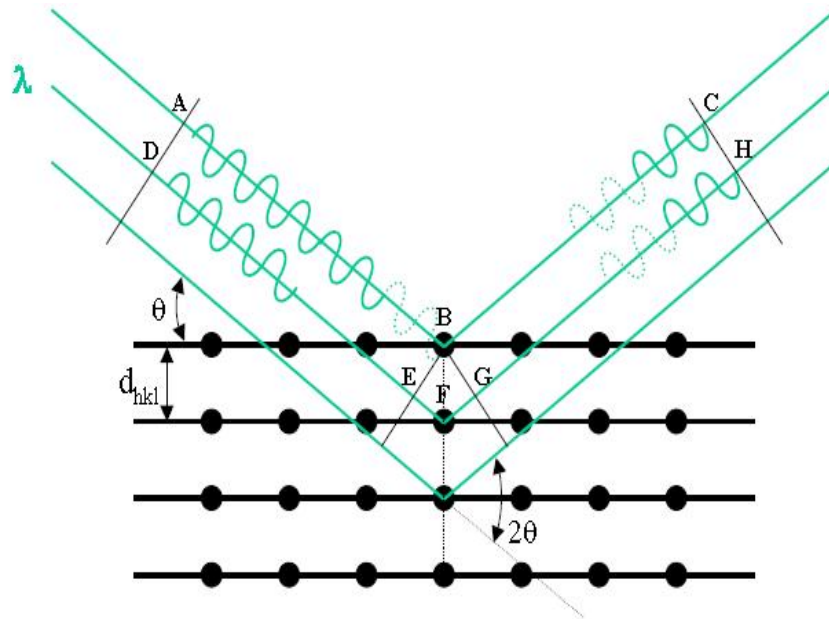


Figure IV.21 : différence de chemin optique.

Le diffractomètre utilisé

Dans cette étude, les analyses ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque D8 Advance BRUKER AXS en appliquant une différence de potentiel de 40Kv et 10 mA. Ce diffractomètre est muni d'une anode de cuivre avec une $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ (figureIV.22).



Figure IV.22 : Photographie du diffractomètre utilisé.

CHAPITRE V : DISCUSSION DES RESULTATS

Nous venons de voir dans le chapitre précédant, les différentes techniques expérimentales permettant la diffusion de l'hydrogène et la révélation de ses précipités ainsi que la micro-dureté de ces derniers. Dans ce qui suit, et afin de bien accomplir cette étude, ce chapitre comportera sur l'interprétation et la discussion des résultats obtenus.

V.1 Micrographie optique :

Les micrographies obtenues par microscopie optique pour la température d'hydruration de 400°C après diverse vitesses de refroidissement, selon les surfaces et les épaisseurs sont représentées en indiquant le sens de laminage 'L' sur chaque figure comme suit avec un grossissement de 200 (figure V.1...V.10) :

Vitesse de refroidissement : 15°C/mn.



Figure V.1 : Surface hydrurée ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref} = 15\text{°C/mn}$).

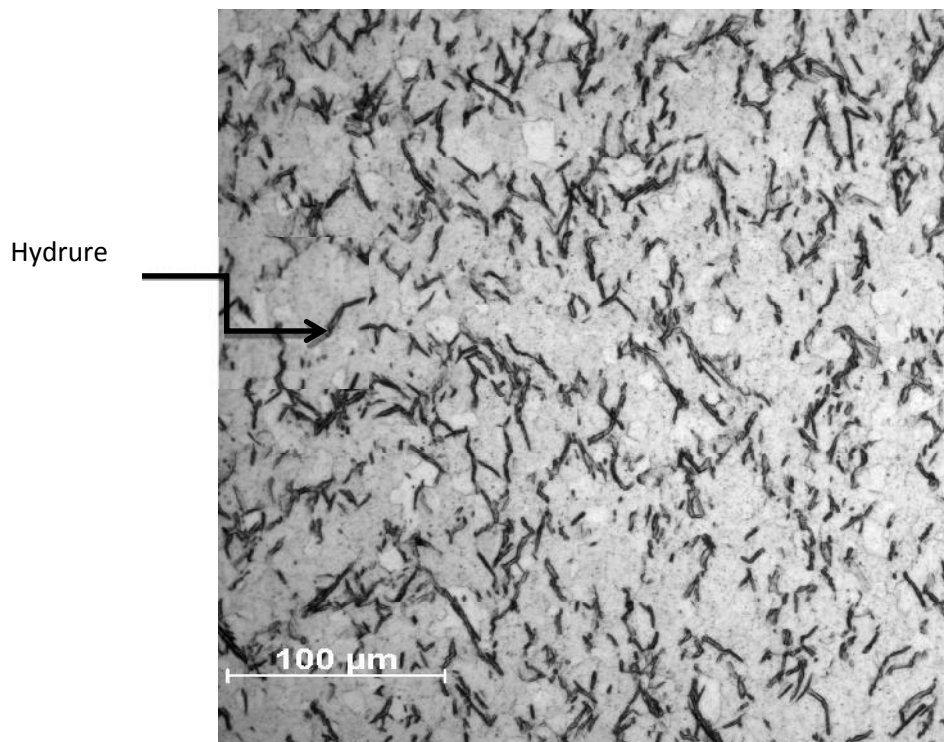


Figure V.2 : Epaisseur hydrurée ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref} = 15\text{°C/mn}$).

Vitesse de refroidissement : 10°C/mn.



Figure V.3 : Surface hydrurée ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref}=10\text{ °C/mn}$).

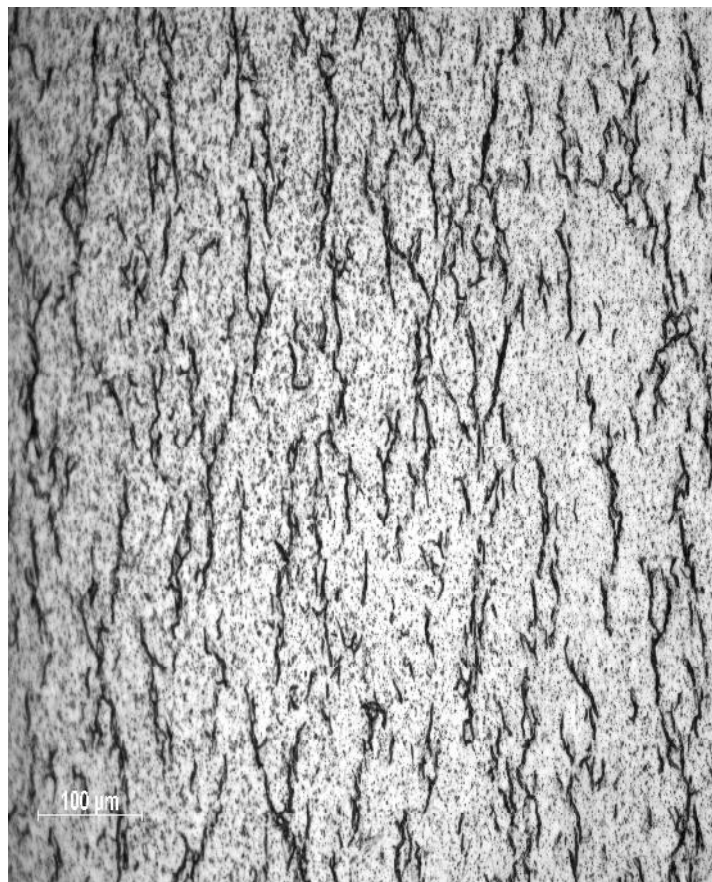


Figure V.4 : Epaisseur hydrurée ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref}=10\text{ °C/mn}$).

Vitesse de refroidissement : 5°C/mn.

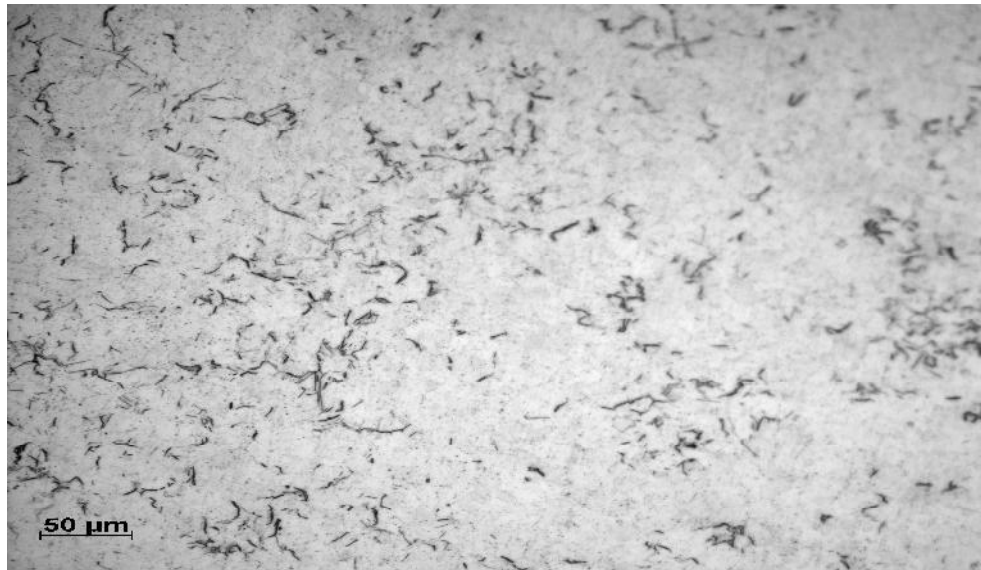


Figure V.5 : Surface hydrurée ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref} = 5\text{ °C/mn}$).

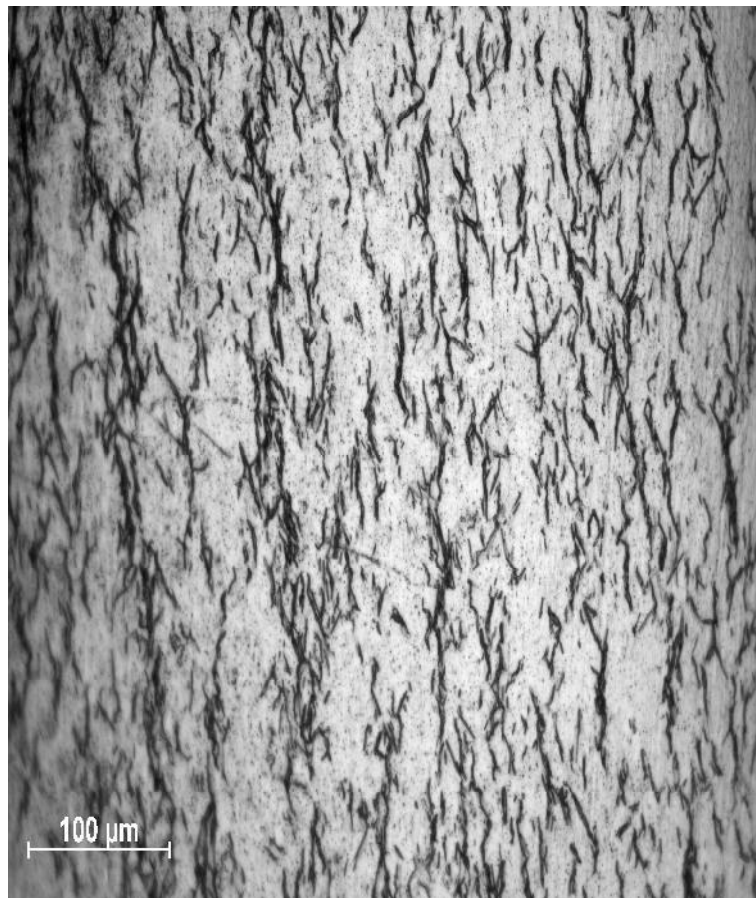


Figure V.6 : Epaisseur hydrurée ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref} = 5\text{ °C/mn}$).

vitesse de refroidissement : 2°C/mn.

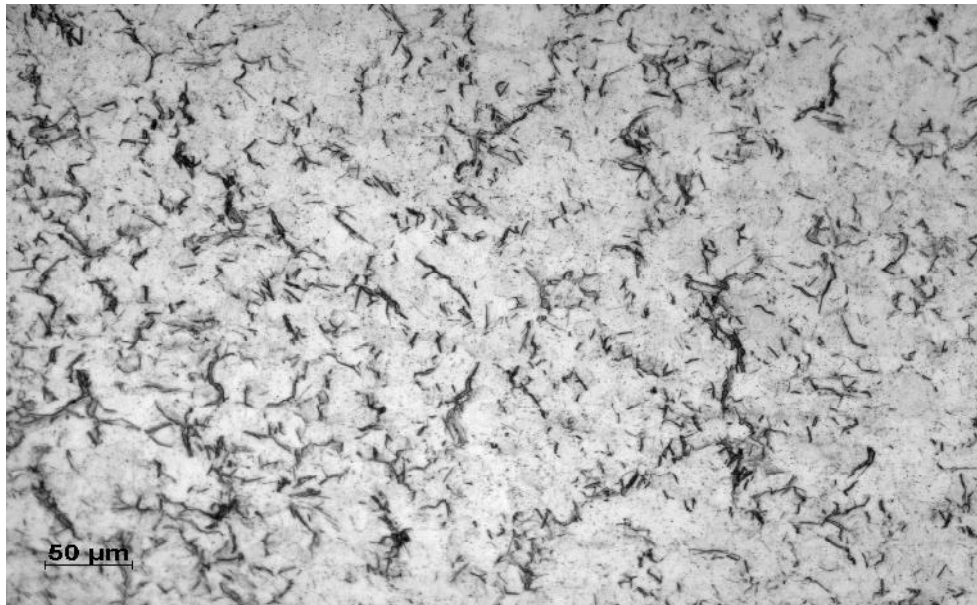


Figure V.7 : Surface hydrurée ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref}=2\text{ °C/mn}$).



Figure V.8 : Epaisseur hydrurée ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref}=2\text{ °C/mn}$).

Vitesse de refroidissement : 1°C/mn.

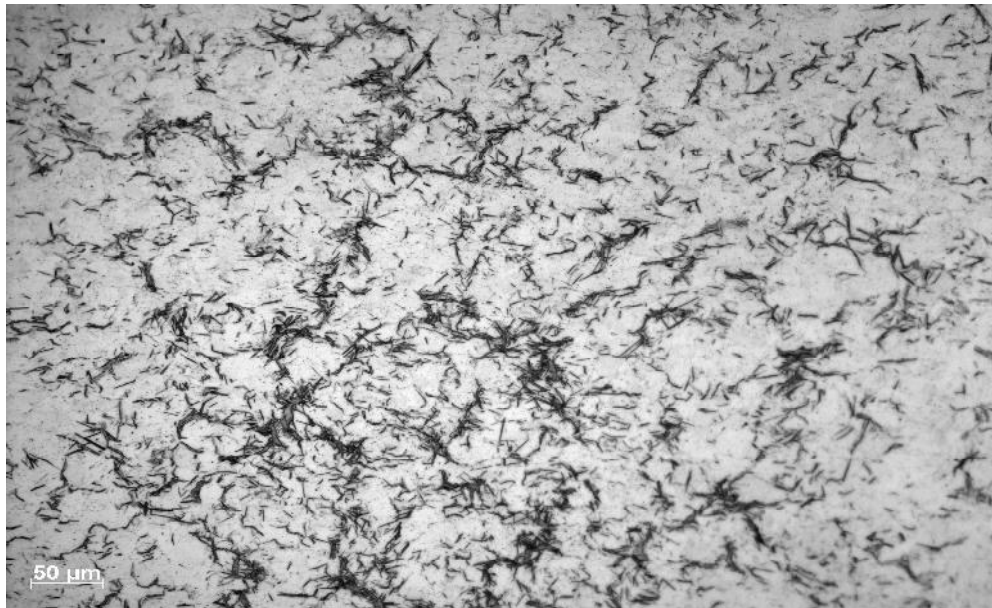


Figure V.9 : Surface hydrurée ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref} = 1\text{ °C/mn}$).

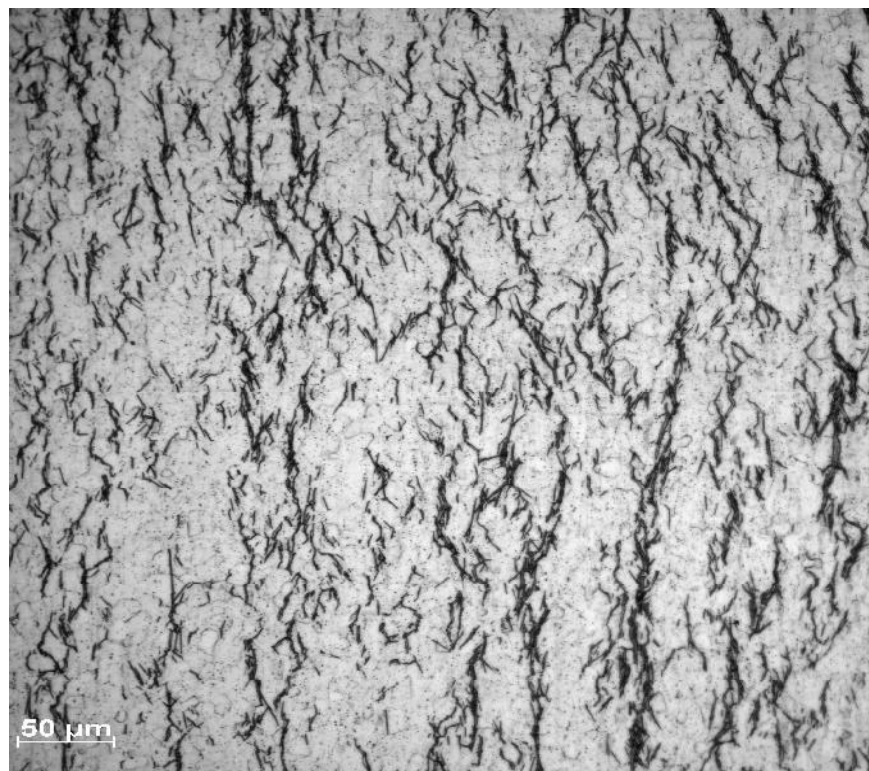


Figure V.10 : Epaisseur hydrurée ($T=400\text{ °C}$, $V_{ref} = 1\text{ °C/mn}$).

Les hydrures apparaissent sur la figure V.1 et la figure V.3, sous forme des aiguilles noires dans une matrice à fond clair, aussi il y a des petits points noirs qui peuvent représenter soit les précipités (phases de Lavés), ou les bouts des hydrures coupés lors de polissage.

Par ailleurs, nous remarquons qu'à faible vitesse (15°C/mn et 10°C/mn), la quantité des hydrures est faible sur les surface et elle est assez importante sur les épaisseurs (figure V.2 et figure V.4), et les hydrures sont orientés aléatoirement sur les surfaces et leur distribution est presque la même sur les épaisseurs qui est la direction perpendiculaire au sens de laminage.

Cette différence de concentration des hydrures dans la surface et dans l'épaisseur est due à un taux considérable de contrainte, parce que ce dernier est plus important sur l'épaisseur que sur la surface.

Pour les faibles vitesses (5°C/mn, 2°C/mn et 1°C/mn), la forme des hydrures est assez différente elles ont apparu sous forme de plaquettes massives, aussi leurs quantités est beaucoup plus importante, et elle est toujours très considérable sur l'épaisseur (figures V.6, V.8 et V.10) que sur la surface (figures V.5, V.7 et V.9).

Cet écart de taux d'hydruration est traduit par un gain de masse confirmant ces résultats (Chapitre V.2).

Donc, en comparant les vitesses de refroidissements, l'orientation et la forme, ainsi que la quantité des hydrures changent en diminuant la vitesse, ils passent d'une forme d'aiguille à une forme plus massive 'plaquette', et leur distribution dans la matrice passe de l'**inter-granulaire** à l'**intra-granulaire**.

La figure V.11 présente un hydrure dans les joints de grains d'un échantillon refroidi à grande vitesse ($10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).

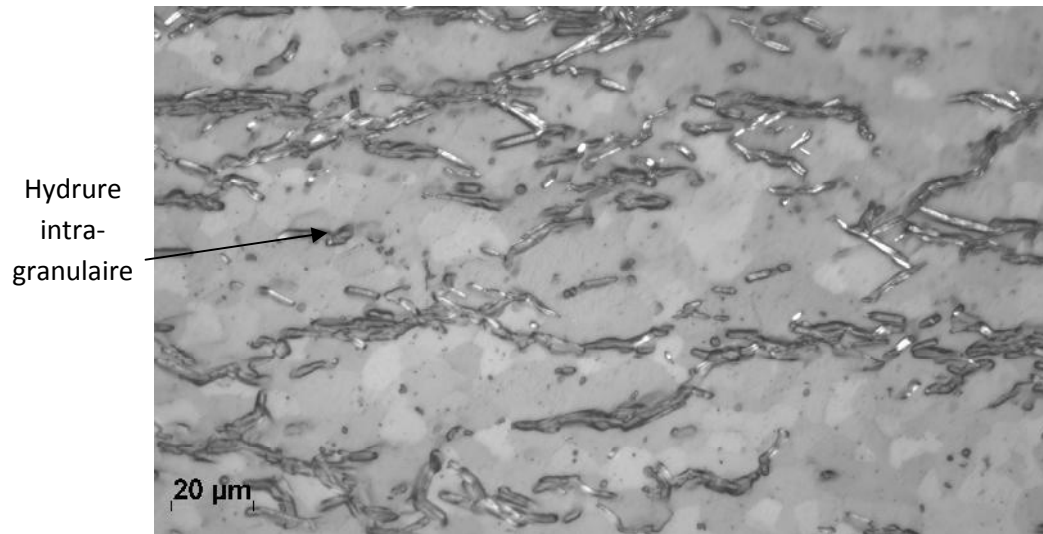


Figure V.11 : Hydrure intra-granulaire (échantillon hydruré à $T=400^{\circ}\text{C}$, $V_{ref} = 10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) ($\times 500$).

De même les figures V.12 ...21 présentent les échantillons traités à 300 °C pour le même agrandissement.

Vitesse de refroidissement : 15°C/mn.



Figure V.12 : Surface hydrurée ($T=300$ °C, $V_{ref} = 15^{\circ}\text{C/mn}$)



Figure V.13 : Epaisseur hydrurée ($T=300$ °C, $V_{ref} = 15^{\circ}\text{C/mn}$).

Vitesse de refroidissement : 10°C/mn.



Figure V.14 : Surface hydrurée ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{ref} = 10^{\circ}\text{C/mn}$).

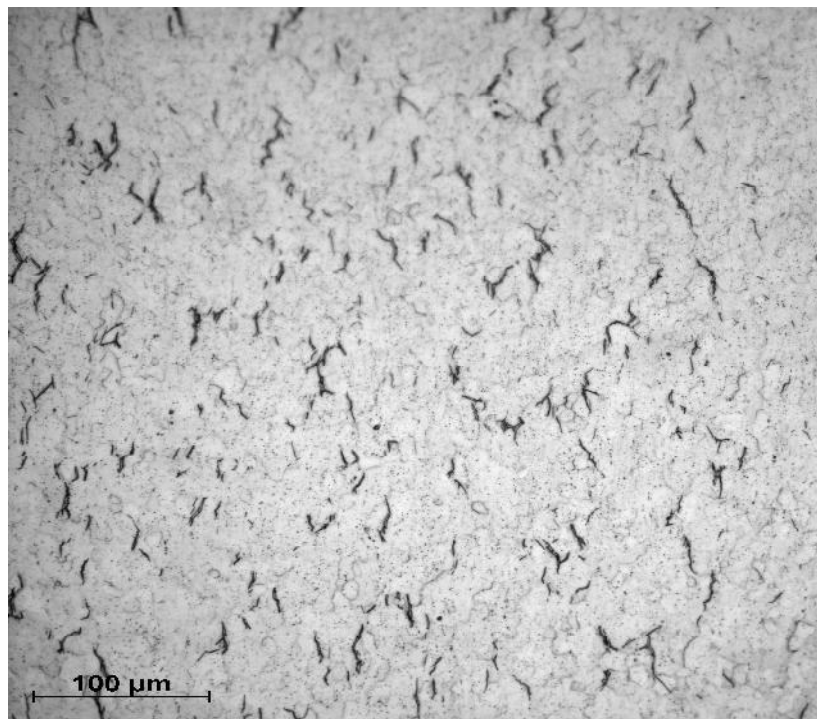


Figure V.15 : Epaisseur hydrurée ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{ref} = 10^{\circ}\text{C/mn}$).

Vitesse de refroidissement : 5°C/mn.



Figure V.16 : Surface hydrurée ($T=300\text{ °C}$, $V_{ref} = 5\text{ °C/mn}$).

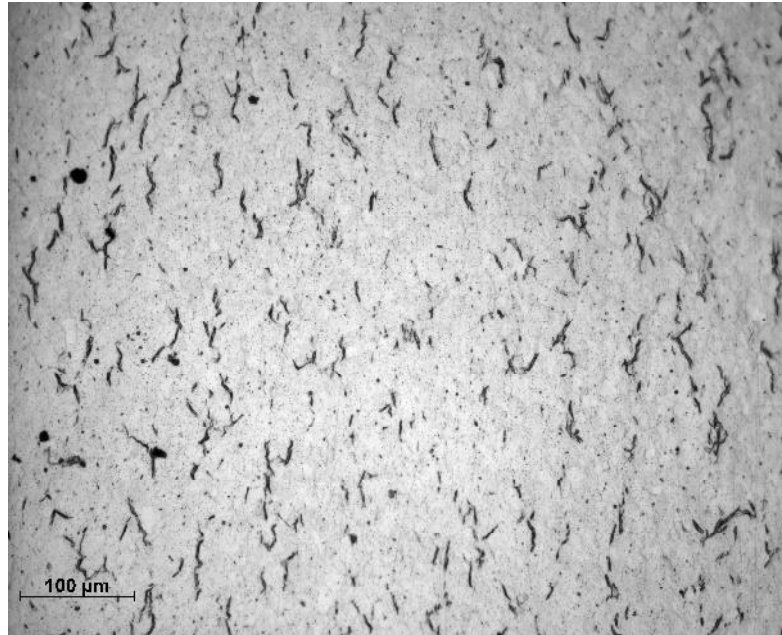


Figure V.17 : Epaisseur hydrurée ($T=300\text{ °C}$, $V_{ref} = 5\text{ °C/mn}$).

Vitesse de refroidissement : 2°C/mn.

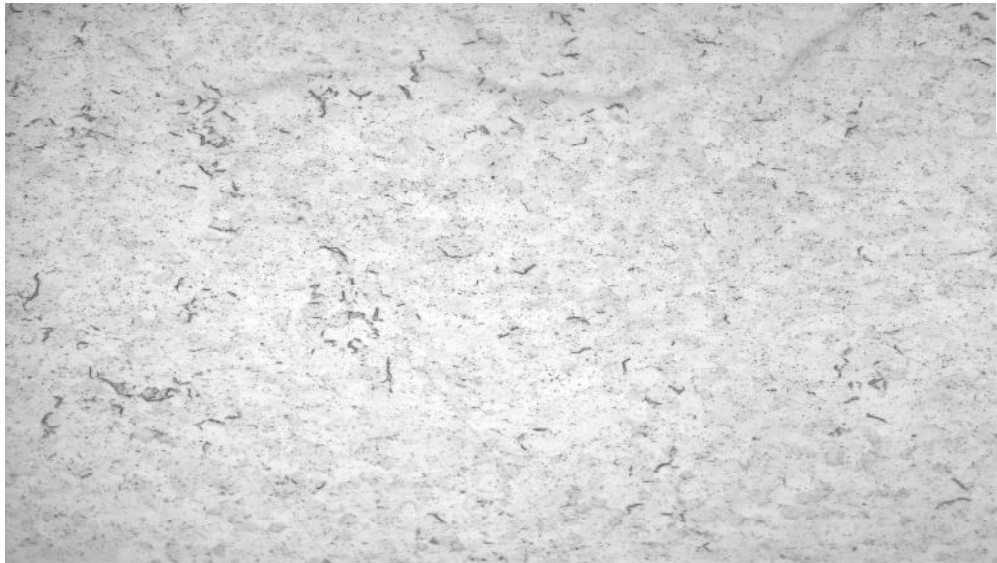


Figure V.18 : Surface hydrurée ($T=300\text{ °C}$, $V_{ref} = 2\text{ °C/mn}$).



Figure V.19 : Epaisseur hydrurée ($T=300\text{ °C}$, $V_{ref} = 2\text{ °C/mn}$).

Vitesse de refroidissement : 1°C/mn.



Figure V.20 : Surface hydrurée ($T=300\text{ °C}$, $V_{ref}=1\text{ °C/mn}$).

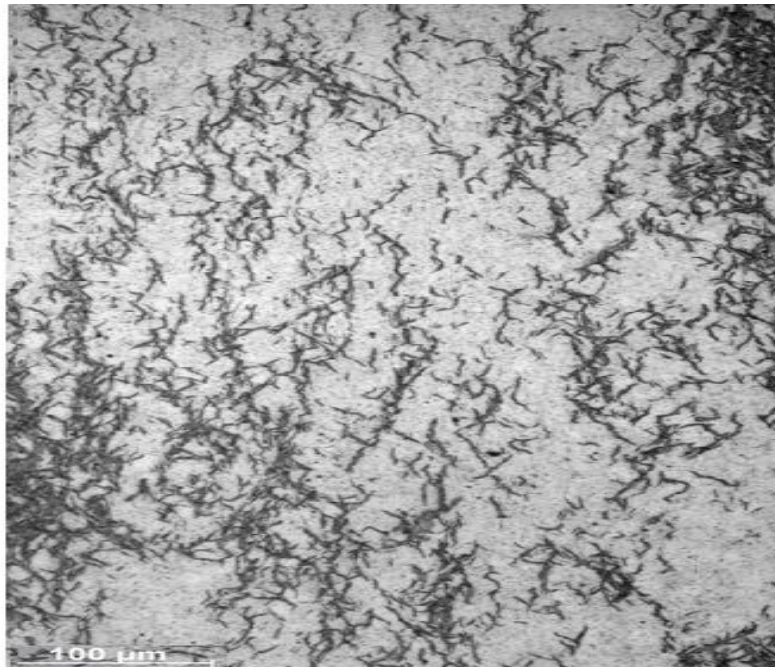


Figure V.21 : Epaisseur hydrurée ($T=300\text{ °C}$, $V_{ref}=1\text{ °C/mn}$).

Pour les échantillons traités à 300°C, on remarque la même chose que ceux de 400°C cependant, la quantité d'hydrogène diffusée semble moins importante, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que le phénomène de diffusion est activé thermiquement, c'est-à-dire, plus la température augmente plus la diffusion est importante.

Nous constatons sur les figures V.12 et V.14 pour les vitesses de (15°C/mn et 10°C/mn), que les hydrures surfaciques apparaissent beaucoup moins à 300°C qu'à 400°C. Et pareil, nous avons cette différence de quantité d'hydrures entre les surfaces et les épaisseurs.

De plus, pour les vitesses faibles, les figures (V.15,...19), nous remarquons un regroupement des hydrures en dépassant la limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zry-4 jusqu'à une valeur d'une concentration critique au-delà de laquelle nous aurons la formation des regroupements (des amas) qui se manifestent dans ce regroupement. Ceci est en accord avec plusieurs travaux donnés dans la littérature [1].

En augmentant la température (de 300°C à 400°C), nous remarquons (figure V.21), après la coalescence les hydrures deviennent de plus en plus massifs ce qui va par la suite fragiliser la structure.

Cette fragilisation conduit à la création des fissures (figure V.22) pour des vitesses faibles (< 5°C/mn).



Figure V.22 : Fissuration d'un échantillon traité à $T=400$ °C et $V_{ref}= 2$ °C/mn (X200).

Les figures V.23 et V.24, présentent des micrographies d'un échantillon refroidie à $2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ à partir de 400°C , dans ce cas de figure nous nous sommes attendu à ce que les hydrures soient sous forme des plaquettes, or nous avons trouvé une partie de ces derniers sous forme d'aiguilles, nous pouvons expliquer ça par la cinétique de transformation des hydrures c'est-à-dire, ils ont besoin d'un peu plus de temps pour se transformer en plaquettes.

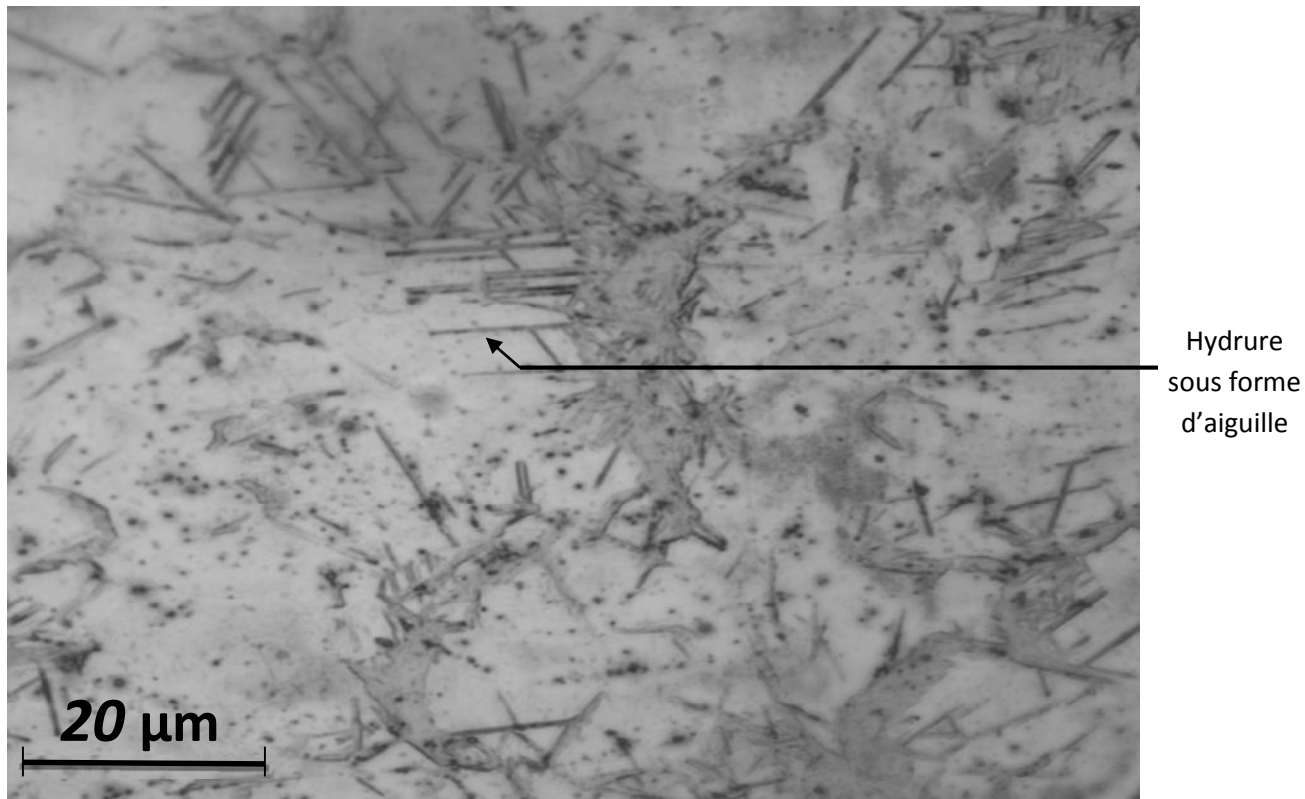


Figure V.23 : Micrographie optique des hydrures sous forme d'aiguilles $T=400^{\circ}\text{C}$ et $V_{ref}=2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ ($\times 1000$).

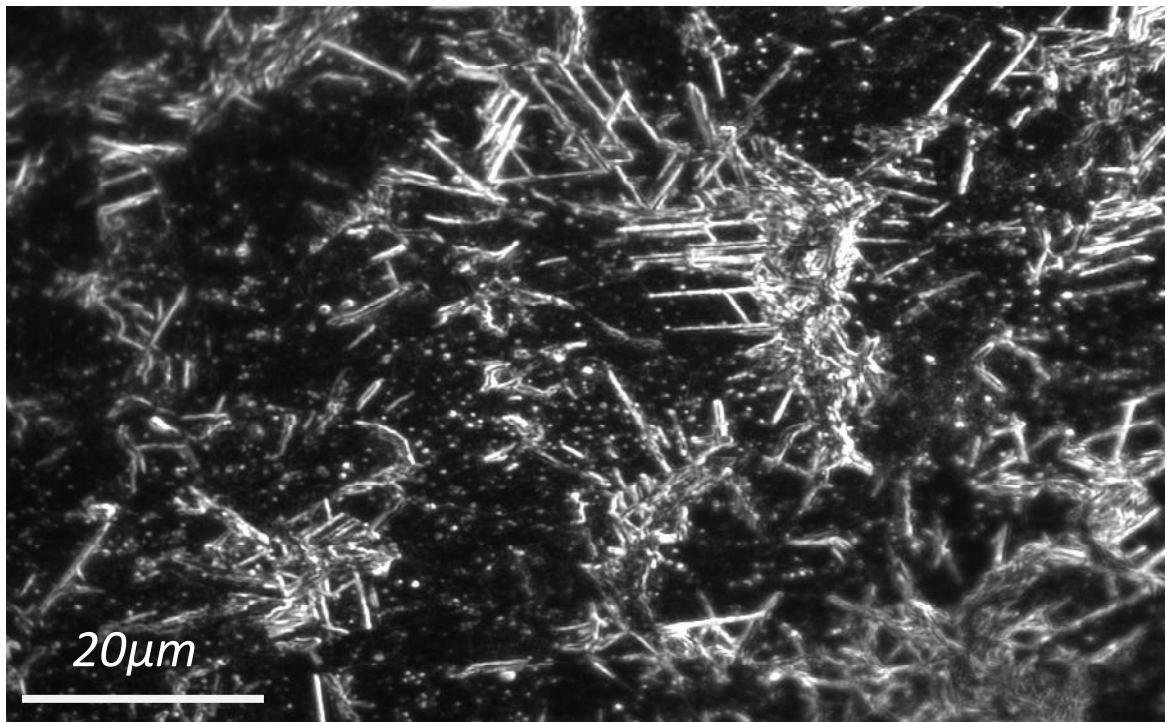


Figure V.24 : Micrographie optique des hydrures sous forme d'aiguilles en utilisant la technique de la lumière polarisée $T=400\text{ °C}$ et $V_{ref}=2\text{ °C/mn}$ ($\times 1000$).

V.2 Le gain massique d'hydrogène

La différence de masse entre l'échantillon avant et après l'hydruration (Δm) obtenue en mg est convertie en gain massique exprimé par ppm ($\mu\text{g/g}$ de Zr-4) selon la relation ci-dessous :

$$G(\text{ppm}) = \frac{\Delta m \times 1000}{m_0} \quad (8)$$

m_0 étant la masse initiale de l'échantillon.

Les gains obtenus sont regroupés dans le tableau V.1 et représentés dans la figure V.25.

Tableau V.1 : Résultats de gain de masse obtenus.

$V_{\text{ref}} (\text{°C/mn})$	Gain massique en ppm (± 70)	
	T=400 °C	T=300 °C
1	5493,46	4131,07
2	3367,23	2344,67
5	3344,72	2258,56
10	3000	2101,22
15	1832,98	1652,22

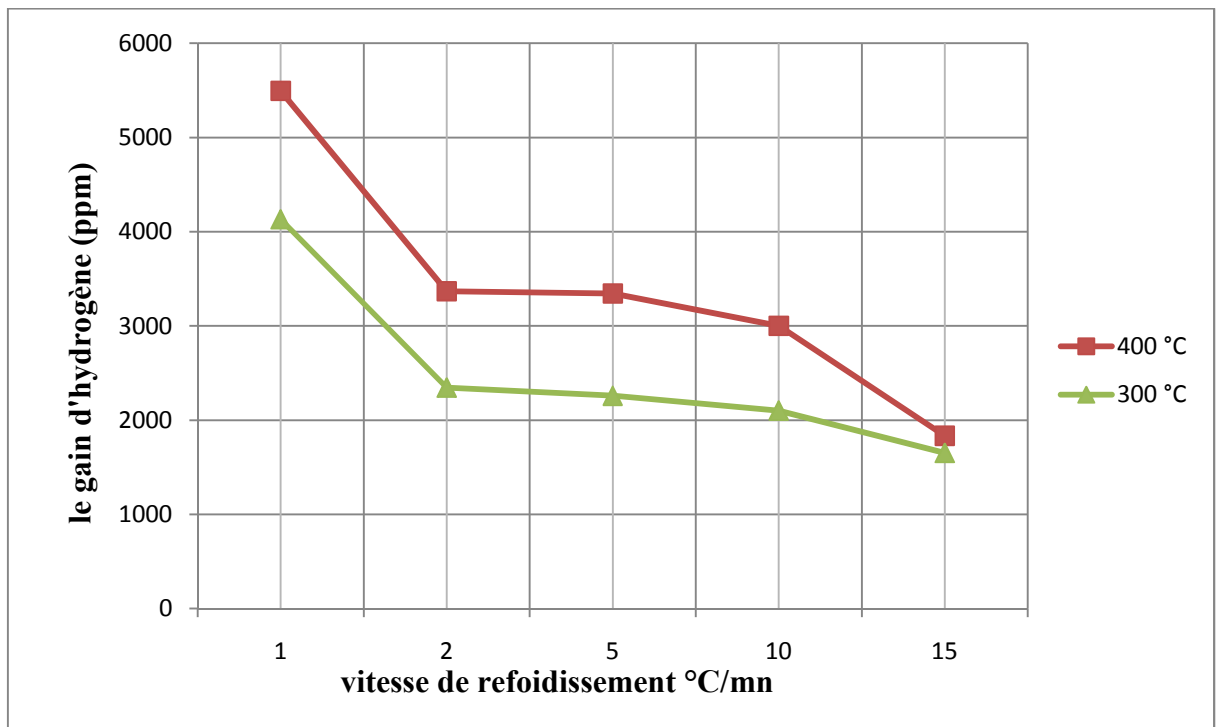


Figure V.25 : La variation du gain massique d'hydrogène dans le Zry-4 en fonction de la vitesse de refroidissement.

On remarque que les gains à la température de 400 °C sont plus élevés que ceux obtenus à la température de 300°C : les premiers passent de 5493,46 ppm pour la vitesse de 1°C/mn à une valeur de 1832,98 ppm pour une vitesse de 15°C/mn par contre, et à 300 °C le gain chute de 4131,08 ppm à 1652,22 ppm pour les vitesses de 1 à 15°C/mn respectivement (figures V.25).

La différence de gain entre les deux températures est due au fait que le mécanisme d'hydruration est thermiquement activé, plus on augmente la température, plus le gain est élevé : La quantité précipitée d'hydrogène est proportionnelle à la température de traitement.

La diminution de gain d'hydrogène en fonction de la V_{ref} pour chacune des deux températures de traitement, nous permet de constater que le gain est inversement proportionnel à la vitesse de refroidissement.

En effet, pendant le maintien des échantillons en atmosphère d'hydrogène, les molécules de ce dernier se dissocient en H^+ occupant les sites premiers de la surface du substrat (on parle du phénomène d'adsorption). Lors le refroidissement, l'hydrogène adsorbé précipite dans les sites tétraédriques [1] pour former les différentes phases d'hydrures.

Suivant la vitesse de refroidissement, la quantité d'hydrogène précipité varie :

Pour les traitements aux faibles vitesses de refroidissement ($V_{ref}=1,2$ et 5 °C/mn), le gain massique est relativement élevé (>2000 ppm), cela est dû à la durée de l'essai : plus le traitement est lent plus la probabilité que les atomes d'hydrogène s'insèrent dans le réseau occupant un nombre élevé de sites.

En outre, les micrographies observées pour les mêmes échantillons présentent des hydrures massifs : Pendant le refroidissement, les hydrures atteignent une concentration élevée traduite par leur coalescence, elle est de 2000 ppm pour une température de 300°C et vaut 3000 ppm pour 400°C [1]. Les hydrures massifs observés ne sont que des hydrures plaquettes regroupés sous forme d'amas.

Cette coalescence peut engendrer une fissuration au niveau du matériau comme le montre la figure V.26, car elle induit à une forte distorsion du réseau créant un gradient local important de contrainte.

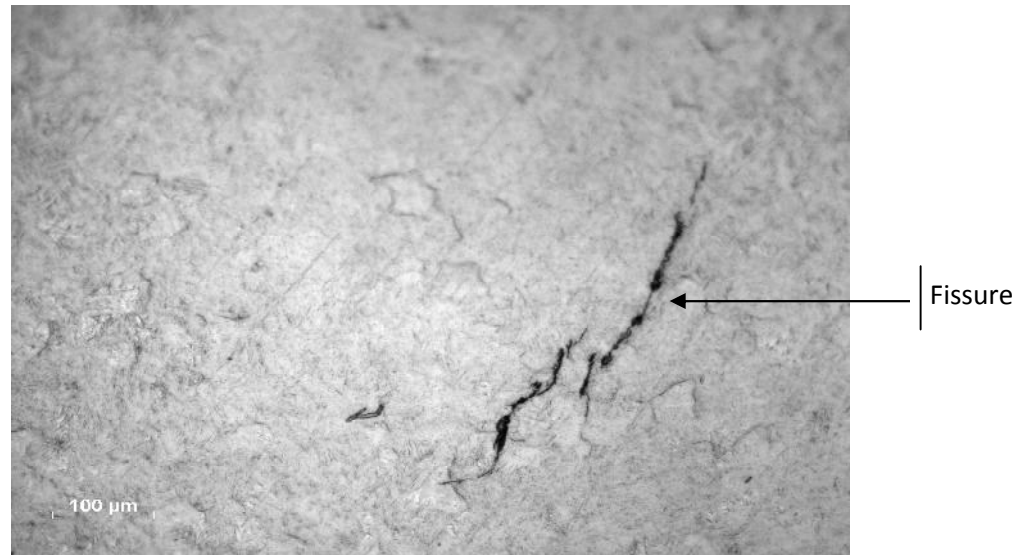


Figure V.26: Une fissure sur la surface due à la coalescence des hydrures pour un échantillon hydruré à $T=400\text{ °C}$ et $V_{ref}=2\text{ °C/mn}$.

Au contraire, les échantillons traités à des grandes vitesses de refroidissement ($V_{ref}= 10$ et 15 °C/mn) présentent des faibles gains en masse d'hydrogène suite à un temps d'essai réduit. Les hydrures obtenus sont plus fins et leur distribution est homogène, cela est dû au fait que le gradient thermique appliqué est élevé, la cinétique de diffusion et de germination ne permet pas la croissance des phases précipitées, c'est pour cela la taille des hydrures formés sous des vitesses élevées est toujours petite.

V.3 Résultats de la micro-dureté :

Les mesures de la micro-dureté ont été faites sur les surfaces et les épaisseurs des échantillons, et nous l'avons mesurée deux fois pour chaque essai sur la surface, en suite on a fait la moyenne, et pareil pour l'épaisseur.

Le tableau V.2 représente la micro-dureté des échantillons traités à 300°C et le tableau V.3 représente celles traités de 400°C.

Tableau V.2 : La micro-dureté de la surface et de l'épaisseur en fonction de la vitesse de refroidissement traitée à partir de 300°C

Vitesse °C/mn	Epaisseur (HV) (±0,01)			Surface (HV) (±0,01)		
	Hydruce (H)	entre 2hyd (entre 2H)	Matrice (M)	H	entre 2H	M
1	208,43	207,37	204,4	248,43	235,23	231,05
2	207,33	206,67	202,5	240,4	233,73	228,33
5	206,65	204,36	200,93	236,95	230,15	226,33
10	204,95	204,2	200,83	230,2	225,13	221,6
15	203,67	202,05	199	230,13	217,27	217

Tableau V.3 : La micro-dureté de la surface et de l'épaisseur en fonction de la vitesse de refroidissement traitée à partir de 400°C

Vitesse °C/mn	Epaisseur (HV) (±0,01)			Surface (HV) (±0,01)		
	hydruce	entre 2hyd	matrice	H	entre 2H	M
1	249,5	230,8	212,05	265,6	256	253,16
2	233,35	223,37	211,45	257,25	254,85	245,6
5	231,3	219,5	209,5	250,03	245,05	237,05
10	207	205,85	202,1	244,6	238,3	236,4
15	206,86	205,45	200,73	243,05	239,4	235,03

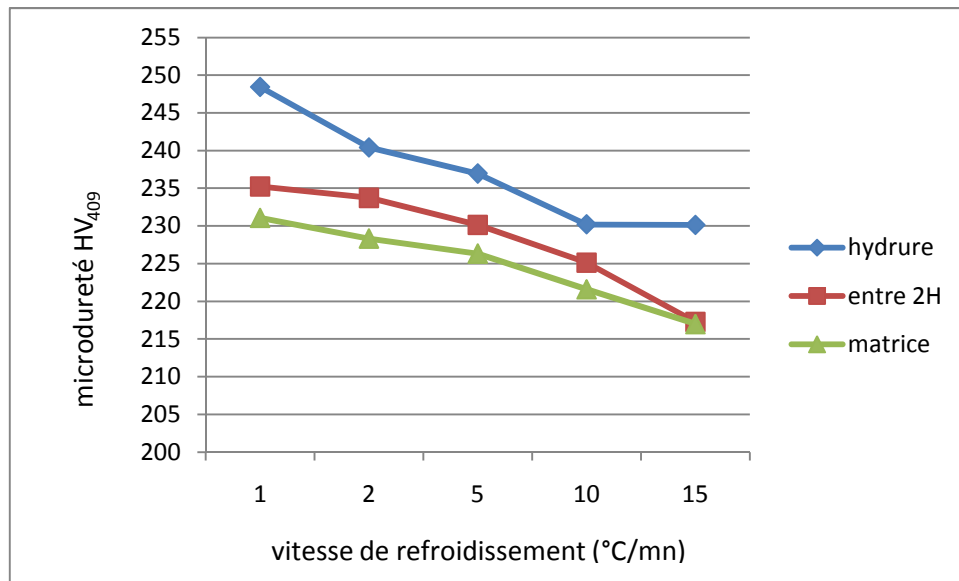


Figure V.27 : La variation de la micro-dureté en surface en fonction de la vitesse de refroidissement pour une température de 300 °C.

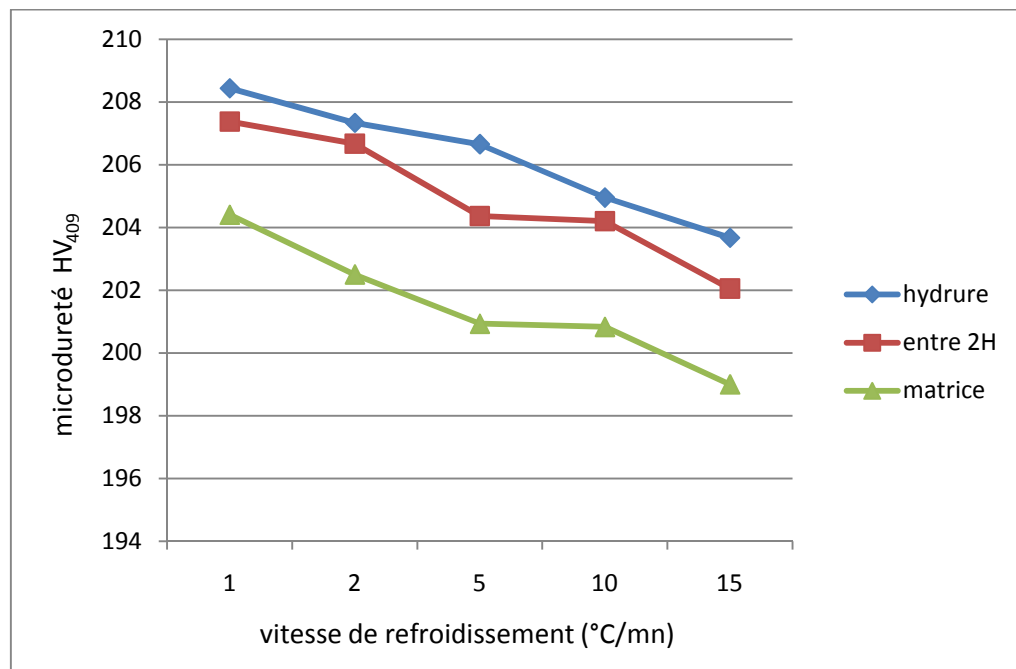


Figure V.28 : La variation de micro-dureté en épaisseur en fonction de la vitesse de refroidissement pour une température de 300 °C.

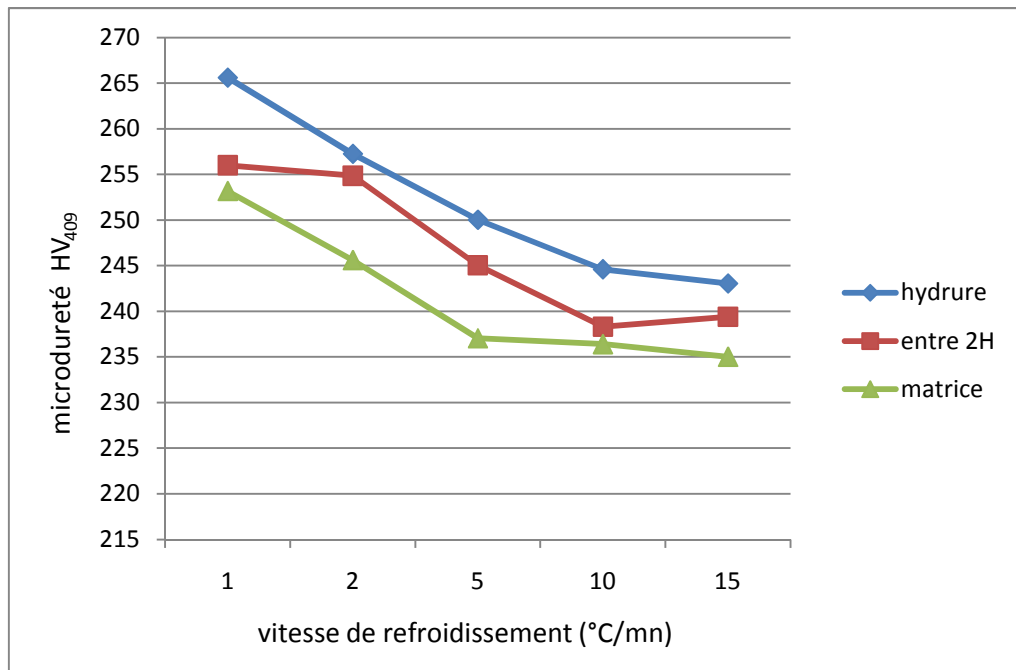


Figure V.29 : La variation de micro-dureté en surface en fonction de la vitesse de refroidissement pour une température de 400 °C.

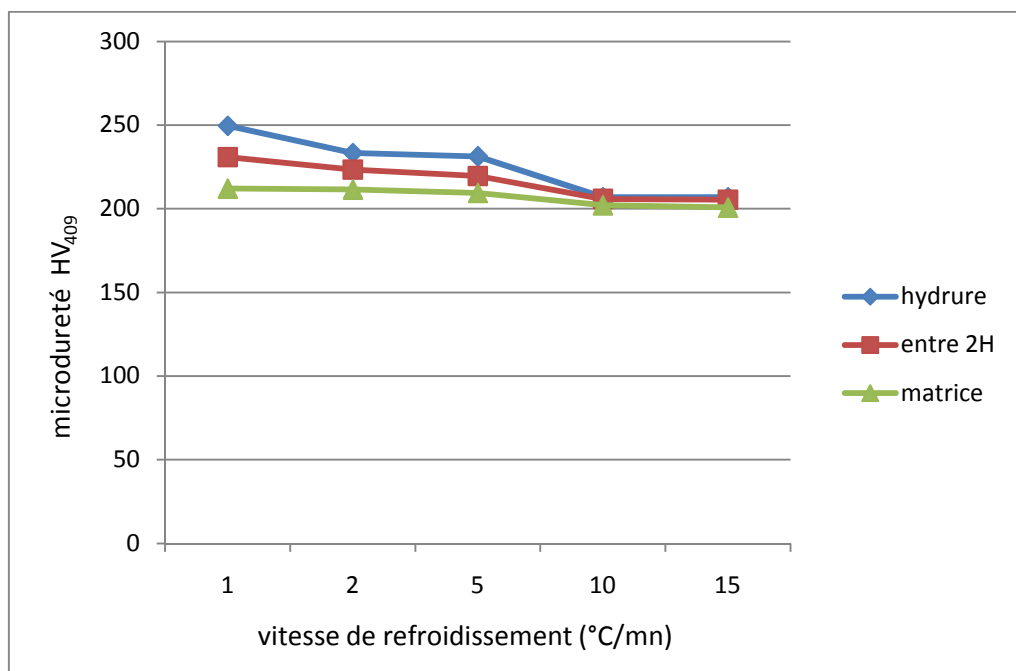


Figure V.30 : La variation de micro-dureté en épaisseur en fonction de la vitesse de refroidissement pour une température de 400 °C.

Sur la figure V.27 on constate une faible différence de la micro-dureté entre les hydrures de la surface et la matrice environ 4 à 6 HV et une différence de 13 à 18 HV pour les hydrures de l'épaisseur et la matrice figure V.28, et ça c'est pour les échantillons traités à 300°C.

Ce qui concerne les échantillons traités à 400°C, cette différence de dureté est beaucoup plus élevée, elle est de l'ordre de 10 à 20 HV pour la surface figure V.29, et pour l'épaisseur cet écart est de 8 à 14 HV figure V.30.

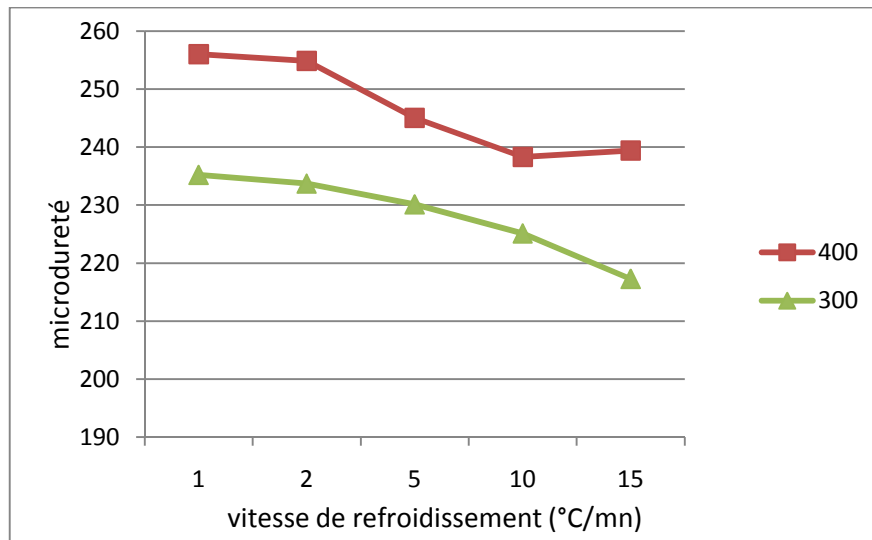


Figure V.31 : Comparaison de la variation de la micro-dureté de la surface entre deux hydrures en fonction de la vitesse de refroidissement.

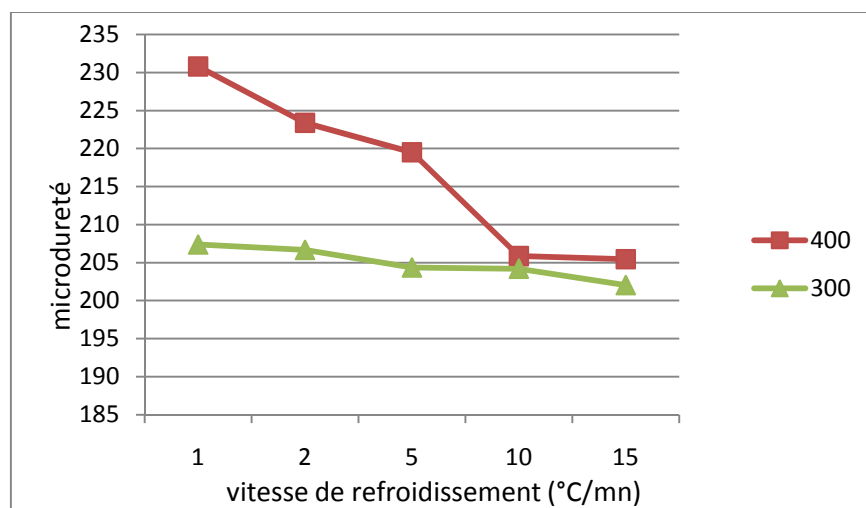


Figure V.32 : Comparaison de la variation de la micro-dureté de l'épaisseur entre deux hydrures en fonction de la vitesse de refroidissement.

En comparant les températures du traitement avec les valeurs de la micro-dureté, nous remarquons un écart de 40 HV sur les surfaces et de 20 HV sur les épaisseurs pour les vitesses assez faibles (figure V.32) et un écart de 2 à 3 HV sur les surfaces, et entre 15 et 21 HV sur les épaisseurs (figure V.31) pour les grandes vitesses.

La différence de la micro-dureté entre les deux températures (300°C et 400°C) est expliquée par la quantité d'hydrogène diffusée : ce processus (diffusion) est activé thermiquement, ce qui provoquera la formation d'une quantité importante d'hydrures dont la quasi-totalité sera massive engendrant une augmentation de la dureté du matériau.

Donc, on peut conclure qu'il y ait une corrélation entre la vitesse de refroidissement et la dureté traduite par l'augmentation de cette dernière avec la diminution de la vitesse de refroidissement. L'origine de ce phénomène est la quantité d'hydrures importante à faibles vitesses, affectant ainsi les propriétés mécaniques (ductilité).

Mais durant nos essais, on a remarqué que la dureté de la surface est plus grande que celle de l'épaisseur. Or elle contient moins d'hydrures. Sachant que la dureté est liée intimement à la taille moyenne des grains (elle est inversement proportionnelle à cette dernière), d'où la nécessité de calculer la taille moyenne des grains du matériau étudié.

Il faut noter que la micro-dureté de la surface du matériau non hydrure (témoin) est de l'ordre de 205 HV et sur l'épaisseur elle est de l'ordre de 162 HV₄₀₉.

V.4 Analyse d'images

Le traitement d'image a été effectué par le biais de deux logiciels, le premier pour le calcul de la taille moyenne des grains, et le deuxième pour le calcul de la fraction surfacique.

V.4.1 Taille moyenne des grains

Pour calculer la taille moyenne des grains ' T_m ' nous avons utilisé le logiciel : *IMAGE J*.

Nous avons effectué trois mesures sur la surface et sur l'épaisseur, dont nous avons pris la moyenne. Et pour expliquer la façon dont nous avons eu ces résultats, les figures V.33 et V.34 donnent un aperçu sur le processus de travail :

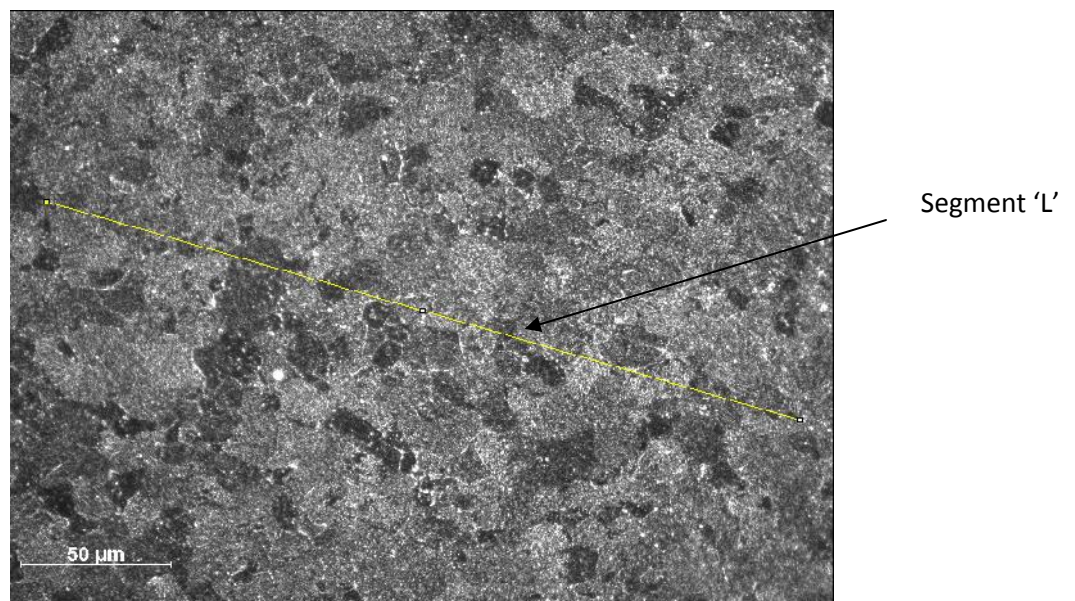


Figure V.33 : Méthode de calcul de la taille moyenne des grains surfacique d'un échantillon non hydruré ($\times 500$).

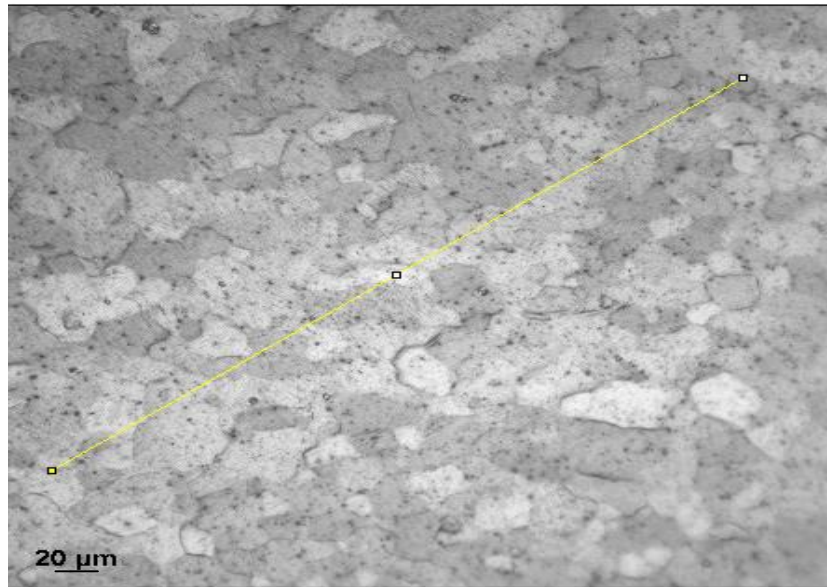


Figure V.34 : Méthode de calcul de la taille moyenne des grains sur l'épaisseur d'un échantillon non hydruré ($\times 500$).

Après avoir calibré les photographie, nous traçons un segment de longueur 'L' passant par un nombre maximum des grains 'n', puis on applique la formule suivante :

$$T_m = \frac{L \times 1000}{n \times G} \times X_v \quad (9)$$

Avec : G est le grossissement. Pour notre cas : $G = 500$.

La structure est monophasée $X_v = 1$.

Les résultats sont représentés sur le tableau V.4 comme suit :

Tableau V.4 : Comparaison de la taille moyenne des grains surfaciques et de l'épaisseur d'un échantillon non hydruré.

Essais	Epaisseur (μm)	Surface (μm)
Essai 1	23,47	14,04
Essai 2	23,62	16,27
Essai 3	23,58	15,17
La taille moyenne (μm) ($\pm 0,003$)	23,55	15,16

Donc, d'après le tableau V.4, la taille moyenne des grains surfacique est beaucoup plus petite que celle de l'épaisseur, ce qui explique la différence de la micro-dureté entre l'épaisseur et la surface en dépit de la grande densité des hydrures dans l'épaisseur.

Et pour quantifier les hydrures nous avons calculé la **fraction surfacique** ' F_s ' en utilisant un logiciel appelé **KSPHASE** dans la partie suivante.

V.4.2 Fraction surfacique

La figure V.35, représente l'interface de logiciel KSPHASE utilisé pour le calcul de la fraction surfacique ' F_s '.

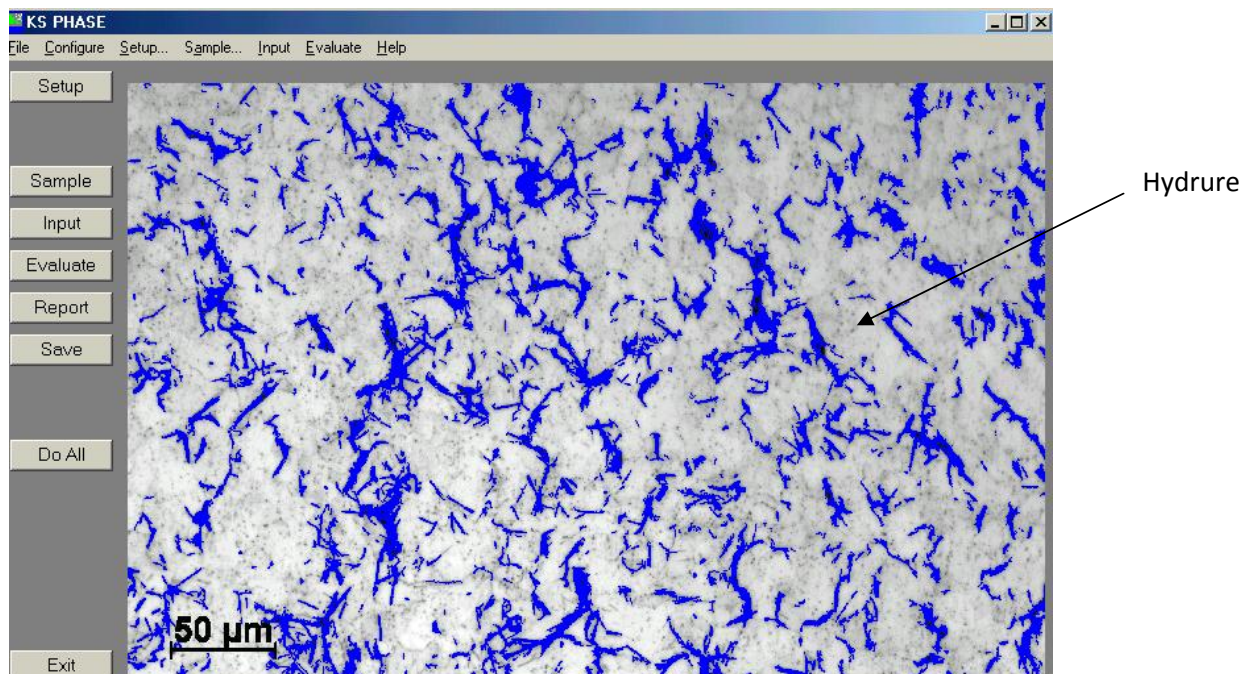


Figure V.35 : l'interface de logiciel KSPHASE.

Sur les figures V.36 et V.37, nous voyons que la fraction des hydrures augmente en diminuant la vitesse de refroidissement c'est à dire que la fraction est inversement proportionnelle à la vitesse de refroidissement.

De plus en comparant les températures de traitement, f_s est plus importante pour les échantillons refroidies à partir de 400°C, et ça c'est dû au phénomène de diffusion des atomes d'hydrogéné qui est lié et activé en augmentant la température.

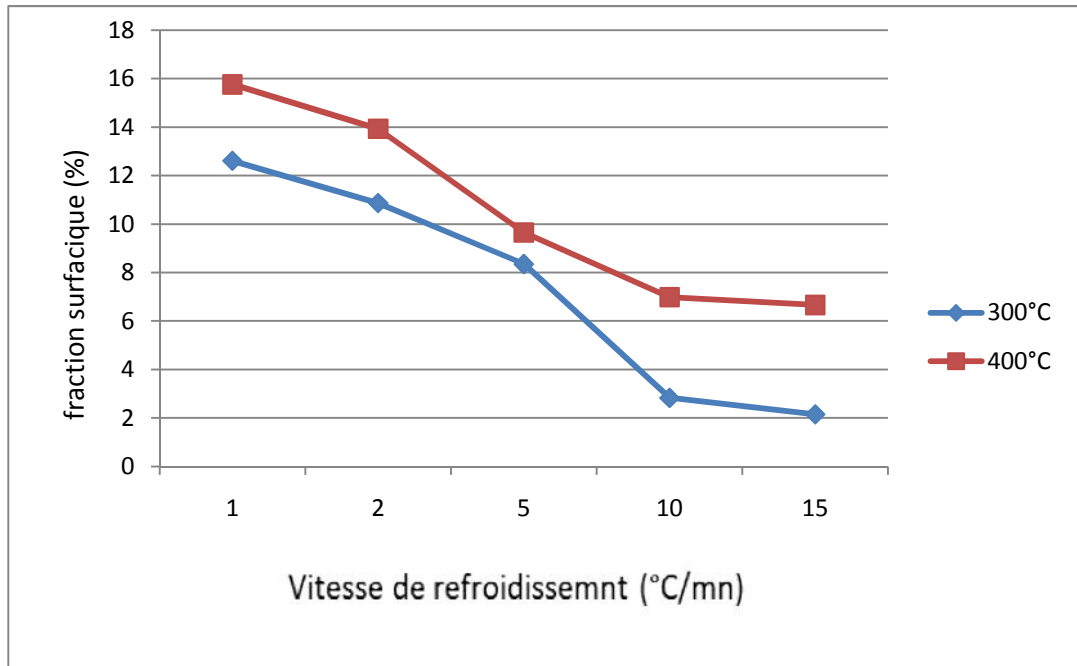


Figure V.36 : Comparaison des fractions surfaciques des hydrures sur la surface à 400°C et 300°C.

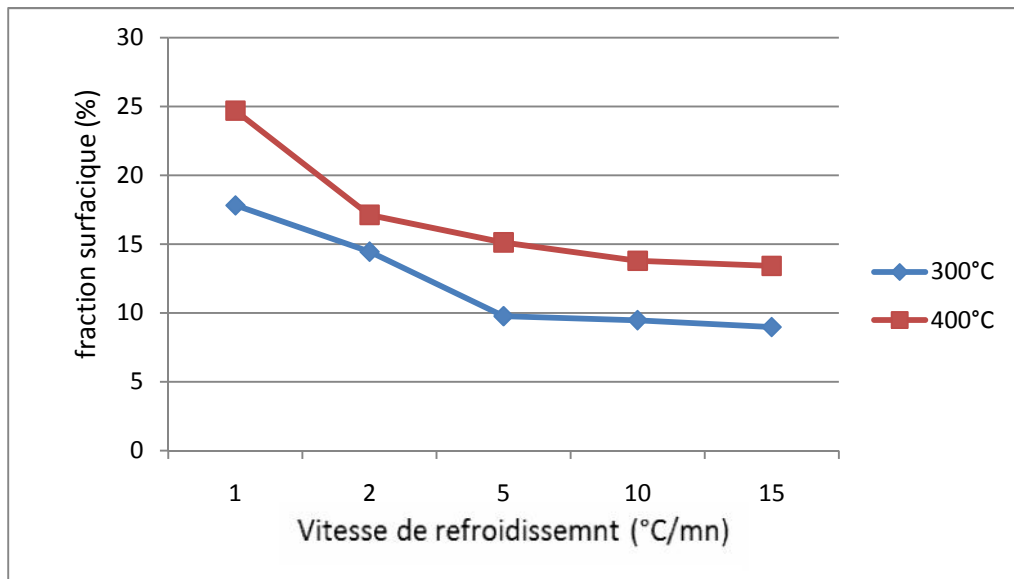


Figure V.37 : Comparaison des fractions surfaciques des hydrures sur l'épaisseur à 400°C et 300°C.

V.5 Détermination des phases d'hydrure par DRX

Pour mettre en évidence les différentes phases avant et après l'hydruration, nous avons opté pour la diffraction des rayons-X. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures V.38...45.

La figure V.38 résultante de la diffraction de l'échantillon témoin (non hydruré), montre l'existence d'une seule phase Zr_{α} (hexagonal compact).

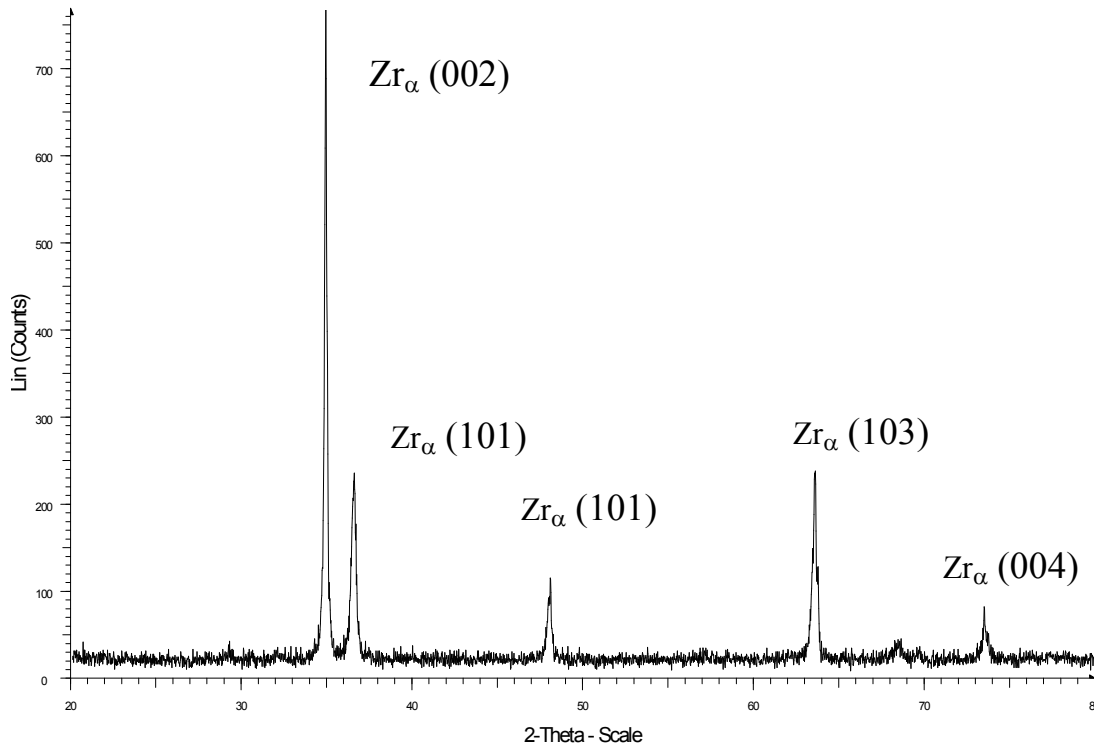


Figure V.38 : Spectre d'un métal non hydruré montrant la phase Zr_{α}

Cependant, la figure V.39 d'un échantillon hydruré à 400 °C avec une V_{ref} de 1°C/mn montre l'existence d'une autre phase δ $ZrH_{1,5}$ (cubique à faces centrées).

De même, les figures V.40...43, montrent l'existence de la phase γ ZrH d'une structure tétragonale à faces centrées pour des échantillons qui ont subi un traitement à 400 °C avec des vitesses de 2 et 5 °C/mn et à 300 °C avec des vitesses de 5 et 10 °C/mn respectivement. Un spectre d'un échantillon qui a subi le traitement à 300 °C et refroidi à 2°C/mn présente des pics correspondants à deux phases d'hydrure : une phase γ ZrH et une phase ϵ ZrH_2 d'une structure tétragonale centrée (figure V.44).

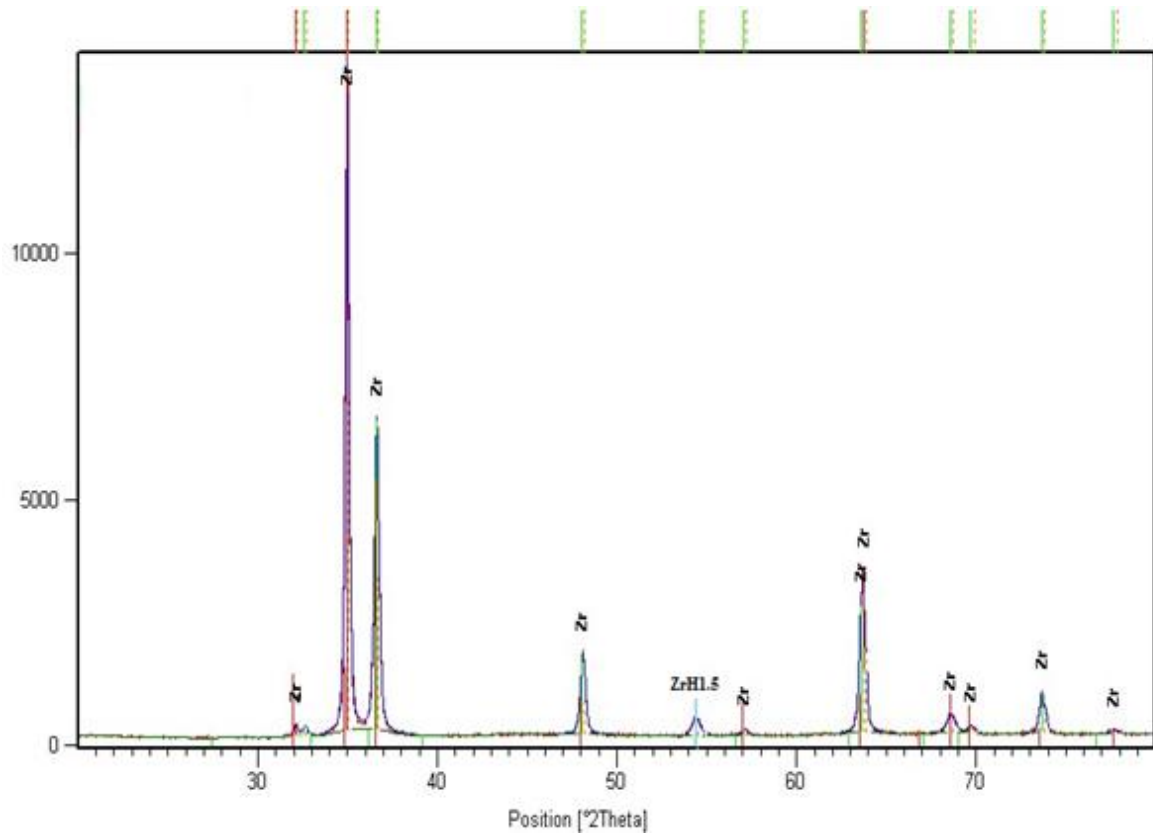


Figure V.39 : Spectre d'échantillon hydruré à 400 °C et 1°C/mn.

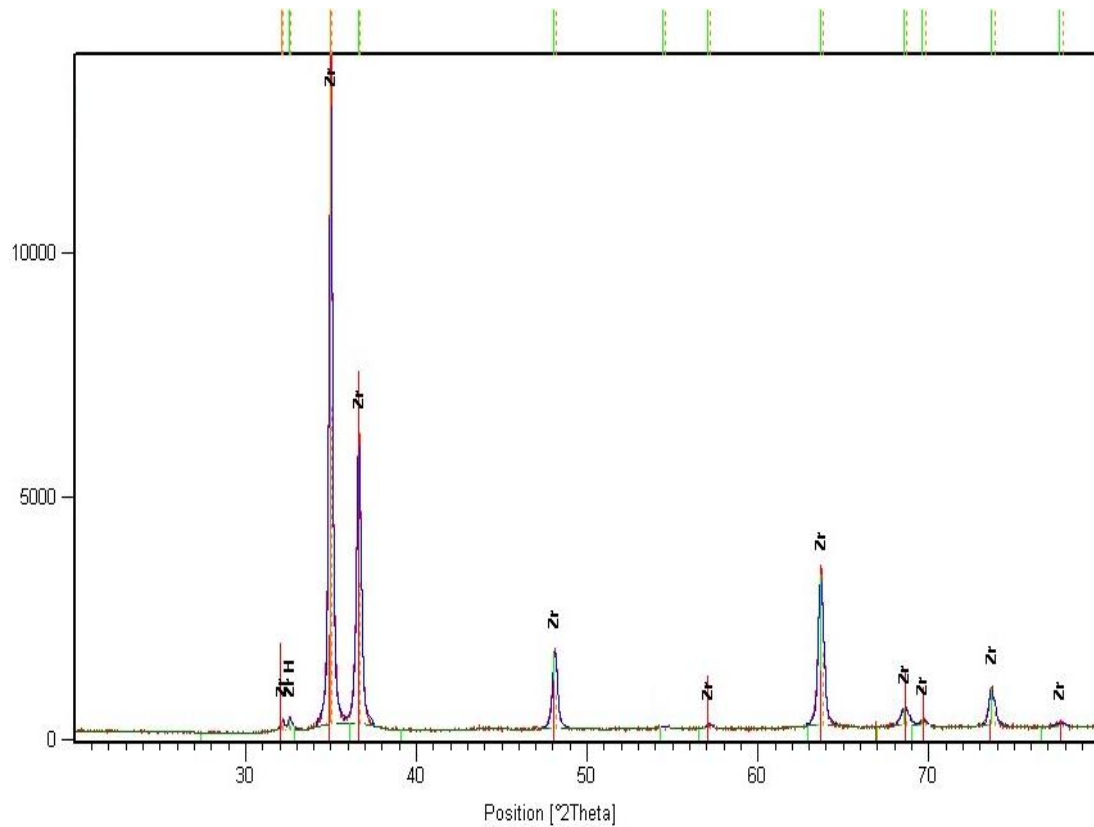


Figure V.40 : Spectre d'un échantillon hydruré $T=400^{\circ}\text{C}$ et $V=2^{\circ}\text{C/mn}$.

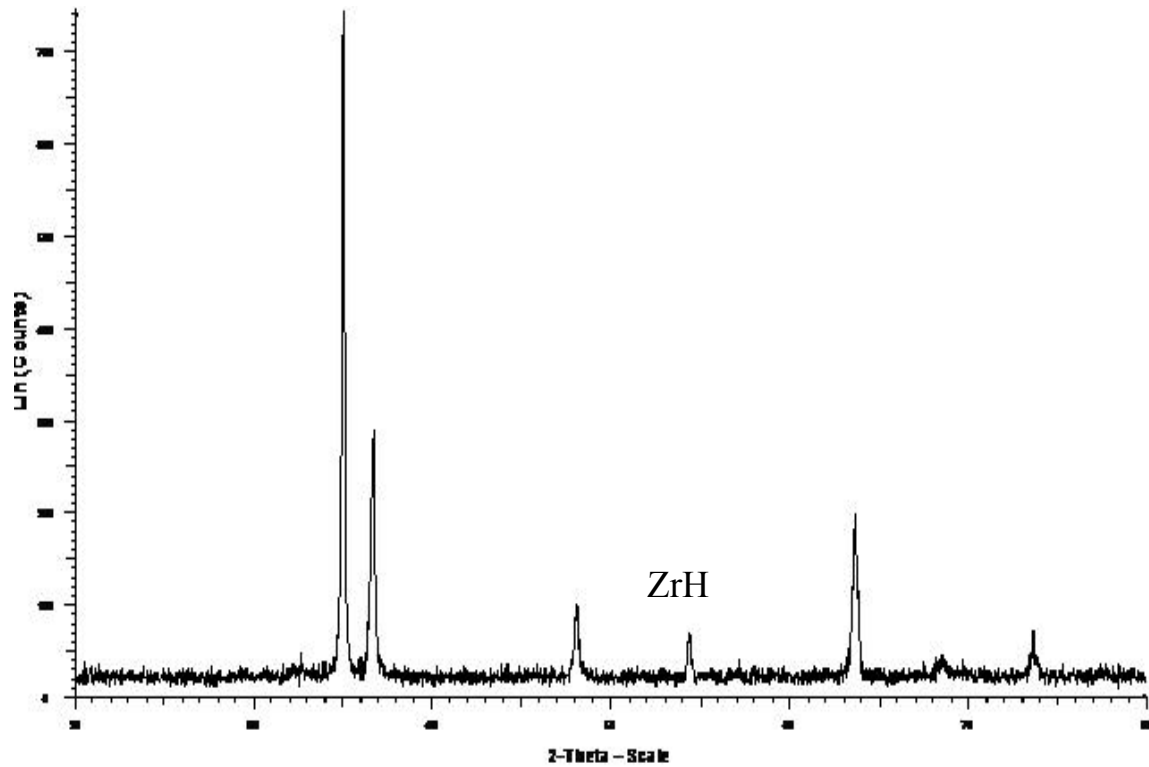


Figure V.41 : Spectre d'un échantillon hydruré $T=400^{\circ}\text{C}$ et $V=5^{\circ}\text{C/mn}$.

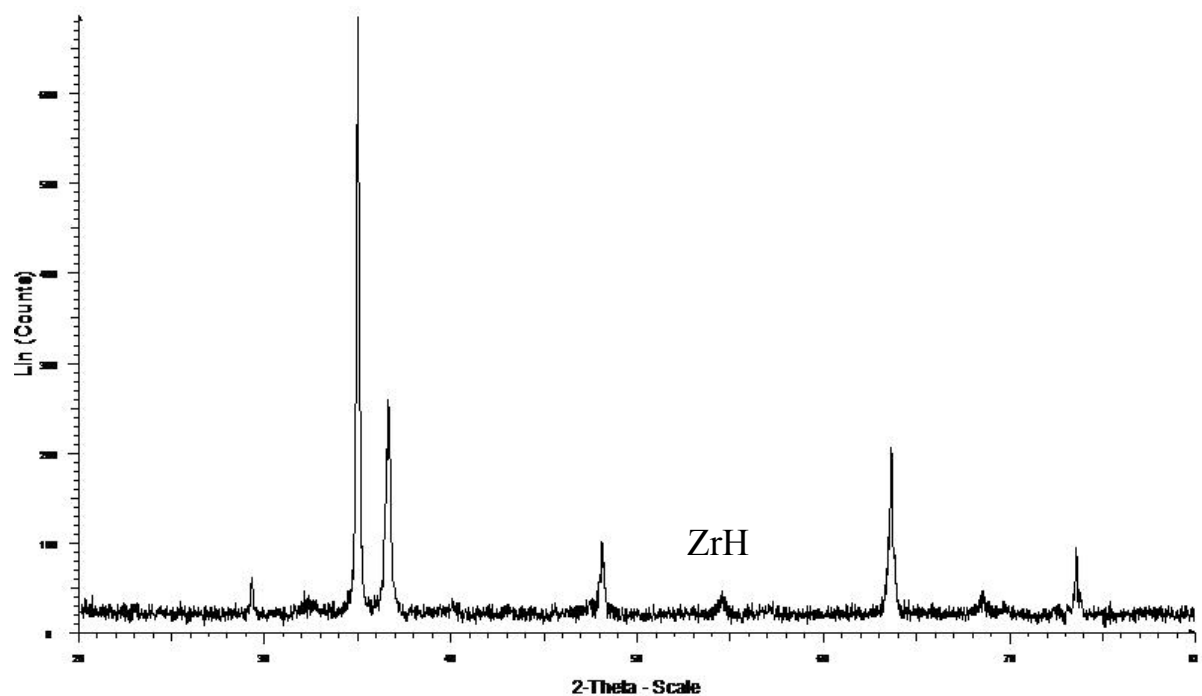


Figure V.42 : Spectre d'un échantillon hydruré $T=300^{\circ}\text{C}$ et $V=5^{\circ}\text{C/mn}$.

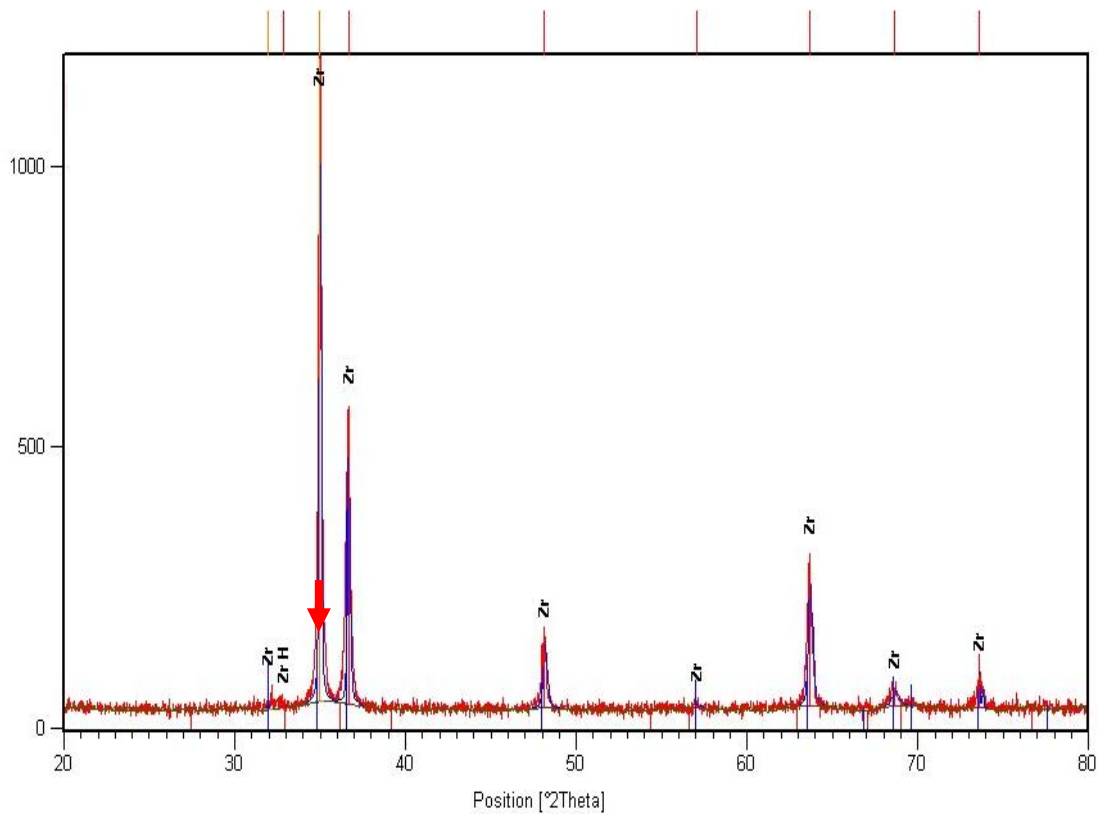


Figure V.43 : Spectre d'un échantillon hydruré $T=300^{\circ}\text{C}$ et $V=10^{\circ}\text{C/mn}$.

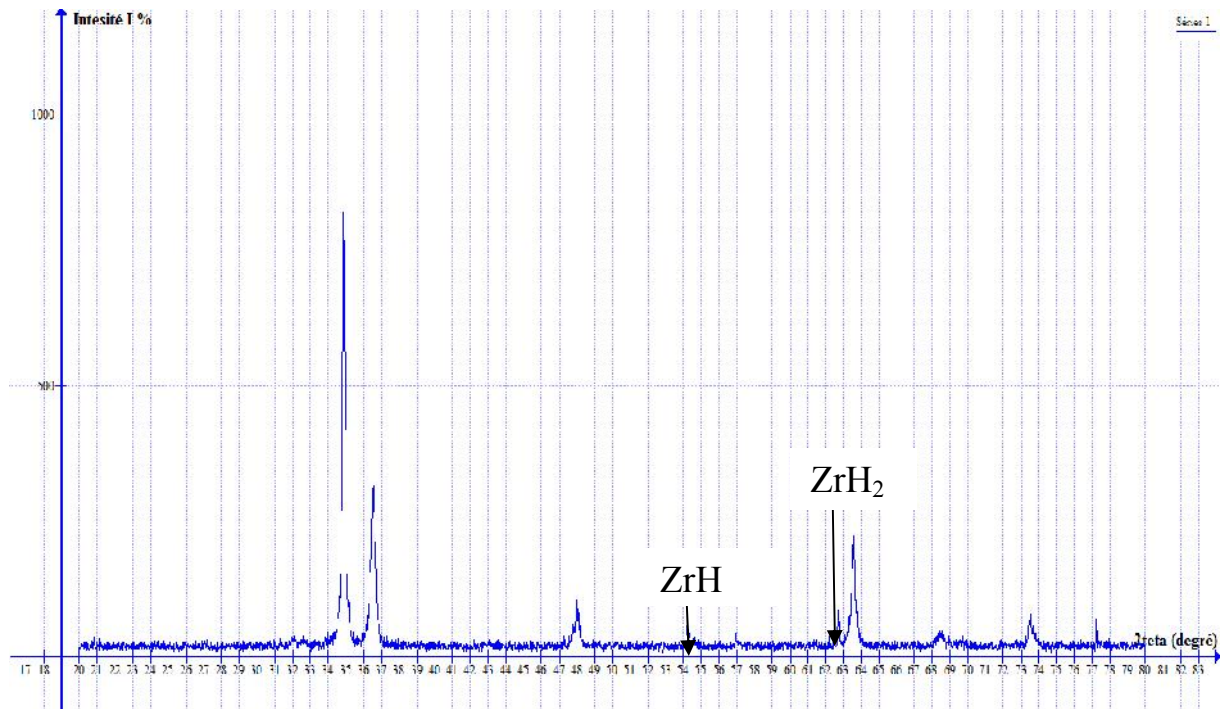


Figure V.44 : Spectre d'un échantillon hydruré $T=300^{\circ}\text{C}$ et $V=2^{\circ}\text{C/mn}$.

Or, on trouve des échantillons qui ne présentent aucun pic qui correspond à une phase autre que la phase de métal de base (Zr α), même pour ceux qui ont montré des hydrures dans les métallographies (paragraphe V.1), cela est peut être dû à leurs faibles intensités (gain en masse très réduit), leurs petites tailles, ou leur précipitation dans les joints de grains qui ne permettent pas l'obtention des pics correspondant à ces phases (figure V.45).

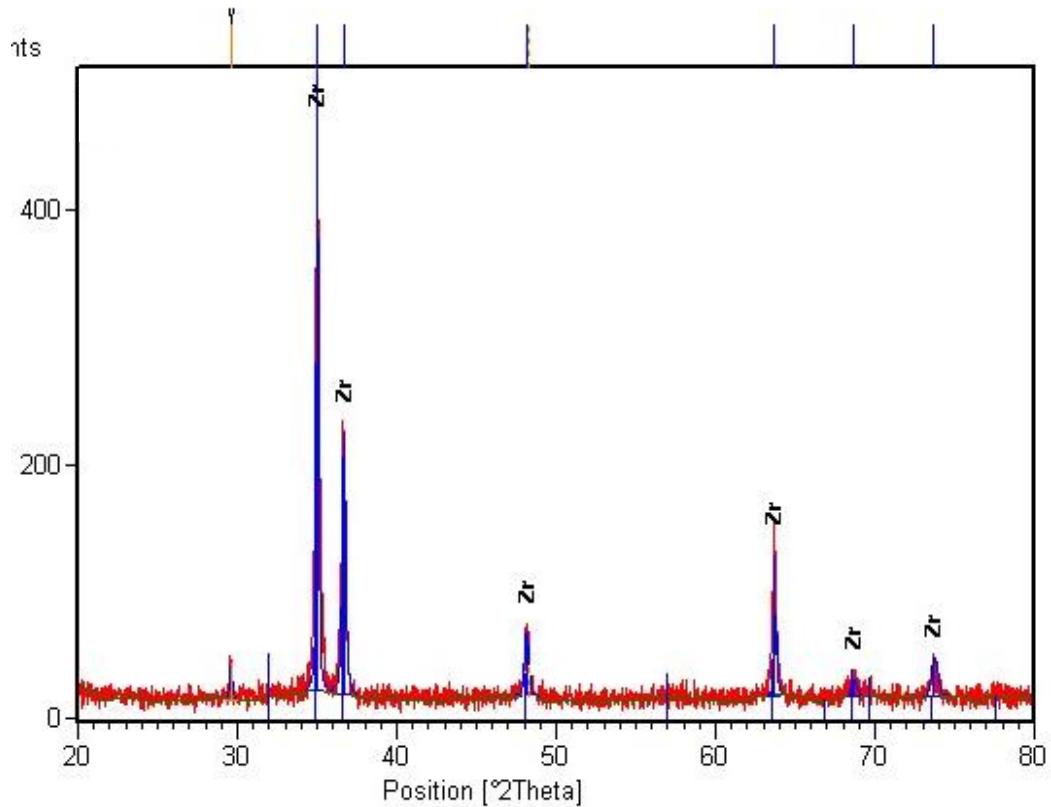


Figure V.45 : Spectre d'un échantillon hydruré $T=300^{\circ}\text{C}$ et $V=15^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

Les phases d'hydrures déterminées par cette diffraction confirment les théories données par la littérature concernant le changement de phase selon les vitesses de refroidissement (Chapitre II). Cependant, certains échantillons hydrurés ne présentent pas des pics correspondants aux hydrures, ni à une autre phase à part l'alliage en question.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude nous a permis de dresser une vue d'ensemble de la précipitation des hydrures dans un alliage Zircaloy-4 en fonction de différentes vitesses de refroidissement. Elle nous a permis, entre autres, d'avoir une meilleure connaissance des différentes catégories d'hydrures, notamment les hydrures **intragranulaires** et les **transgranulaires**. Cette dernière catégorie d'hydrures a été rarement citée.

Les examens par microscopie optique ont révélé que la vitesse de refroidissement influe sur le gain en masse en hydrogène et la distribution des hydrures, d'où la variation de leur microstructure. Ces mêmes observations ont montré qu'un refroidissement rapide a tendance à produire une microstructure très fine d'hydrures, c'est-à-dire une **distribution homogène** de petits hydrures intragranulaires. Lorsque la vitesse de **refroidissement diminue**, la croissance des hydrures semble l'emporter sur la phase de germination. En effet, plus le refroidissement est lent plus la taille augmente et devient également de plus en plus **hétérogène**. Parallèlement, certains hydrures intragranulaires ont eu le temps de croître par coalescence jusqu'à atteindre une taille qui peut traverser plusieurs grains.

L'activation thermique de processus d'hydruration explique l'écart entre les échantillons chargés à 300 °C et à 400 °C.

L'orientation des hydrures par rapport à la matrice a toujours suivi le sens de laminage, autrement dit le sens des hydrures est régi par les contraintes dues aux traitements de mise en forme du matériau.

Nous nous attendions à déterminer les trois phases d'hydrure citées dans la partie théorique pour tous les échantillons. Cependant, certaines éprouvettes ne l'ont pas confirmé, même celles qui présentent des hydrures apparents dans les micrographies toutes les tentatives d'identification par des phases connues ont été infructueuses. En revanche, les phases stable ϵ et δ ont été détectée dans nos échantillons pour les vitesses correspondantes de chacune d'elle. La phase qui a emporté dans les spectres est la phase métastable γ .

Une partie des échantillons hydrurés ($T=400$ °C et $V_{ref}=5$ °C/mn) ont présenté une déformation accrue et une désintégration dues à la forte concentration d'hydrures en dépit de leur vitesse de refroidissement relativement moyenne.

A la suite de ces observations, une identification de structure, des propriétés et d'influence a été entreprise à l'aide de la microscopie optique, de la micro-dureté mais également de gain de masse et de diffraction des rayons X.

Et pour clôturer ce travail, en comparant les résultats de la micro dureté avec les phases apparues selon la vitesse de refroidissement, nous remarquons qu'à faible vitesse nous avons la présence de la phase stable δ qui possède une micro dureté assez élevée par rapport aux autres phases. Par ailleurs, les micrographies qui ont montré des fissurations contiennent toutes des amas de la phase métastable γ avec une micro dureté légèrement inférieur à celles de la phase δ , donc nous pouvons conclure qu'une faible vitesse de refroidissement entre 2 et 5°C/mn, provoquera une coalescence de la phase γ qui engendra une fragilisation traduite par une fissuration importante.

PERSPECTIVES

- faire une étude morphologique par microscopie électronique à balayage et en transmission pour les différentes vitesses de traitement.
- Réfaire l'étude sur des gaines pour pouvoir révéler la contribution des contraintes.
- Approfondir l'étude concernant les échantillons qui ont présenté des anomalies.
- Etudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur le zircaloy-4 irradié.
- Etudier les cycles thermiques et leur influence.
- Etude de l'orientation des hydrures.
- Etude de l'influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques du Zircaloy-4.
- Influence de la température sur ces paramètres mécaniques.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. M. Grange. '*Fragilisation du zircaloy-4 par l'hydrogene : comportement, mécanisme d'endommagement, interaction avec la couche d'oxyde, simulation numérique*'. Thèse d'état d'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (1998).
- [2]. Y.Dali. '*Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes*'. Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2007).
- [3]. Tricot R., '*Métallurgie du zirconium, applications dans l'industrie chimique, Journées d'études sur le zirconium, nouveau matériau pour les industries chimiques*', (SF2M) (1990).
- [4]. Wah Chang, '*Zircadyne properties and applications*'. Teledyne, Oregon (1998).
- [5]. '*Le zirconium et ses alliages*'. Agence Rhône Alpes pour la maîtrise des matériaux (1998).
- [6]. Norme ASTM, B350 M-96, '*Standard Specification for Zirconium Alloy Ingots for Nuclear Application*' (1997).
- [7]. A. Miquet, D. Charquet, C.H Allibert. '*Solid state phase equilibria of Zircaloy-4 in the temperature' range 750-1050°C*, Journal of Nuclear Materials volume 105 (pp132-141) (1982).
- [8]. Mac Inteer W., Baty W.A., Stein K.O. '*The influence of tin content on the thermal creep of Zircaloy-4*', ASTM STP 1023, Zr in the nuclear industry: 8th international symposium (1989).
- [9]. Treco, R.M. '*Some properties of high purity zirconium and dilute alloys with oxygen*'. Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 45 (pp 873) (1953).
- [10]. Gras, J.M., '*Etude bibliographique de la corrosion généralisée des alliages Zircaloy dans des conditions intéressant le fonctionnement des réacteurs à eau légère*', HT-45/PV/D/645, Document EDF R&D (1988).
- [11]. Garde, A.M., S.R. Pati, M.A. Krammen, G.P. Smith and R.K. Endter. '*Corrosion behavior of zircaloy 4 cladding with varying tin content in high-temperature PWRs*', 10th International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP1245 (pp 760) (1994).
- [12]. Bradbrook J.S., L.G.W., et Ridley N., '*The precipitation of zirconium hydride in Zirconium and Zircaloy-2*'. Journal of Nuclear Materials volume 42 (pp 142) (1972).
- [13]. M. Blat. '*Etude de la corrosion généralisée d'alliages de Zircaloy 4 en milieux vapeur (400°C), primaire (350°C) et boriqués à forte teneur en lithine (360°C)*', HT-45/NEQ 1513-A, Document EDF R&D (1993).
- [14]. Harada, M., M. Kimpara and K. Abe. '*Effects of alloying elements on uniform corrosion resistance of zirconium-based alloys in 360°C water and 400°C steam*'. Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium. . ASTM STP1132 (1990).

- [15]. Bart, G., F. Garzarolli, O. Gebhardt, A. Hermann and I.L.F. Ray. '*Gösgen Project: Post irradiation characterization: project summary and preliminary conclusions*'. NFIR steering committee.
- [16]. Darby, M.I., M.N. Read and K.N.R. Taylor. '*Factors affecting the absorption of hydrogen by Zircalloys*'. Hydrogen in Metals (1979).
- [17]. Grange M., Besson J., Molins R., Andrieu E., Diz J. '*Damage and rupture of hydrided Zircaloy-4 sheets*' (pp 149-156), Trans. of the 14th International Conference on Structural Mechanics in reactor technology (SMIRT 14, Lyon), (1997).
- [18]. Yamanaka S. et al. '*Study on the hydrogen solubility in Zr alloys*' (pp 315-321), Journal of Nuclear Materials 247 (1997).
- [19]. Bouffieux P., Legras L. '*Effect of hydriding on the residual cold work recovery and creep of Zircaloy-4 cladding tubes*', ANS International topic Meeting on light water Reactor Fuel Performance, park city, Utah, (April 10-13 2000).
- [20]. Charquet, D., P. Rudling, P. Mikes-Lindbäck and P. Barberis. '*Hydrogen absorption kinetics during zircaloy oxydation in steam*', Zirconium in the Nuclear Industry, 10th International Symposium . ASTM STP1245 1993.
- [21]. Clément Lemaignan '*Sciences des matériaux pour le nucléaire*'. EDP sciences, Paris 2004.
- [22]. T. Graham, Phil. '*Hydrogen dynamics in complex hydrides using proton nuclear magnetic resonance*' Trans. Roy. Soc., (1966).
- [23] '*Hydride Information Center*', site de Sandia National Laboratories [En ligne]. <http://www.sandia.gov> (page consultée le 28 mai 2011).
- [24]. G.G. Libowitz, '*The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides*', Ed. W.A. Benjamin, Inc. New-York (1965).
- [25]. T.R.P. Gibb Jr. '*Primary Solid Hydrides, Progress in Inorg. Chem.* ', Ed. Interscience Publishers, Inc. New-York (1965).
- [26] D.A. Robins '*An interpretation of some of the properties of the transition metals and their alloys*'. Less-Common Met (pp 1) (1959).
- [27] C.E. Lundin, F.E. Lynch, C.B. Magee. '*A correlation between the interstitial hole sizes properties of the hydrides formed from those compounds*'. Less-Common Metals volume 56 (pp 19-37), (1977).
- [28] H.H. Van Mal. '*Hydrogen absorption in LaNi₅ and related compounds: Experimental observation and their explanation*'. Less-Common Metals (pp 65-76) (1974).
- [29] J. Shinar, I. Jacob, D. Davidov, D. Shaltiel. '*Proceeding of International Symposium on Hydrides for Energy Storage*'. Ed. A.J. Andresen, A.J. Maeland, Pergamon, (pp235). Oxford (1978).

- [30] **D.G. Westlake** ‘*Geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of LaNi₅, LaNi₄Al and LaNi₄Mn*’. Less-Common Metals volume 91 (pp 275-292) (1983).
- [31] **P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, V.A. Yartys**, ‘*Short hydrogen-hydrogen separation in RNi₄H_{1,333} (R=La, Ce, Nd)*’. Physical Review (2003).
- [32] **Jian-Hong Zhang** “*Hydruration Du Zircaloy-4 et Etude De La Distribution de L’Hydrogène dans une Gaine de Combustible REP*”. Direction des reacteurs nucleaires, departement de mécanique et de technologie. Centre d’Etudes de Saclay, Rapport CEA-R-5634 (1993).
- [33] **Zhao Zhao** “*Identification d’une Nouvelle Phase d’Hydrure de Zirconium et Modélisation à l’Echelle Mésooscopique se sa Précipitation*”. Thèse d’état De l’Université des Sciences et Technologies de Lille 2008.
- [34] **J.-P. Eberhart**, “*Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*”, Dunod Bordas, Paris 1989.