

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie
Mémoire de magister

Présenté par : **BENAOUICHA Farid**
Ingénieur d'Etat en métallurgie

Thème

**Elaboration et caractérisation d'un lingot
de zirconium par la méthode de refusion
à l'arc sous vide (Procédé VAR)**

Présenté devant le jury :

M.BOUABDALLAH, Professeur, ENP	Président
E. SALHI, Professeur, ENP	Examineur
M.KEDDAM, maître de conférence, USTHB	Examineur
K.ABADLI, chargé de cours, ENP	Examineur
M.NAHNAH, attaché de recherche, CRND	Invité
A.MAGNOUCHE, maître de recherche, CRND	Promoteur
A.DELLALI, chargé de cours, ENP	Co-promoteur

Année : 2005/2006

Dédicaces

*A la mémoire de mes grands parents,
Djeddi et yemma Baya*

A mes parents, à mes frères et sœurs

A mes amis et mes collègues,

Je dédie ce modeste travail

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans sa totalité à la division de métallurgie et des combustibles nucléaires (DMCN) du centre de recherche nucléaire de DRARIA (CRND) sous la direction de :

*Monsieur Abdelhalim MAGNOUCHE, Maître de recherche
Directeur de la DMCN / CRND*

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils et l'aide efficace qu'il m'a toujours prodiguée.

Je remercie Monsieur A. DELLALI, chargé de cours à l'ENP, d'avoir accepté de co-diriger ce mémoire de magistère.

Je remercie Monsieur le professeur M. BOUABDALLAH d'avoir accepté d'assumer la présidence du jury.

Messieurs, le professeur E. SALHI, K. ABADLI et M. KEDDAM ont bien voulu examiner ce travail. Qu'ils soient remerciés.

J'adresse mes vifs remerciements à Mrs M. NAHNAH et A. SEHISSEH, attachés de recherche, pour leur conseils et leur encouragement perpétuel.

Je remercie Mr A. BENDIFALLAH, soudeur homologué, d'avoir mené avec succès et professionnalisme toute l'opération de soudage. Mes remerciements vont aussi à Mrs H. MEDJKOUNE, A. HEBBACHE et N. BOUMAIZA d'avoir répondu positivement pour la résolution de tous les problèmes techniques rencontrés.

Mes remerciements vont aussi à Mrs N. SOUAMI, S. MOULA et M.O. HAMMOUCHE pour avoir réalisé les analyses et les caractérisations des échantillons.

Monsieur le professeur H. KERDJOUDJ, Directeur Général du CRND, qui, malgré ses multiples obligations, n'a pas cessé de nous soutenir. Je suis heureux de lui exprimer ma reconnaissance.

Je tiens à remercier aussi tous ceux qui de près ou de loin et à tout les échelons, m'ont permis de mener à bien ce travail : DMCN / CRND, service maintenance / DMCN, service documentation / CRND et le département de métallurgie / ENP.

F.BENAOUICHA

(Zircaloy)

(CANDU)

(BWR)

(PWR)

"VAR" (Vacuum Arc Remelting "VAR")

"TIG"

"VAR"

Résumé :

La présente étude rentre dans le cadre du projet d'élaboration des alliages de zirconium (zircaloy), utilisés comme matériaux de gainage et de structure dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée (PWR), à eau bouillante (BWR) ou à eau lourde (CANDU).

Notre travail consiste à l'élaboration et la caractérisation d'un lingot de zirconium à partir de son éponge par la méthode de refusion à l'arc sous vide (procédé VAR). Une électrode en éponge de zirconium est refondue et coulée dans une lingotière en cuivre refroidie par un circuit d'eau à contre courant. Un arc électrique fournit l'énergie nécessaire à la fusion de l'électrode. La pellicule liquide ainsi formée s'écoule sous forme de gouttes qui tombent à travers le plasma d'arc pour former un lingot. Celui-ci se solidifie au contact des parois de la lingotière.

La fabrication de l'électrode passe par deux étapes principales : fabrication des compacts par compactage de l'éponge et leur assemblage par soudage TIG (Tungsten Inert Gas) dans une boîte à gants.

Mots clés : zirconium, éponge de zirconium, procédé VAR, élaboration, four à arc à électrode consommable, lingot

Abstract:

The present study is a part for project of development of zirconium alloys (zircaloy), used for nuclear fuel canning in pressurised water (PWR), boiling water (BWR) or heavy water reactor (CANDU).

Our work consists to elaborate and characterize zirconium ingot by vacuum arc remelting furnace method (VAR). In this process, an electrode from the zirconium sponge is remelted into a copper crucible. The energy necessary for melting the electrode is supplied by an electric arc maintained between the electrode and the secondary ingot, which cools and solidifies in contact with the mould walls.

The electrode is made by compacting zirconium sponge and welding compacts by TIG (Tungsten Inert Gas) process in glove compartment.

Key words : zirconium, zirconium sponge, VAR process, elaboration, arc furnace with consumable electrode, ingot

Liste des tableaux

Tableau	Intitulé	Page
Tableau I - 01	Propriétés physiques du zirconium	3-4
Tableau II – 02	Propriétés mécaniques du zirconium à température ambiante	4
Tableau – III.01	Synthèse des résultats des essais de fusion effectués	25
Tableau IV – 01	Résultats de l'analyse chimique de l'éponge de zirconium par fluorescence X	29
Tableau IV – 02	résultats de l'analyse granulométrique de l'éponge	29
Tableau IV – 03	Résultats de mesure de la densité de l'éponge de zirconium par la technique d'Archimède	31
Tableau IV-04	Résultats des essais de compactage	35
Tableau IV-05	Paramètres de fusion utilisés dans la littérature	44
Tableau IV-06	Caractéristiques des compacts pour l'essai N°1	45
Tableau IV-07	Caractéristiques des compacts pour l'essai N°2	47
Tableau IV-08	Caractéristiques des compacts pour l'essai N°3	48
Tableau IV-09	Caractéristiques des compacts pour l'essai N°4	52
Tableau V - 01	Résultats des analyse par fluorescence X du lingot	60
Tableau V - 02	Résultats des analyse par EDX de la partie inférieure du lingot	61
Tableau V - 03	Résultats des analyse par EDX de la partie supérieure du lingot	62
Tableau V - 04	Caractéristiques de la dureté du zirconium à température ambiante	63
Tableau V - 05	Résultats de mesure de la dureté du lingot de zirconium élaboré	63

Liste des figures

Figure	Intitulé	Page
Figure I - 01	Flowsheet de la production de l'éponge de zirconium	6
Figure II - 01	Schéma de principe d'un four de refusion à l'arc sous vide	12
Figure II – 02	Vue d'ensemble du procédé VAR	13
Figure II – 03	Les différentes interactions dans le procédé VAR	14
Figure II – 04	Schéma d'un arc électrique. Répartition des tensions dans l'arc	17
Figure III - 01	Représentation du four à arc avec l'option «électrode consommable»	22
Figure III – 02	Photo du lingot N°2	25
Figure III – 03	photo du lingot N°4	26
Figure III - 04	Variation de la vitesse de fusion en fonction de la longueur d'arc	26
Figure III - 05	Variation de la vitesse de fusion en fonction de l'intensité de courant	27

Figure IV – 01	Histogramme de l’analyse granulométrique de l’éponge	30
Figure IV- 02	Représentation schématique de la matrice poinçon	32
Figure IV - 03	Photo de la presse utilisée	33
Figure IV - 04	Photo de l’éponge de zirconium	34
Figure IV - 05	Compact en éponge de zirconium	36
Figure IV – 06	Schéma synoptique du dispositif de soudage radial	38
Figure IV - 07	Photo de l’équipement de soudage radial des compacts	38
Figure IV – 08	Cordon de soudage radial de deux compacts	39
Figure IV – 09	Photo du dispositif de soudage longitudinal de l’électrode dans une boîte à gants.	40
Figure IV – 10	Cordon de soudage longitudinal de deux compacts	41
Figure IV - 11	Photo de l’électrode entière	42
Figure IV - 12	Représentation schématique de l’électrode entière	43
Figure IV - 13	Pièce intermédiaire à partir du compactage de copeaux	46
Figure IV - 14	Pièce intermédiaire en utilisant une capsule creuse en inox	47
Figure IV - 15	Pièce intermédiaire en zircaloy-4	49
Figure IV – 16	Photo du lingot de zirconium élaboré	50
Figure IV – 17	Vue de dessus du lingot	53
Figure IV – 18	Vue extérieure du lingot	53
Figure V – 01	Représentation schématique du lingot de zirconium élaboré	56
Figure V - 02	Macrographie du lingot de zirconium élaboré	58
Figure V - 03	Micrographie de la structure brute de coulée du lingot de zirconium	59
Figure V - 04	Découpage des échantillons pour analyse par fluorescence X	60

S O M M A I R E

	page
Première partie : Etude bibliographique	
Introduction générale	1
Chapitre I : Le zirconium ; propriétés et métallurgie extractive	3
I.1. Introduction	3
I.2. Minerais de zirconium	3
I.3. Propriété du zirconium	3
1. Propriétés physiques	3
2. Propriétés chimiques – tenue à la corrosion	4
3. Propriétés mécaniques	4
I.4. Métallurgie extractive du zirconium	4
1. Préparation des tétrachlorures	4
2. Séparation Zirconium-Hafnium	5
a) <i>Cristallisation fractionnée</i>	5
b) <i>Extraction par solvant organique</i>	5
c) <i>Distillation extractive des chlorures</i>	5
3. Réduction par le procédé Kroll	7
4. Purification par distillation du pseudo-alliage	7
I.5. Principales classes d'alliages de zirconium et leur application	8
1. Généralités	8
2. Alliages zircaloy	8
a) Zircaloy 2	8
b) Zircaloy 4	9
3. Alliages de zirconium contenant 2.5 % Nb	9
Chapitre II : Procédés industriels de fusion du zirconium et ses alliages	10
II.1. Introduction	10
II.2. Fusion par induction	10
II.3. Fusion par l'arc	11
II.3.1. L'arc électrique	11
1. Définition	11
2. Description du phénomène d'arc	11
3. Répartition des tensions dans l'arc	12
4. Répartition des températures dans l'arc	12
II.3.2. Fusion à électrode permanente	13
II.3.3. Fusion à électrode consommable	14
a) Les principaux aspects du procédé VAR	15
b) transfert de chaleur durant le procédé VAR	16
c) mécanismes de transport de matière durant le procédé VAR	16
II.4. Fusion par bombardement électronique	17
II.6. Conclusion	18

Deuxième partie : Méthodes et études expérimentales

Chapitre III : Description et fonctionnement du four à arc à électrode consommable	19
III.1. Description du four de fusion	19
1. Principales parties du four	19
2. Caractéristiques techniques du four	21
III.2. Description de l'opération de fusion de l'électrode	23
III.3. Optimisation des paramètres opératoires du four à arc	24
1. Description des expériences	24
2. Paramètres opératoires	24
3. Déroulement des essais	25
4. Résultats et discussion	26
a) variation de la vitesse de fusion en fonction de la longueur d'arc	26
b) variation de la vitesse de fusion en fonction de l'intensité de fusion	27
5. Conclusion	28
Chapitre IV : Elaboration d'un lingot de zirconium	29
IV.1. Caractérisation de l'éponge de zirconium	29
1. Analyse chimique (Fluorescence X)	29
2. Analyse granulométrique	29
3. Détermination de la densité de l'éponge de zirconium	30
a) Par la technique du pycnomètre à hélium	30
b) Par la technique d'Archimède	30
IV.2. Fabrication de l'électrode	31
IV.2.1. Fabrication des compacts en l'éponge de zirconium	31
1. Conception et réalisation d'une matrice poinçon	31
2. Compactage de l'éponge	33
a) Décapage chimique de l'éponge	33
b) Lubrification de l'éponge	33
IV.2.2. Assemblage par soudage des compacts	35
1. Soudage radial des comprimés	36
2. Soudage longitudinal de l'électrode	39
3. Mode d'assemblage entre la tête d'électrode et l'électrode	41
IV.3. Fusion de l'électrode dans le four à arc sous vide	43
IV.3.1. Choix des paramètres de fusion	43
IV.3.2. Conduite des essais de fusion	44
a) Essai N°1	44
b) Essai N°2	46
c) Essai N°3	47
d) Essai N°4	51
Conclusion	53

Chapitre V : Caractérisation du lingot de zirconium	54
V.1. Introduction	54
V.2. Description du lingot élaboré	55
V.3. Analyse et observation métallographique	56
a) Observation macrographique	57
b) Observation micrographique	58
V.4. Analyse par fluorescences X	59
V.5. Analyse au microscope électronique à balayage (EDX)	60
V.6. Mesure de dureté	62
CONCLUSIONS - PERSPECTIVES	63
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	65

INTRODUCTION GENERALE

Le zirconium a été découvert en 1789 par le chimiste allemand Klaproth.

En 1824, Berzelius isola le métal en réduisant du fluorure double de zirconium et de potassium par du sodium. La poudre métallique obtenue était si impure que les propriétés réelles du zirconium restèrent ignorées. [1]

En 1925, Van Arkel et de Böer, appliquant une méthode générale déjà utilisée pour l'obtention du bore, du silicium et du tungstène, préparaient pour la première fois le métal à un degré de pureté suffisant pour que ses propriétés véritables se dégagent, et notamment sa ductilité et sa remarquable résistance aux agents chimiques. [1]

En 1937, W. J. Kroll réduisit du tétrachlorure de titane $TiCl_4$ par le magnésium sous atmosphère d'argon et à pression atmosphérique. Ce même procédé, appelé communément « *procédé Kroll* », sera développé à partir de 1945 par le Bureau of Mines d'Albany et permit la production du zirconium à l'échelle industrielle [2]. Le métal obtenu se présente sous forme « d'éponge » de faible densité, qui doit obligatoirement être refondu en lingots compacts pour transformation.

Le développement industriel du zirconium remonte seulement au lendemain de la seconde guerre mondiale qui coïncide avec l'essor prodigieux de la technologie de pointe comme l'aéronautique, l'énergie nucléaire et le génie chimique. En raison de sa très faible section efficace d'absorption de neutrons, le zirconium est le matériau nucléaire par excellence [3]. Il est employé principalement comme matériau de gainage des combustibles nucléaires dans les réacteurs à eau pressurisée (PWR), à eau bouillante (BWR) ou à eau lourde (CANDU).

Le procédé VAR (Vacuum arc remelting = refusion à l'arc sous vide) constitue l'étape finale du cycle d'élaboration de lingots d'alliages de zirconium. L'éponge de zirconium obtenue par le procédé Kroll, les éléments d'alliages et les chutes recyclables en zircaloy sont compactés et soudés pour constituer une électrode à la nuance désirée. Celle-ci est alors fondue dans un four à arc sous vide pour former un lingot. Pour améliorer la qualité métallurgique du produit, il est indispensable de faire une deuxième fusion dans laquelle l'électrode consommable est constituée par le lingot produit lors d'une première fusion. Une troisième fusion est parfois réalisée pour certains emplois particuliers. [4]

Le présent mémoire traite de la métallurgie de zirconium en général et plus exactement de la refusion d'une électrode, fabriquée en éponge de zirconium dans le four à arc sous vide en vue d'élaborer un lingot de zirconium. Ce travail rentre dans le cadre du projet de l'élaboration des alliages de zirconium (zircalloys), utilisés comme matériaux de structure et de gainage dans les réacteurs nucléaires.

L'objectif de notre travail est de concevoir, réaliser et mettre au point les différentes étapes technologiques, conduisant à l'élaboration d'un lingot de zirconium. Ces étapes nous ont permis d'identifier et de solutionner les différents problèmes, tels que le compactage de l'éponge, le soudage des compacts, la fabrication de l'électrode et sa fusion dans le four à arc sous vide.

Le présent mémoire est composé de trois grandes parties :

1. ***Etude bibliographique*** : cette partie passe en revue les propriétés du zirconium et sa métallurgie extractive ainsi que les procédés de fusion du zirconium, tout en développant d'une manière explicite le procédé VAR.
2. ***Fabrication de l'électrode consommable*** : cette deuxième partie est la plus importante, elle consiste à effectuer un compactage de l'éponge de zirconium pour la fabrication des compacts, puis à leur assemblage par soudage.
3. ***Elaboration d'un lingot de zirconium*** : l'électrode fabriquée précédemment est fusionnée dans un four à arc sous vide pour obtenir un lingot de zirconium qui sera contrôlé et caractérisé. Il faut signaler que, dans le but de comprendre le fonctionnement du four et l'effet des différents paramètres opératoires sur la qualité du lingot élaboré, nous avons effectué une série d'expérimentations de fusion, en utilisant des électrodes en acier inoxydable 18/8.

La qualité du lingot élaboré est contrôlée en effectuant les analyses suivantes : mesure de dureté (contrôle du degré de contamination par les gaz), analyses chimiques (fluorescence X, EDX), examen métallographiques de la macrostructure et de la microstructure.

CHAPITRE I

LE ZIRCONIM, PROPRIETES ET METALLURGIE EXTRACTIVE

1. Introduction

Le zirconium est un élément relativement abondant dans la croûte terrestre, il occupe le onzième rang dans la liste des métaux par abondance décroissante.

2. Minerais de zirconium

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

Constituant normal des granits où il est très dilué, le zircon se concentre avec le rutile et l'ilménite (minerai de titane) dans les sables provenant de la décomposition de ces roches. Les principaux gisements se localisent en Australie et en Afrique du sud. [1]

Tous les minerais de zirconium contiennent une certaine quantité de hafnium qui, exprimé en HfO_2 , peut varier de 1 à 2 %, teneur courante, jusqu'à 15 %. Pour les usages nucléaires du zirconium, le hafnium est considéré comme impureté nuisible du fait de sa grande section efficace de capture de neutrons. Cette impureté trouva des applications intéressantes et donna naissance à toute une métallurgie conçue pour produire du hafnium aussi pur que possible. Le hafnium est un excellent matériau pour la fabrication de barres de contrôle à cause de sa propriété d'absorption de neutrons, sa résistance à la corrosion dans l'eau chaude et ses propriétés mécaniques. [5]

3. Propriétés du zirconium

3.1. Propriétés physiques

Le zirconium fait partie de la seconde série de transition. Il possède deux variétés allotropiques : l'une α stable jusqu'à 862 °C est de symétrie hexagonale pseudo compact ($a_0 = 3.2321 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.1474 \text{ \AA}$ et $c_0/a_0 = 1.593$ à 25 °C), l'autre β stable aux hautes températures est cubique centrée ($a_0 = 3.61 \text{ \AA}$ à 867 °C). Le tableau I. résume les principales propriétés physiques du zirconium. [6]

Numéro atomique	40
Abondance dans la croûte terrestre (g/t)	220
Section efficace d'absorption de neutrons (barn)	0.185
Nombre d'isotopes	5
structure cristalline à température ambiante	hcp (α)
Température de la transformation allotropique T_t (°C)	865
Structure cristalline au dessus de T_t	bcc (β)
Densité à 20 °C ($g.cm^{-3}$)	6.50
Température de fusion (°C)	1850
Coefficient de dilatation à 25 °C ($10^{-6}. ^\circ C^{-1}$)	5.8
Chaleur spécifique à 25 °C ($J.kg^{-1}. ^\circ C^{-1}$)	276
Conductivité thermique à 25 °C ($W.m^{-1}. ^\circ C^{-1}$)	21.1
Diffusivité thermique ($10^2.cm^2.s^{-1}$)	11.8
Résistivité électrique à 25 °C ($\mu\Omega.cm$)	44

Enthalpie de formation en Kcal/mole	
Des oxydes	-261.5
Des chlorures	-230
Des nitrures	-82
Des carbonates	-44

Tableau I - 01. – Propriétés physiques du zirconium [6]

3.2. Propriétés chimiques – tenue à la corrosion

Les alliages de zirconium résistent bien dans l'eau et la vapeur d'eau dans les conditions opératoires des réacteurs nucléaires aux environ de 300 °C [6]. Le zirconium présente également une excellente résistance à la corrosion dans de très nombreux autres milieux très agressifs (acide chlorhydrique à haute température), grâce à la formation d'un film d'oxyde.

3.3. Propriétés mécaniques

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

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

Tableau II – 02 : Propriétés mécaniques du zirconium à température ambiante [8]

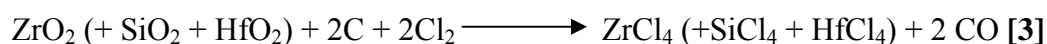
4. Métallurgie extractive du zirconium

4.1. Préparation des tétrachlorures :

La première étape du traitement du minerai du zirconium consiste à l'élimination de la silice (SiO_2) sous forme d'oxyde de silicium (SiO) par carburation du zircon (ZrSiO_4). L'opération s'effectue dans un four à arc vertical, avec creuset et électrode en graphite. Le carbure de zirconium (ZrC) produit contient 88 % de zirconium avec seulement 2 % de silicium.

Dans la seconde étape, une chloruration du carbure de zirconium est nécessaire pour purifier ce dernier des composés les plus volatils en particulier, le chlorure de silicium (SiCl_4), de titane (TiCl_4) et d'aluminium (AlCl_3).

Il est possible de réaliser la chloruration directe du zircon par le chlore en présence de carbone suivant la réaction suivante :



Ce procédé prend place dans un four tubulaire à lit fluidisé en présence du carbone et à une température de 1200°C, où le chlore est utilisé comme gaz de fluidisation, voir figure I – 01.

Pour les applications nucléaires du zirconium, il est nécessaire de séparer le hafnium, opération très difficile à cause de la grande similitude de leurs propriétés chimiques.

4.2. Séparation zirconium – hafnium

Afin d'obtenir du zirconium de pureté nucléaire ayant une section efficace d'absorption de neutrons suffisamment faible, la teneur en Hf doit être réduite de 2.5 % à 50 ppm, soit un facteur d'extraction supérieur à 500 fois.

La séparation des chlorures par distillation à pression atmosphérique n'est pas pratiquée à l'échelle industrielle, puisque les températures de sublimation sont très proches (319 °C pour HfCl_4 et 331 °C pour ZrCl_4). Trois procédés industriels sont utilisés actuellement :

a) Cristallisation fractionnée : en Russie, le hafnium est séparé du zirconium par cristallisation fractionnelle de l'hexafluorozirconate de potassium (K_2ZrF_6) et de l'hexafluorohafnate de potassium (K_2HfF_6) obtenus préalablement par attaque du zircon avec un mélange de KF et de SiF_4 à 400 ÷ 800 °C. Cet ancien procédé exige de très grandes installations, et le zirconium de qualité nucléaire avec une teneur en hafnium de moins de 300 ppm est obtenu avec difficultés.

b) Extraction par solvant organique : le tétrachlorure mixte de Zr et Hf mis en solution chlorhydrique sous forme de ZrOCl_2 et HfOCl_2 est traité par extraction liquide-liquide par méthylisobuthylcétone MIBC en présence de thiocyanate d'ammoniaque NH_4SCN (branche gauche figure I – 01) : le hafnium passe dans la phase organique, tandis que le zirconium reste dans la phase aqueuse. L'opération se fait dans de colonnes de 25 m de hauteur dans lesquelles les deux liquides circulent à contre-courant. Le zirconium de la solution aqueuse est traité par l'acide sulfurique puis précipité par l'ammoniaque, filtré sous forme d'hydroxyde et calciné à l'état d'oxyde pur ZrO_2 . Il faut ensuite à nouveau carbochlorer en lit fluidisé cette zircone pure pour obtenir le tétrachlorure pur anhydre ZrCl_4 . Enfin comme ZrCl_4 solide à température ambiante se sublime sans fondre à 331 °C, on pratique une dernière purification par sublimation qui laisse un résidu à base d'oxychlorures, de zircone et d'impuretés comme C, B, Si, Al, etc. De même, le composé $\text{HfO}(\text{SCN})_2$ est traité par l'acide sulfurique et l'ammoniaque puis précipité et calciné à l'état d'oxyde pur HfO_2 , la hafnone. Cet oxyde est à nouveau carbochloré en lit fluidisé pour obtenir le tétrachlorure pur anhydre HfCl_4 .

En utilisant du méthyle isobutyle cétone en présence de thiocyanate comme solvant organique sélectif, qui permet au hafnium d'être pris dans la phase organique, en laissant le zirconium dans la phase aqueuse. Le composé du hafnium ($\text{HfO}(\text{SCN})_2$) est traité avec l'acide sulfurique et l'ammoniac.

c) Distillation extractive des chlorures : Depuis 1981, la compagnie européenne du zirconium (CEZUS) utilise un nouveau procédé de séparation continu, basé sur l'extraction par distillation des chlorures (ZrCl_4 et HfCl_4) dans un bain liquide de $\text{KCl} - \text{AlCl}_3$ à pression atmosphérique et à une température de 350 °C (branche droite figure I – 01). Ce procédé d'extraction requiert une tour de 50 mètres de hauteur, néanmoins il offre de nombreux avantages :

- Possibilité d'automatisation de l'opération,
- Augmentation des rendements,
- Réduction de consommation des réactifs chimiques,
- Absence de pollution.

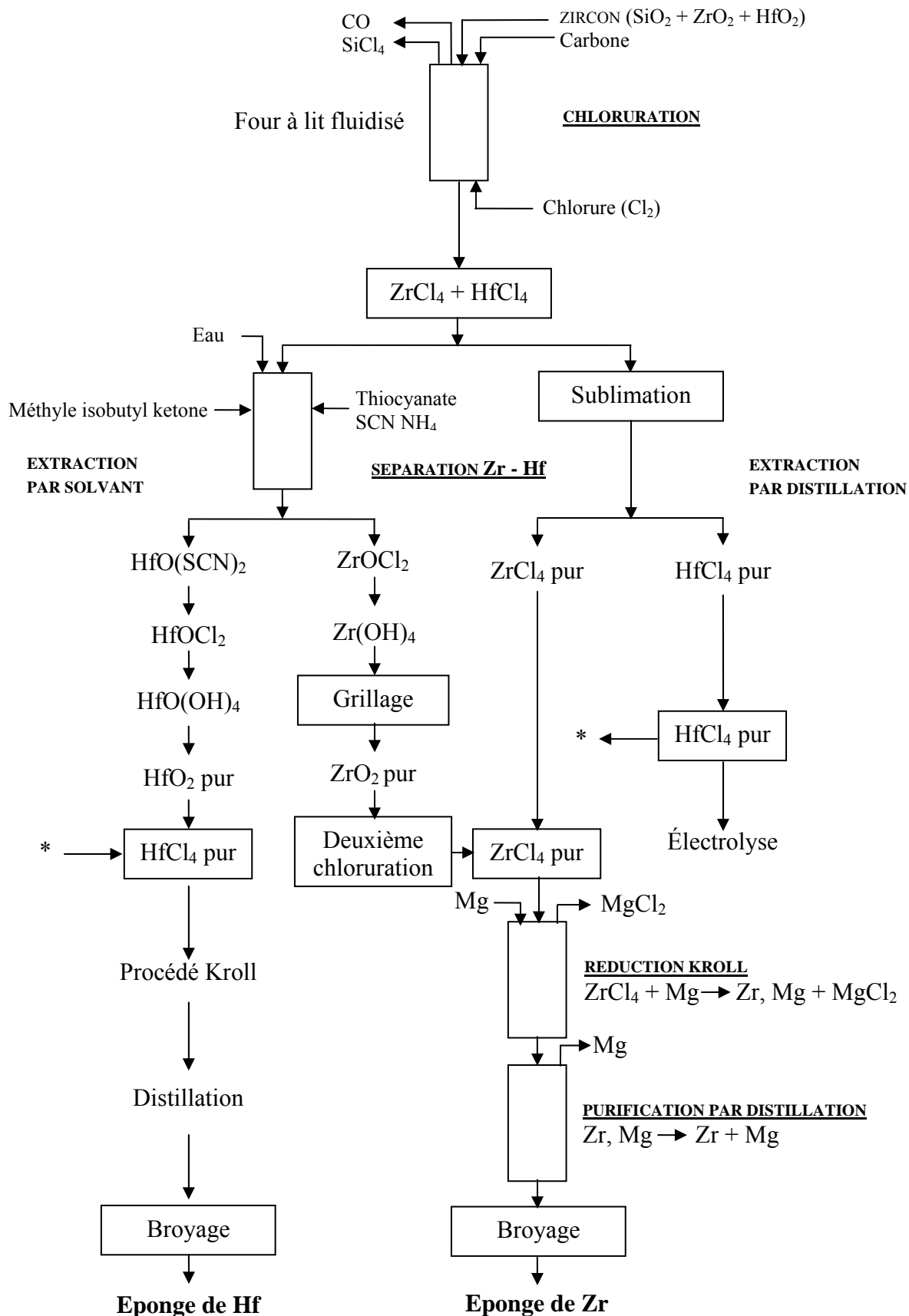


Figure I - 01 : Flow sheet de la production de l'éponge de zirconium [3, 8]

4.3. Réduction du $ZrCl_4$ par le procédé Kroll

Seuls les éléments Al, Mg, Be, Ca et, peut-être le carbone à très haute température, doivent être considérés comme réducteurs possibles du ZrO_2 ; tous les autres éléments sont à écarter.

Le tétrachlorure de zirconium est réduit par le magnésium de haute pureté, en utilisant un procédé ingénieux développé par Kroll pour le titane et ensuite pour le zirconium. Le procédé Kroll peut être décrit comme un processus de vaporisation suivi d'un phénomène de transport combiné avec une réaction chimique. Il semblerait que le tétrachlorure de zirconium réagit instantanément avec le magnésium gazeux. [4]

La réaction fortement exothermique est contrôlée par la vitesse de sublimation du $HfCl_4$.



En raison de la réactivité du zirconium, sa réduction est effectuée en absence totale de l'air et de la vapeur d'eau, avec une légère surpression d'argon.

Le réacteur Kroll typique pour le zirconium est constitué d'un récipient fermé en acier réfractaire dont lequel tous les réactifs ($ZrCl_4$, Mg) sont chargés initialement. Le réacteur est placé dans un four à deux zones de chauffe :

- Une zone inférieure où l'on commence par fondre le magnésium,
- Une zone supérieure permettant de sublimer progressivement $ZrCl_4$ situé dans un panier annulaire.

Des limites sont imposées par les températures suivantes :

- Le Magnésium passe de l'état solide à l'état liquide à 650 °C et devient gazeux à 1105 °C,
- Le chlorure de magnésium ($MgCl_2$) se liquéfie à 714 °C et se vaporise à 1418 °C,
- Le tétrachlorure de zirconium ($ZrCl_4$) se sublime à 331 °C.

Le $ZrCl_4$ vapeur descend, réagit à la surface du magnésium liquide et les globules de zirconium formées descendent au fond du réacteur en entraînant le magnésium avec un peu de $MgCl_2$. Ce mélange Zr - Mg est appelé *pseudo-alliage* du fait de la quasi non miscibilité de ces deux métaux.

4.4. Purification par distillation du pseudo-alliage

La séparation incomplète des phases du *pseudo-alliage* Zr-Mg impose une étape de purification longue et coûteuse. Cette opération est réalisée par distillation du *pseudo-alliage* sous vide secondaire dans un four à cloche à 1000 °C. Le magnésium migre vers la surface par capillarité et s'élimine par sublimation ou évaporation suivant la température (réactions endothermiques). Il est récupéré sur le condenseur est recyclé. Le départ du magnésium laisse des pores dans le bloc de zirconium, d'où le nom d'éponge donné à ce produit (densité d'environ 2,5 contre 6,5 pour le métal).

Les gâteaux d'éponge de zirconium distillé sont découpés et broyés en morceaux de la dimension d'une noisette. Ils sont alors soigneusement mélangés et échantillonnés pour le contrôle avant d'être mis en fût sous argon.

5. Principales classes d'alliages de zirconium et leur application

5.1. Généralités :

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

L'hydrogène : au delà de 10 à 15 ppm, entraîne une fragilité (résilience avec concentration de contraintes) qui est très dangereuse. Un traitement de trempe (après chauffage au dessus de 325 °C) peut annihiler la fragilité, mais celle-ci réapparaît après revenu et précipitation de l'hydrure. [10]

L'oxygène : il augmente la dureté et la résistance mécanique mais sans profit pour le fluage (dès 400 °C). Il est admis jusqu'à 0.05-0.10 %. [11]

L'azote : comme l'oxygène, il augmente la dureté et la résistance mécanique mais il réduit la tenue au chocs et la tenue à l'eau à température élevée. Il est admis jusqu'à 40 ppm ; mais l'addition de Sn + Fe le combat efficacement.

Le carbone : change peu les propriétés mécaniques, mais abaisse fortement la tenue à l'eau et à la vapeur à température élevée, à l'attaque par les acides, ainsi que la résistance aux gaz à température élevée.

L'étain : il combat les effets néfastes de l'azote surtout en présence du fer.

5.2. Alliages zircaloy :

Ce sont essentiellement les alliages Zr-Sn avec additions conjointes de Fe, Ni et Cr. On a vu précédemment l'influence favorable de l'étain avec Fe + Ni + Cr, sur les propriétés mécaniques (à la température ordinaire et à chaud) ainsi que sur la tenue à la corrosion (à l'eau à température élevée), même en présence d'azote. Plusieurs nuances sont fabriquées : Zircaloy 1 : 2.5 % Sn ; Zircaloy 2 : 1.5 % Sn ; Zircaloy 3 : 0.25 % Sn ; Zircaloy 4 : 1.5 % Sn.

a) Zircaloy 2 : c'est surtout cet alliage qui est utilisé industriellement, pour le gainage des cartouches combustibles à l'uranium métallique ou à l'état d'oxyde, refroidies par l'eau.

Composition : [1]

– Additions volontaires :

Sn : 1.20 à 1.70 %	} Avec Fe + Ni + Cr compris entre 0.18 et 0.38 %
Fe : 0.07 à 0.20 %	
Cr : 0.05 à 0.15 %	
Ni : 0.03 à 0.08 %	
Zr éponge : le reste	

– Impuretés : elles doivent être au plus égales à :

Al : 75 ppm	H : 25 ppm	Na : 20 ppm
B : 0.5 ppm	Hf : 200 ppm	Pb : 130 ppm
C : 270 ppm	Mg : 20 ppm	Si : 120 ppm
Cd : 0.5 ppm	Mn : 50 ppm	Ti : 50 ppm
Co : 20 ppm	Mo : 50 ppm	V : 50 ppm
Cu : 50 ppm	N : 60 ppm	W : 50 ppm

b) Zircaloy 4 : Sa composition est voisine de celle de zircaloy 2, mais ne comporte pas d'addition de Nickel. Cet élément, en effet favorise l'absorption de l'hydrogène produit par l'attaque à chaud :

- Soit dans l'eau ;
- Soit dans les fluides de refroidissement à 450-500 °C.

On sait que l'absorption d'hydrogène entraîne la fragilité, qui s'étend par diffusion à toute la section. La suppression du nickel, dans la formule du zircaloy 4, évite ce défaut dont les risques de gravité croissent avec les durées de service.

5.3. Alliage de zirconium contenant 2.5 % Nb : Il est principalement utilisé pour la fabrication des tubes de force des réacteurs nucléaires CANDU modérés par l'eau lourde. Cet alliage est plus résistant que les zircalloys à hautes températures, mais leur fabrication est très délicate.

CHAPITRE II

LES PROCÉDES INDUSTRIELS DE FUSION DU ZIRCONIUM ET DE SES ALLIAGES

1. Introduction

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

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

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

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

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

2. Fusion par induction en creuset de graphite

En 1947, Kroll réalisa la fusion en creuset de graphite chauffé par un résistor en graphite également, et permit l'obtention des premiers lingots de dimensions industrielles.

Le chauffage par induction a remplacé rapidement le résistor ; la charge (crystal bar ou éponge) est introduite à l'avance dans le creuset, dégazé préalablement à 2000 °C. La charge est dégazée progressivement : l'éponge, du fait de sa teneur en Mg et $MgCl_2$, dégage des quantités de gaz considérables, et ces impuretés doivent être condensées, car elles sont elles-mêmes volatiles.

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

3. Fusion par l'arc

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

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

3.1. L'arc électrique

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

3.1.1. Définition

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

Si les électrodes étaient dans une enceinte sous vide, on parle d'*arc dans le vide* fonctionnant dans la vapeur métallique issue des électrodes. Ce type d'arc est amorcé par contact, et après l'explosion du pont fondu, il se forme un plasma de vapeurs métalliques alimenté par la vaporisation continue des électrodes (essentiellement la cathode). [12]

3.1.2. Description du phénomène d'arc

L'observation d'un arc à travers un filtre oculaire convenable permet de distinguer trois domaines (voir figure II – 04 (a))

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

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

La cathode est le siège d’une *émission électronique* dont l’importance est en relation directe avec l’intensité du courant. Les électrons heurtent des molécules de gaz et, si leur énergie est suffisante, il y a formation d’ions, molécules porteuses de charges. La plupart des gaz forment des ions positifs, par perte d’un électron ; ces ions retournent vers la cathode et la bombarde. Simultanément, deux électrons se dirigent vers l’anode. Par contre certains gaz tel que l’oxygène, peuvent capter un électron et former un ion négatif qui migre vers l’anode. Ainsi, dans de nombreux types d’arc, il y a trois déplacements de particules :

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

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

3.1.3. Répartition des tensions dans l’arc

On peut distinguer trois zones (voir figure II – 04 (b))

- *Zone de transition cathodique* : elle est généralement de l’ordre de 10^{-5} cm dans laquelle apparaît une chute de tension très brusque. Cette zone est le siège d’un dégagement calorifique intense ;
- *Colonne d’arc ou de plasma* : on observe une variation linéaire de la tension, comme dans un conducteur métallique. La chute de tension dans cette zone dépend directement de la longueur d’arc. cette zone peut être considérée comme électriquement neutre. C’est un milieu à haute température, localement en équilibre thermique et siège d’une évolution permanente, qu’on appelle *plasma* ;
- *Zone de transition anodique* : elle est généralement de l’ordre de 10^{-2} cm dans laquelle apparaît également une chute de tension très brusque. Il y a un dégagement calorifique intense.

3.1.4. Répartition des températures dans l’arc électrique

Les températures observées dépendent beaucoup du milieu environnant. Pour des arcs électriques usuels en milieu libre, la température de la tache cathodique est de l’ordre de 2400 °C. L’anode recevant le bombardement électronique est souvent à une température plus élevée que la cathode. La température de la tache anodique est de l’ordre 3200 °C et celle de la colonne d’arc d’environ 5200 °C.

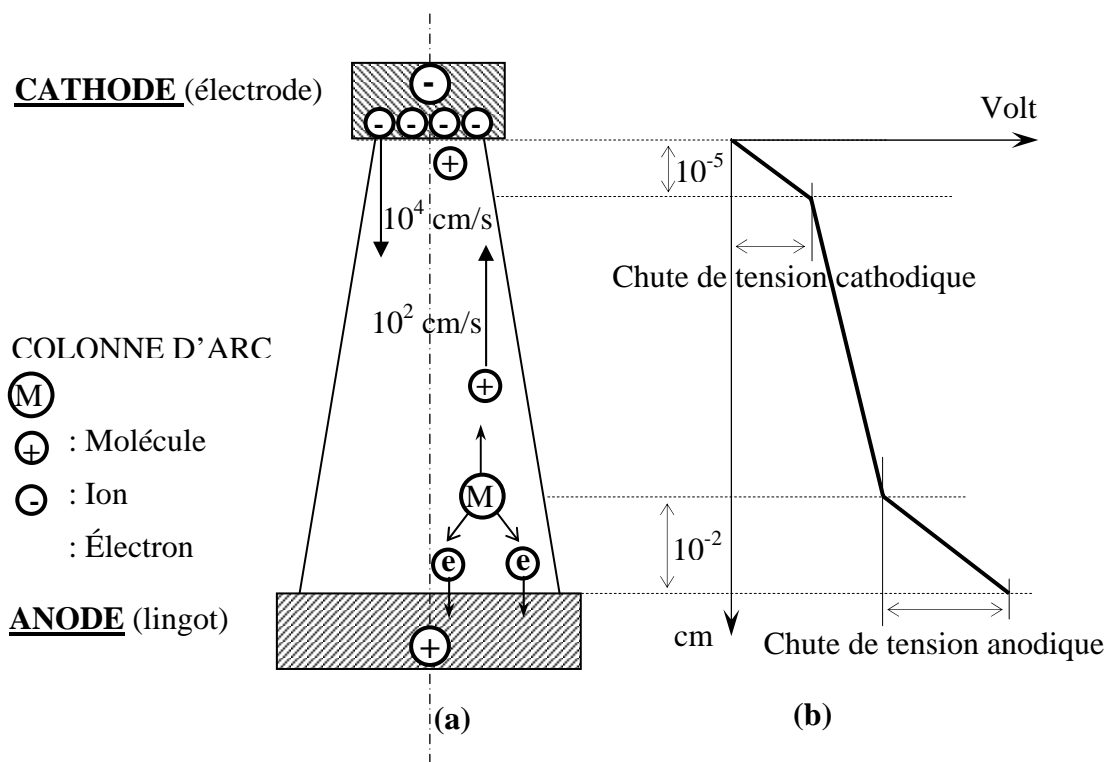


Figure II – 04 :
Schéma d'un arc électrique (a). Répartition des tensions dans l'arc (b) [12]

3.2. Four à électrode non consommable :

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

Les risques de contamination du métal sont évités :

- Par l'emploi d'une atmosphère inerte (vide ou balayage par un courant d'hélium ou d'argon, qui élimine les gaz dégagés à la fusion, et maintien en outre la stabilité de l'arc) ;
- Par l'emploi d'électrode refroidie, en matériau infusible (tungstène) et non attaqué par les produits dégagés également pendant la fusion ($MgCl_2$ et Mg de l'éponge sont à ce point de vue redoutables, et font préférer la version électrode consommable, alors que le « crystal bar » admet bien l'électrode en tungstène) ;
- Par l'emploi d'un creuset en cuivre refroidi par circulation d'eau, préféré au graphite ou au réfractaires (donnant des surfaces plus saines mais avec des contaminations, du fait de leur porosité).

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

3.3. Four à électrode consommable :

Le procédé est exploité en routine pour le molybdène ; il est applicable au titane et au zirconium [1]. Ce procédé a pour vertu, d'une part de purifier le métal par élimination des inclusions et composés non métalliques et d'autre part, de conférer au lingot une structure compacte et homogène par une progression régulière de la solidification du pied vers la tête. [13]

C'est en 1952 qu'un appareillage fut développé (U.S. Bureau of mines, Oregon), utilisant des électrodes préalablement fabriquées à partir de fragments comprimés en briquettes, enfermées dans une enveloppe de fer, forgées et laminées en barres carrées. Ultérieurement, les électrodes ont été préparées par compression directe à froid de fragments d'éponge (pression : 30 à 75 kg/mm²), et les comprimés, introduits dans l'enceinte du four, étaient soudés à l'arc les uns aux autres pour constituer l'électrode continue. Celle-ci est fondue à la partie inférieure, sous un vide poussé, par un arc entretenu entre elle et le bain liquide pour former un lingot secondaire (voir figure II - 01).

De nombreux chercheurs ont consacré leurs travaux à la simulation numérique et à l'optimisation des paramètres du procédé VAR. [14 - 24]

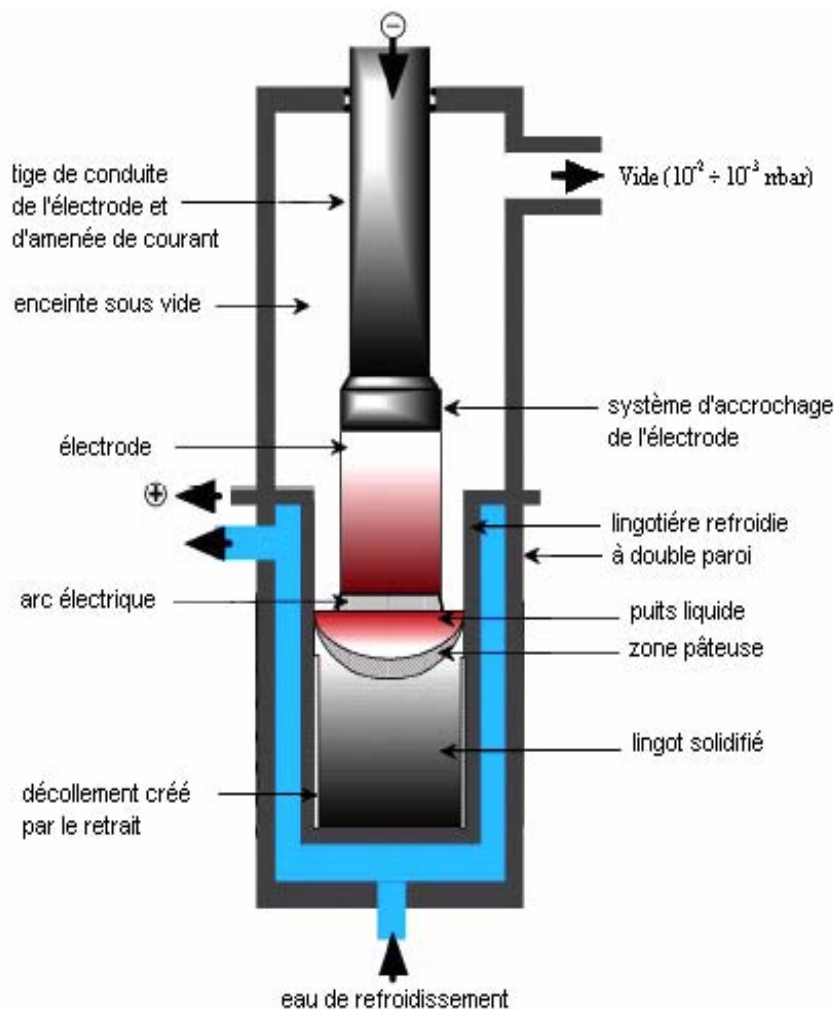


Figure II - 01: Représentation schématique du procédé de refusion à l'arc sous vide [17]

Il a été trouvé utile d'ajouter volontairement une certaine quantité de magnésium (0.02 à 0.04 %) à la charge pour faciliter le passage de l'arc : la teneur finale en magnésium du lingot est inférieure à 0.005 %. La consommation en énergie n'atteint pas 1000 kWh/tonne.

Très fréquemment, la billette obtenue doit être refondue une deuxième fois pour :

- Eliminer les défauts de surface importants résultants du bouillonnement et des éclaboussures, par violents dégagements gazeux à la première fusion de l'éponge ;
- Eliminer les cavités internes (rétention des gaz) ;
- Homogénéiser la composition, pour les alliages.

3.2.1. Les Aspects importants du procédé VAR

Les principaux aspects du procédé VAR qui contrôle la qualité du lingot sont montrés sur la figure II - 02 :

Le courant électrique (J) génère un champ magnétique (B) à l'intérieure du creuset, qui à son tour, interagit avec le courant pour produire la force : $F = J \times B$. Celle-ci tend à produire un flux descendant dans la région centrale, représenté en flèche bleue sur la figure II - 02.

Au même temps, les forces de poussée dues à la variation de la densité de l'alliage en fonction de la température tendent à produire un flux descendant aux abords de la zone de fusion (voir la flèche rouge sur la figure II - 02). Le flux dominants a un effet significatif sur la forme de la zone de fusion, qui à son tour détermine la qualité du lingot.

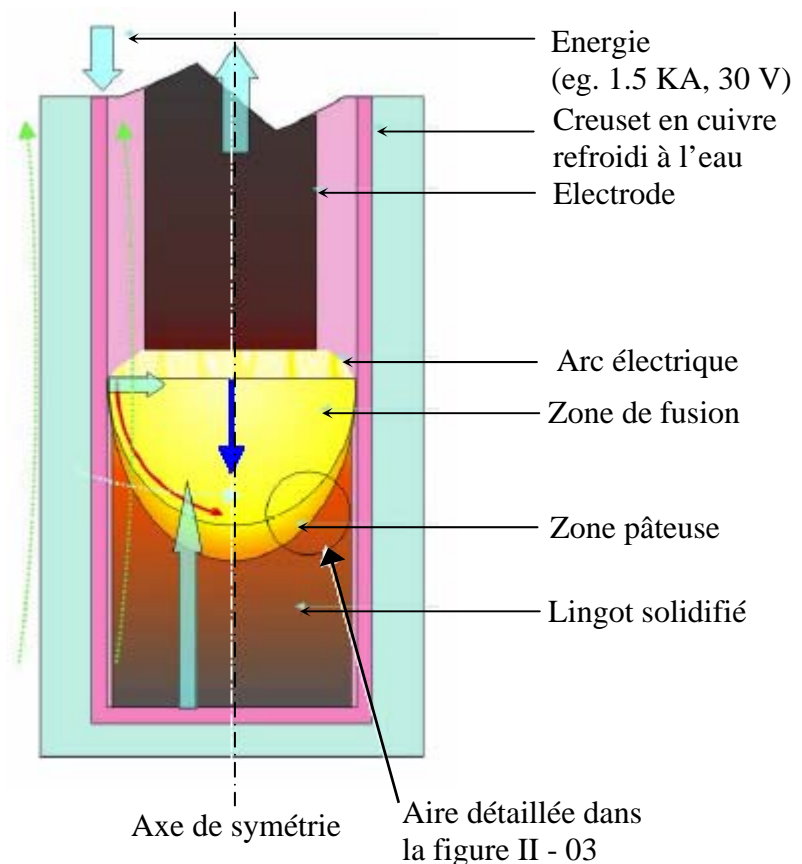


Figure II – 02 : Les principaux aspects du procédé VAR [22]

3.2.2. Echange de chaleur durant le procédé VAR

Il y a une interaction complexe entre les différents flux thermiques existant et la solidification du lingot. Les différents flux sont engendrés par le transfert thermique et l'écoulement du courant électrique. (Voir figure II - 03)

Presque la moitié de l'énergie électrique est transportée par conduction dans le lingot, et convection turbulente dans le puits liquide et la zone pâteuse. La perte d'énergie par rayonnement d'arc aux parois du creuset représente 20 % (1/5 de l'énergie totale) et le reste de l'énergie est transférée aux surfaces libres de la zone de fusion ou directement au parois des lingotières. [23]

Les vapeurs produites par l'arc électrique sont responsables de presque tous les transferts thermiques et l'écoulement du courant.

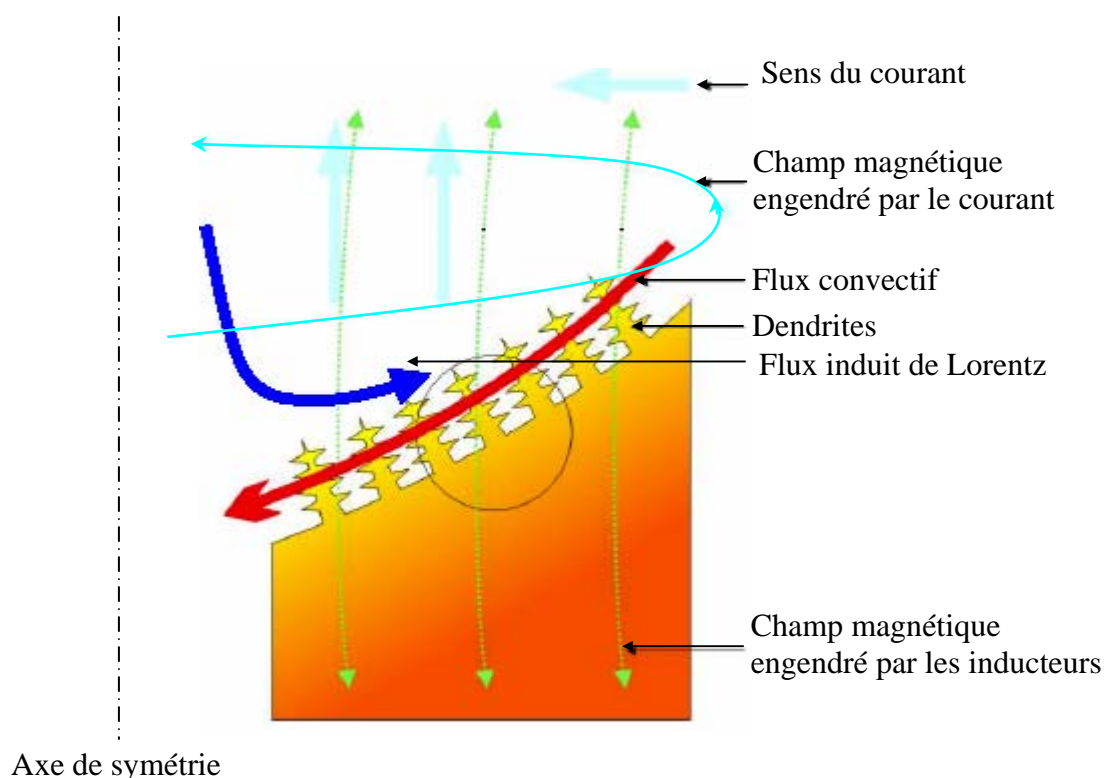


Figure II – 03 : Les différentes interactions dans le procédé VAR [22]

3.2.3. Mécanismes de transport de matière

Les mécanismes de transfert des gouttes de métal liquide de l'électrode vers le lingot dépendent principalement de la longueur d'arc. Sur la base des enregistrements en vidéo rapide, une équipe de chercheurs a mis en évidence trois modes de transfert de métal de l'électrode vers le lingot : [27]

1. Le transfert s'effectue majoritairement à partir de gouttes de métal liquide, alimentées par un film liquide recouvrant la base de l'électrode. Une goutte (dont le diamètre est de l'ordre de 1 cm) représente une masse de métal de l'ordre d'une dizaine de grammes.
2. Le deuxième mode de transfert, beaucoup moins important en terme de volume de métal, correspond à la formation d'une pluie de fines gouttelettes de métal (de diamètre inférieur à 0.1 cm), d'une masse égale à quelques milligrammes, éjectées au niveau du film

liquide de la cathode sous l'effet de l'activité des spots cathodiques. Ces projections sont émises dans toutes les directions, à une vitesse de l'ordre du mètre par seconde.

3. Le troisième mode est la volatilisation du métal à partir des surfaces liquides de l'électrode et du lingot, qui contribue à la formation du plasma d'arc.

4. Fusion par bombardement électronique

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

a) Avantages du four à bombardement électronique :

– La fusion est réalisée sous un vide élevé (inférieur à 10^{-4} mmHg) ce qui permet d'obtenir une bonne stabilité de l'opération de fusion et d'éviter la contamination du bain liquide par les gaz (oxygène, azote et hydrogène),

– L'énergie utilisée est totalement concentrée sur la surface du matériau et cela grâce aux lentilles magnétiques (bobines) qui permettent la focalisation du faisceau électronique.

– La vitesse de fusion du matériau est contrôlée. Cela permet de maintenir le bain à l'état liquide, le temps nécessaire à un dégazage complet.

– Le métal liquide est coulé, comme dans le four à arc, dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau et cela évite toute contamination du lingot.

b) Inconvénients de la technique de fusion à bombardement électronique :

– Elle s'applique uniquement à des métaux qui ont la tension de vapeur au point de fusion très faible et que la plupart des impuretés sont plus volatiles que le métal de base.

– Pendant la fusion des alliages, on constate une variation de la composition chimique. Cette variation est due à l'évaporation des éléments d'addition dont la tension de vapeur à la température de fusion du métal de base est plus élevée.

– Malgré les énormes puissances de pompage, on ne peut maintenir le vide requis inférieur à 10^{-4} mmHg. Il se produit alors des phénomènes d'amorçage d'arc entre la cathode et l'anode, empêchant le bon fonctionnement du canon à électron et par suite la fusion.

5. Conclusion

– La technique de fusion à l’arc avec électrode non consommable s’accommode moins bien que la version avec électrode consommable. Pour la fabrication des alliages, des difficultés particulières surgissent, car il est difficile d’éviter des différences de composition locales dans le lingot ; il est souvent nécessaire d’opérer une double fusion, mais ce procédé ne convient pas.

– Le four à bombardement électronique est un équipement de lourd investissement et sa maintenance est difficile. Il est utilisé beaucoup surtout pour la purification et la fusion de métaux de haut point de fusion tel que le niobium, le molybdène, le tantale et le tungstène. Appliqué à l’élaboration du zircaloy, il provoque l’évaporation du chrome, ce qui engendre des variations de composition chimique.

– La technique de fusion à l’arc sous vide à électrode consommable semble être la méthode de choix pour la production de lingots à haute propriété mécanique en améliorant leur homogénéité chimique ainsi que leur structure métallurgique et en diminuant leur teneur en impuretés. Le procédé VAR est la technique la moins complexe et la plus économique pour l’élaboration de lingots de zircaloy de pureté nucléaire.

CHAPITRE III

DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DU FOUR A ARC A ELECTRODE CONSOMMABLE

III.1. Description du four de fusion

L'équipement de fusion utilisé est un four de laboratoire à arc sous vide LK 6 de marque Leybold, disponible au niveau du CRND.

Le four de fusion à arc sous vide LK 6 possède deux options de fusion :

1. *Technique d'électrode consommable* qui permet de refondre une barre comme électrode consommable.
2. *Technique d'électrode fixe* grâce à l'installation LK 6/45 qui sert à la fusion des échantillons métalliques sous vide ou gaz inerte (jusqu'à une pression de 1 bar), sous forme de boutons, de lingots ou d'anneaux. Cette technique consiste en un amorçage et un maintien de l'arc électrique entre un doigt de tungstène refroidi et l'échantillon métallique dans un creuset également refroidi à l'eau.

1. Principales parties du four

1. Enceinte de fusion

L'enceinte de fusion comporte une double paroi refroidie à l'eau. L'observation visuelle directe de l'opération de fusion est rendue possible par une tubulure d'observation avec hublot. Celui-ci est doté de deux vitres en verre. La première vitre, la plus épaisse, supporte la charge mécanique (pression atmosphérique contre vide poussé). La deuxième vitre, plus mince, sert de protection contre les projections pour la première vitre.

L'enceinte de fusion présente les brides de raccordement suivantes :

- Bride de fond complète pour creuset,
- Bride de voûte pour palier de pression et tige d'électrode avec entraînement,
- Tubulure à vide.

La partie supérieure de l'enceinte de fusion est dotée d'un stratifié à base de tissu destiné à l'isolation électrique. L'électrode se trouve sur le pôle négatif (-) de la source de courant continu, tandis que le pôle positif (+) est relié à la lingotière.

2. Creuset

Différents diamètres d'électrodes exigent des creusets adéquats. On dispose de trois creusets de diamètres différents (50 mm, 60mm et 70 mm). Leur hauteur est de 250 mm. Le fond du creuset est fermé par un bouchon en cuivre permettant le dégagement du lingot après la solidification et le refroidissement total.

Il est vissé sur une plaque de fond dans laquelle circule de l'eau. L'unité de creuset est fixée, tout en pouvant pivoter, au bâti du four. Un vérin pneumatique monté dans le bras pivotant presse l'unité du creuset contre la bride de fond de l'enceinte de fusion. Deux attaches servent à fixer le creuset à l'enceinte.

3. Tige d'électrode

Une tête d'électrode spéciale, fabriquée avec un alliage de même nature que l'électrode, est soudée à une extrémité de l'électrode. Elle peut être utilisée à plusieurs reprises après séparation de la partie restante de l'électrode et traitement mécanique. Cette pièce est ensuite vissée dans la tige d'électrode.

La tige d'électrode est vissée sur la bride de voûte de l'enceinte, tout en étant isolée électriquement. Elle est refroidie à l'eau et dotée d'un mouvement vertical (montée et descente) assuré par un servomoteur à courant continu avec engrenage de levage à broche. Ce moteur peut être commandé soit manuellement, soit automatiquement.

4. Système d'avance de la tige d'électrode

La tige d'électrode peut être remontée ou descendue à l'aide d'un servomoteur à courant continu avec engrenage de levage à broche. Ce moteur peut être commandé soit manuellement, soit automatiquement.

Durant la fusion, la vitesse d'avance est automatiquement réglée par la régulation de tension. La grandeur de réglage de la régulation de tension est la tension de l'arc électrique, tension qui est prélevée sur l'électrode et le creuset et transformée, dans un ampli-séparateur, en un signal de 0 à 10 V. La tension de l'arc électrique est une valeur définissant la longueur de l'arc électrique.

Le réglage de tension est utilisé pour le réglage de l'avance. Ce type de réglage permet de comparer la tension d'arc électrique filtrée (valeur effective) avec la valeur de la tension de consigne. Le signal de sortie en résultant est utilisé pour déterminer la vitesse d'avance.

- Valeur effective > Valeur de consigne \Rightarrow accélère l'avance de l'électrode.
- Valeur effective = Valeur de consigne \Rightarrow avance de l'électrode constante.
- Valeur effective < Valeur de consigne \Rightarrow réduit l'avance de l'électrode.

5. Système de vide – gaz inerte

Les composants du système de vide – gaz inerte sont les suivants :

- Une pompe à vide bi-étagée à palette,
- Une vanne manuelle pour la remise à l'air,
- Un robinet d'isolement actionné manuellement,
- Une soupape de sûreté (2 bars),
- Une vanne électro-pneumatique pour l'admission d'argon,
- Un manomètre de précision avec tube Bourdon et dispositif de contact réglable.

6. Système d'eau de refroidissement

Doivent être alimentés en eau de refroidissement :

- La tige d'électrode (potentiel négatif)
- Le creuset (potentiel positif)
- L'enceinte (potentiel du creuset)

7. Alimentation en courant de fusion

L'alimentation en courant de fusion se compose d'un redresseur refroidi à l'air et commandé par transducteur, sans remplissage de liquide.

Pour l'amorçage de l'arc électrique, l'alimentation en courant de fusion est dotée d'un appareil d'amorçage séparé à haute fréquence. La plage de réglage de courant de fusion est comprise entre 0.5 et 2 kA avec une tension de fusion comprise entre 22 V à 40 V.

8. Unité de contrôle

Pour le fonctionnement du four de fusion, il existe sur le côté, un pupitre de contrôle comportant les éléments de commande suivants :

- Interrupteur principal,
- Commutateurs et affichages pour :
 - Pompe à vide MARCHE/ARRET (disjoncteur-protecteur),
 - Potentiomètre pour réglage continu du courant de fusion,
 - Affichage courant d'arc électrique 0 – 2 kA,
 - Affichage tension d'arc électrique 0 – 100 V,
 - Vanne de gaz inerte OUVERTURE/FERMETURE.
 - Affichage vide (plage 1000 – 10⁻³ mbars),
 - Les boutons de commande pour montée et descente de la tige d'électrode.
 - Un interrupteur à pédale pour courant de fusion MARCHE/ARRET se trouve directement sous l'enceinte de fusion.

2. Caractéristiques techniques du four :

- Diamètre d'électrode : Maxi. 40 mm
- Longueur d'électrode : Maxi. 700 mm
- Fente entre lingotière et électrode : Mini. 15 mm
Optimum 18 mm
- Hauteur de l'installation : Env. 3000 mm
- Tensions raccordées : Four et commande : 220 V, 2 KVA
Redresseur : 3 × 380 V, 125 KVA
Eau de refroidissement : 3 × 400 V, 45 KVA
- Air comprimé : Pression mini : 5 bars
Pression maxi : 7 bars
Débit : 5 l/min.
- Eau de refroidissement : Débit : 60 l/min.
Pression : 3.5 bars
Température : 35 °C



Figure III - 01 : Représentation du four à arc avec l'option « électrode consommable »

III.2. Description de l'opération de fusion de l'électrode

a) Préparation de la fusion

- Remettre le four à l'air,
- Choisir une lingotière adéquate avec un déflecteur d'eau correspondant, mettre en place et visser sur le pot de refroidissement. Le diamètre et la hauteur de la lingotière doivent être adaptés à la longueur et au diamètre de l'électrode à fondre (pour que l'arc ne jaillit pas en direction de la paroi de la lingotière, la distance entre l'électrode et la lingotière ne doit en aucun cas être inférieure à 15 mm).
- Visser l'électrode et la tête d'électrode sur la tige d'électrode (vérifier l'état de surface et la propreté de la tête d'électrode).
- Amener l'électrode à la position maximale de la course de tige.
- Il faut s'assurer que l'électrode est centrée dans le creuset pour diminuer la probabilité de former des arcs parasites entre l'électrode et les parois du creuset. Ces arcs parasites peuvent trouser la lingotière en cuivre et causer de graves accidents. Pour cela, il faut mesurer les différentes distances entre l'électrode et les parois du creuset.
- Placer sur le fond du creuset, une plaque d'environ 10 mm d'épaisseur et d'un diamètre légèrement supérieur à l'électrode. Sur cette plaque, placer quelques copeaux de tournage pour l'amorçage de l'arc électrique (la plaque d'amorçage et les copeaux doivent être de la même matière que l'électrode).
- Faire basculer le pot de refroidissement et la lingotière sous l'enceinte et les relever à l'aide du vérin pneumatique.
- Fermer les attaches.

b) Opération du vide

- Fermer la vanne de remise à l'air.
- Ouvrir la vanne de vide et mettre en marche la pompe à vide.
- Vider l'installation jusqu'à la pression finale désirée.

c) Opération de fusion

- Régler les paramètres de fusion calculés auparavant (courant de fusion, tension et vitesse de fusion).
- A l'aide du commutateur « descente électrode » abaisser l'électrode jusqu'à ce qu'elle repose sur le fond du creuset.
- Vérifier tous les contrôleurs d'eau.
- Enclencher la fusion en pressant le bouton « MARCHE »

Dès que le courant de fusion est enclenché, le contact des copeaux avec l'électrode engendre un court circuit. La coupure du court circuit tire l'électrode vers le haut et amorce l'arc électrique. Une fois que l'arc électrique est maintenu, corriger les valeurs de consigne suivant le programme de fusion spécifié.

III.3. Optimisation des paramètres opératoires du four à arc

L'objectif principal de cette partie est de maîtriser les techniques opératoires pour l'élaboration de métaux par le procédé VAR (refusion à l'arc sous vide), en vue d'optimiser les paramètres de fusion du four à arc.

Ainsi, nous avons opté pour des fusions de barres en acier inoxydable 18-8 et de diamètre 20 mm. Le choix du matériau est identique à celui de la tête d'électrode d'une part, et il nous permet d'économiser la matière première (éponge de zirconium) d'une autre part. Il est clair que ce présent travail est simplifié, du moment qu'il nous épargne toutes les difficultés de l'opération de compactage et du soudage de matériau sous forme d'éponge et les complications engendrées par la nuance des matériaux de la tête d'électrode et de l'électrode elle-même.

Les principaux paramètres retenus ne concernent que ceux relatifs au four à arc.

III.3.1. Description des expériences

Une barre en acier inoxydable 18-8 de diamètre 20 mm et d'une longueur avoisinant 250 mm est utilisée comme électrode consommable. Celle-ci est assemblée par soudage TIG à l'extrémité de la tête d'électrode fabriquée, elle aussi en acier inoxydable. La tête d'électrode est ensuite visée dans la tige d'électrode. La fusion est réalisée dans une lingotière en cuivre de diamètre 60 mm et de hauteur 250 mm refroidie à l'eau.

Après avoir réalisé un vide primaire (10^{-2} mbar), on fixe les paramètres opératoires et enfin on exécute la fusion.

III.3.2. Paramètres opératoires

a) **Intensité de fusion (I , kA)** : le four est alimenté en courant continu par un générateur. L'intensité de courant varie suivant la taille de l'électrode et du creuset et la nature du métal à refondre.

b) **Tension de fusion (U , V)** : c'est la différence de potentiel entre l'électrode et le creuset. Elle est maintenue constante pour la totalité des essais réalisés ($U = 30$ Volt).

c) **Longueur d'arc (L_a , cm)** : c'est la distance inter-électrodes (électrode primaire et électrode secondaire, lingot). La longueur de l'arc électrique est fixée par le réglage de la tension de l'arc électrique. Celle-ci est réglée avec le bouton « réglage de vitesse » se trouvant sur l'unité de contrôle.

Les résultats présentés sur le tableau III – 01 portent sur un ensemble de cinq essais, tous réalisés avec une électrode en acier inoxydable 18-8 de diamètre 20 mm. Il représente les variations de la vitesse de fusion en fonction des deux paramètres : longueur d'arc et intensité de fusion. La longueur d'arc et l'intensité de courant sont prises alternativement constantes afin de séparer l'influence des deux paramètres, Alors que la tension est maintenue constante.

Temps de fusion (t_f) : c'est la durée de l'opération de fusion, elle est mesurée en seconde à l'aide d'un chronomètre.

Longueur de l'électrode fusionnée (L_f) : la différence de la longueur de l'électrode avant et après l'opération de fusion permet de déterminer la longueur de l'électrode fusionnée.

Masse de l'électrode fusionnée (m_f) : elle est égale à la masse du lingot élaboré, et elle est calculée par :

$$m_f = \pi \cdot r^2 \cdot L_f \times d_{\text{inox}} ; \text{ On prends } d_{\text{inox}} = 7.65 \text{ g/cm}^3.$$

Vitesse de fusion (V_f) : elle est définie comme étant la masse de métal qui, par unité de temps passe de l'électrode primaire au bain liquide. Elle est exprimée par sa valeur moyenne en divisant la masse de l'électrode fusionnée par la durée de l'opération de fusion ; $V_f = m_f / t_f$

	Essai N°1	Essai N°2	Essai N°3	Essai N°4	Essai N°5
I (A)	1000	1000	1000	700	1300
U (V)	30	30	30	30	30
L_a (cm)	2	5	8	5	5
t_f (s)	50	160	240	480	80
L_f (cm)	26.5	25.5	28.0	25.4	28.4
m_f (g)	636.88	612.85	672.93	610.44	682.54
V_f (g/s)	12.74	3.83	2.80	1.27	8.53

Tableau – III.01 : synthèse des résultats des essais de fusion effectués

III.3.3. Déroulement des essais

Essai N°1 : après l'opération de fusion, la couleur de la pointe de l'électrode est rouge et celle du lingot est blanche qui tend légèrement vers le jaune. Nous avons observé des éjections de matière sur les parois du creuset ainsi que sur la pointe de l'électrode. Des éclaboussures sont collées à l'électrode de taille dépassant le millimètre.

Essai N°2 : après l'opération de fusion, la couleur de la pointe de l'électrode est bleue et celle du lingot est blanche qui tend considérablement vers le jaune. On remarque que les éjections ne sont pas importantes par rapport au premier essai. (Voir la figure III – 02).



Figure III – 02 : photo du lingot N°2

Essai N°3 : après l'opération de fusion, la couleur de la pointe de l'électrode est rouge et celle du lingot est blanche qui tend légèrement vers le jaune (comme le premier essai).

Essai N°4 : sur l'afficheur de la tension d'arc, on remarque que la tension oscille entre 5 et 25 Volts, au début de la fusion ; alors qu'à la fin de la fusion, on observe des pics de tension qui peuvent atteindre 70 Volts. Cependant, le courant varie entre 500 et 900 Ampères. A travers le hublot, on voit que l'électrode est rouge jusqu'à sa limite supérieure, cela est une indication sur la température le long de l'électrode.

Le lingot ne peut pas être qualifié. Ainsi, les copeaux mis pour amorcer l'arc n'ont pas fusionné (Voir la photo du lingot de la figure III – 03). Ceci peut être expliqué par le fait que l'intensité de courant n'était pas suffisante pour assurer l'extension du bain liquide jusqu'aux parois du creuset.



Figure III – 03 : photo du lingot N°4

Essai N°5 : le lingot est de couleur bleu à la surface supérieure, il présente un bon aspect et il est compact (exempt de pores superficiels, visibles à l'œil nu).

III.3.4. Résultats et Discussion

a) variation de la vitesse de fusion en fonction de la longueur d'arc :

La courbe ci-dessous est construite à partir des essais N°1, N°2 et N°3. Et cela en maintenant l'intensité de fusion constante ($I = 1000 \text{ A}$) et en faisant varier la longueur d'arc.

La figure III – 04 représente les variations de la vitesse de fusion en fonction de la longueur d'arc. Pour construire ce graphique, nous avons utilisé des valeurs obtenues pour des essais conduits avec une même intensité de courant de fusion ($I_f = 1000 \text{ A}$).

Nous constatons que la vitesse de fusion diminue rapidement lorsque l'on augmente la longueur d'arc, et elle augmente notablement lorsque la longueur d'arc diminue. Ceci s'explique par la différence des mécanismes de transfert du métal liquide dans le cas d'un arc court et d'un arc long. Par conséquent, le mécanisme de transfert de métal au lingot dépend principalement de la longueur d'arc.

Dans le cas d'arcs courts, les gouttes de métal en cours de croissance viennent très souvent toucher la surface anodique, ce qui conduit à la formation d'un pont métallique reliant le bas de l'électrode au sommet du lingot. Ce pont cause un court circuit transitoire qui provoque l'extinction complète de l'arc pendant un bref instant. Le transfert de la goutte de métal se produit et la rupture du pont conduit au réamorçage de l'arc.

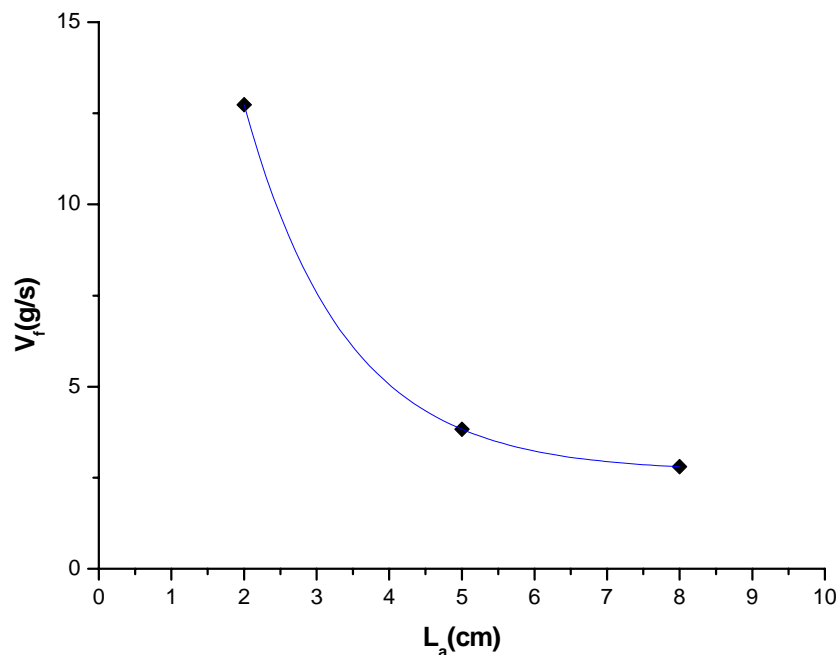


Figure III - 04 : variation de la vitesse de fusion en fonction de la longueur d'arc

Les mesures portées sur ce graphe concernent des essais réalisés avec la même intensité de courant de fusion, $I_f = 1000$ A

P.Chapelle & al. [20], ont étudié le comportement de l'arc électrique et a tracé la courbe représentant les variations de la fréquence d'apparition des courts-circuits en fonction de la longueur d'arc. Il a constaté que la fréquence d'apparition des courts-circuits augmente lorsque la longueur d'arc diminue. La première cause d'une telle augmentation de fréquence est l'augmentation de la vitesse de fusion.

Dans le cas d'arcs longs, la probabilité qu'un court circuit se produit pendant un transfert diminue, fait qui cause une diminution de la vitesse de fusion. Le détachement des gouttes s'effectue naturellement avant tout établissement d'un pont métallique entre l'électrode et le lingot. Le mécanisme de transfert correspond à une érosion progressive, totale ou partielle, de la goutte de métal.

b) variation de la vitesse de fusion en fonction de l'intensité de fusion :

La courbe ci-dessous est construite à partir des essais N°2, N°4 et N°5. Et cela en maintenant la longueur d'arc constante ($L_a = 5$ cm) et en faisant varier l'intensité de fusion.

La figure III - 05 montre les variations de la vitesse de fusion en fonction de l'intensité de courant. Pour construire ce graphique, nous avons utilisé des valeurs obtenues pour des essais réalisés avec une même longueur d'arc ($L_a = 5$ cm). On constate que la vitesse de fusion augmente lorsque l'intensité de courant augmente.

Pour un diamètre d'électrode donné et une longueur d'arc fixée, il existe une intensité de courant (I_{min}) au-dessous de laquelle l'arc ne peut plus être maintenu, par insuffisance d'émission électronique au niveau de la cathode. Ainsi, la fusion ne peut plus avoir lieu.

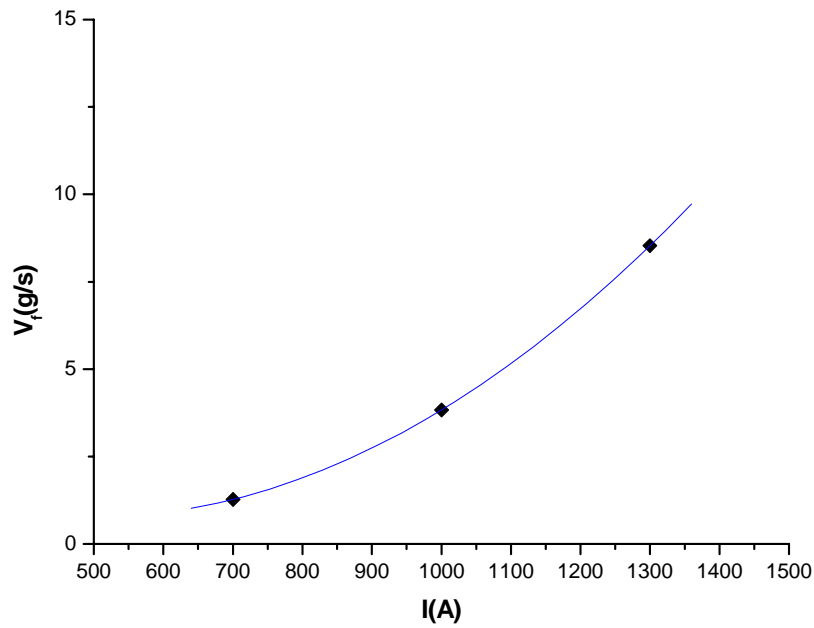


Figure III - 05 : variation de la vitesse de fusion en fonction de l'intensité de courant

Les mesures portées sur ce graphe concernent des essais réalisés avec la même longueur d'arc, $L_a = 5$ cm

Conclusions

1. La vitesse de fusion diminue rapidement lorsque l'on augmente la longueur d'arc, et augmente notablement lorsque la longueur d'arc diminue.
2. Pour une longueur d'arc donnée, il existe une intensité du courant limite au dessous de laquelle l'arc ne peut plus être maintenu et s'éteint.
3. La vitesse de fusion augmente uniformément avec l'augmentation de l'intensité de courant.

CHAPITRE IV

ELABORATION D'UN LINGOT DE ZIRCONIUM PAR LA METHODE DE REFUSION A L'ARC SOUS VIDE

Introduction

Dans le présent chapitre, nous présenterons toutes les étapes d'élaboration du lingot de zirconium à partir de l'éponge de zirconium. Nous commencerons par la caractérisation physico-chimique et l'analyse granulométrique de la matière première (éponge de zirconium), l'opération de compactage, l'opération de soudage radial et longitudinal, puis on termine par l'opération de fusion de l'électrode dans le four à arc sous vide. Il est à noter que nous avons consacré un temps considérable pour la mise en œuvre d'un mode d'assemblage adéquat entre la tête d'électrode (en acier inoxydable) et l'électrode (en éponge de zirconium).

IV.1. Caractérisation de l'éponge de zirconium

1. Analyse chimique (fluorescence X)

L'analyse semi-quantitative des éléments majeurs par fluorescence X de l'éponge de zirconium a donné les résultats suivants :

Constituants	C	Mg	Cl	Ti	Zr	Ag
Teneur (%)	0.0072	0.12	0.45	0.48	96.00	0.37

Tableau IV – 01 : Résultats de l'analyse chimique de l'éponge de zirconium

A partir des résultats des analyses par fluorescence X de l'éponge de zirconium, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'éponge de zirconium contient un taux élevé de titane,
- La présence des éléments (Cl et Mg) dans l'éponge de zirconium s'explique par le fait qu'il sont utilisés dans le cycle d'extraction du zirconium (chloruration et procédé Kroll).
- Le taux du Hf est inférieur à 10 ppm. A cause de l'utilisation nucléaire de l'éponge de l'éponge de zirconium, le taux de Hf ne doit dépasser 100 ppm et cela pour maintenir sa section efficace d'absorption de neutrons acceptable.

2. Analyse granulométrique

Après l'échantillonnage par quartage manuel d'une quantité de l'éponge de zirconium (666.6 gr), nous avons réalisé la classification granulométrique par tamisage en utilisant les tamis disponibles.

Classe Granulométrique (mm)	Masse (g)	Grains retenus par le tamis (%)	P _i / P _{total} (%)	Passé cumulé (%)	Refus cumulé (%)
+20	276.1	41.41	41.41	58.59	41.41
+10 -20	143.3	36.69	21.49	37.09	62.91
+8 -10	69.4	17.77	10.41	26.68	73.32
+6.3 -8	49.0	12.54	7.35	19.33	80.67
+4.75 -6.3	44.1	11.29	6.61	12.72	87.28
+4 -4.75	23.2	5.94	3.48	9.24	90.76
+3.35 -4	20.9	5.35	3.13	6.10	93.90
+2.80 -3.35	17.4	4.45	2.61	3.49	96.51
+2 -2.80	19.4	4.97	2.91	0.58	99.42
-2	3.9	1.00	0.58	0.00	100.00

Tableau IV – 02: Résultats de l'analyse granulométrique de l'éponge

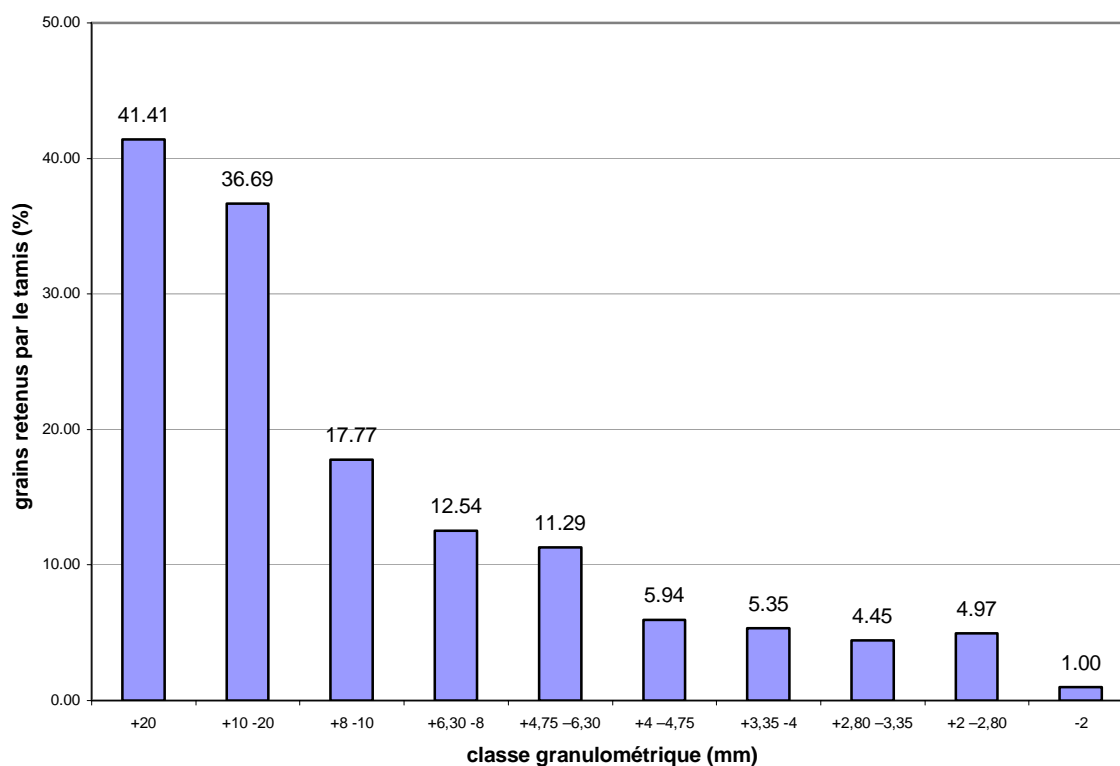


Figure IV – 01 : Histogramme de l'analyse granulométrique de l'éponge

Au cours de notre étude, nous avons écarté la classe granulométrique (+20), à cause de la dimension de la matrice que nous avons utilisé qui possède un diamètre de 20 mm. Les raisons du choix des dimensions de la matrice seront expliquées ultérieurement.

3. Détermination de la densité de l'éponge de zirconium

a) Par la technique du pycnomètre à hélium : le pycnomètre à hélium constitue le moyen le plus efficace pour mesurer avec précision le volume absolu des échantillons solides. Un gaz sous pression est injecté dans une chambre de volume variable et dans la cellule porte échantillon. Ce gaz (hélium) est comprimé de telle sorte à pénétrer tous les pores et remplir toutes les cavités ; la différence de pression liée au changement de volume dans la cellule détermine le volume absolu de l'échantillon et donc sa densité réelle.

La densité réelle de l'éponge de zirconium mesurée par la méthode du pycnomètre à hélium a donné le résultat suivant : $d_r = 6.26 \text{ g/cm}^3$.

b) Par la technique d'Archimède : le principe de la méthode est basé sur la relation d'Archimède. Tout corps solide plongé dans un liquide en équilibre subit de la part de celui-ci une force dirigée vers le haut et égale au poids du liquide déplacé. Le xylène possède comme principale propriété la capacité de pénétrer la porosité ouverte existante dans l'échantillon. La densité apparente de l'échantillon est déterminée par l'équation suivante :

$$d_{App} = \frac{m_{\text{dans l'air}}}{m_{\text{dans le xylène}} - m_{\text{dans l'eau}}} \times \rho_{\text{eau}}^T$$

Où : d_{app} : densité apparente de l'échantillon,

$m_{\text{dans l'air}}$: masse de l'échantillon dans l'air,

$m_{\text{dans le xylène}}$: masse de l'échantillon dans le xylène,

$m_{\text{dans l'eau}}$: masse de l'échantillon dans l'eau,

ρ_{eau}^T : densité de l'eau à la température de travail.

La température de travail est $T = 17 \text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_{\text{eau}}^{T=17^\circ} = 0.9998$

	m dans l'air (g)	m dans le xylène (g)	m dans l'eau (g)	Densité apparente (g/cm ³)
Echantillon N°1	13.2342	13.6290	11.0800	5.1908
Echantillon N°2	6.8304	7.2415	5.5960	4.1501
Echantillon N°3	5.5079	5.6060	4.6284	5.6329

Tableau IV – 03 : résultats de mesure de la densité de l'éponge de zirconium par la technique d'Archimède

Conclusion

La densité réelle de l'éponge de zirconium est $d_r = 6.26 \text{ g/cm}^3$, tandis que la densité apparente moyenne est $d_{app} = 4.99 \text{ g/cm}^3$.

IV.2. Fabrication de l'électrode

Le cycle de fabrication de l'électrode en éponge de zirconium comprend deux opérations principales : la fabrication des compacts en éponge de zirconium et leur assemblage par soudage à arc sous atmosphère d'argon.

IV.2.1. Fabrication des compacts

Des compacts sont fabriqués par compactage de l'éponge du zirconium. Pour se faire, nous avons utilisé une presse hydraulique et manuelle qui peut atteindre des charges de l'ordre de 15 à 16 tonnes. (voir figure IV – 02).

IV.2.1.1. Conception et réalisation d'une matrice poinçon

Pour effectuer le compactage de l'éponge de zirconium, nous avons conçu une matrice poinçon dont les caractéristiques sont représentées sur la figure ci-dessous :

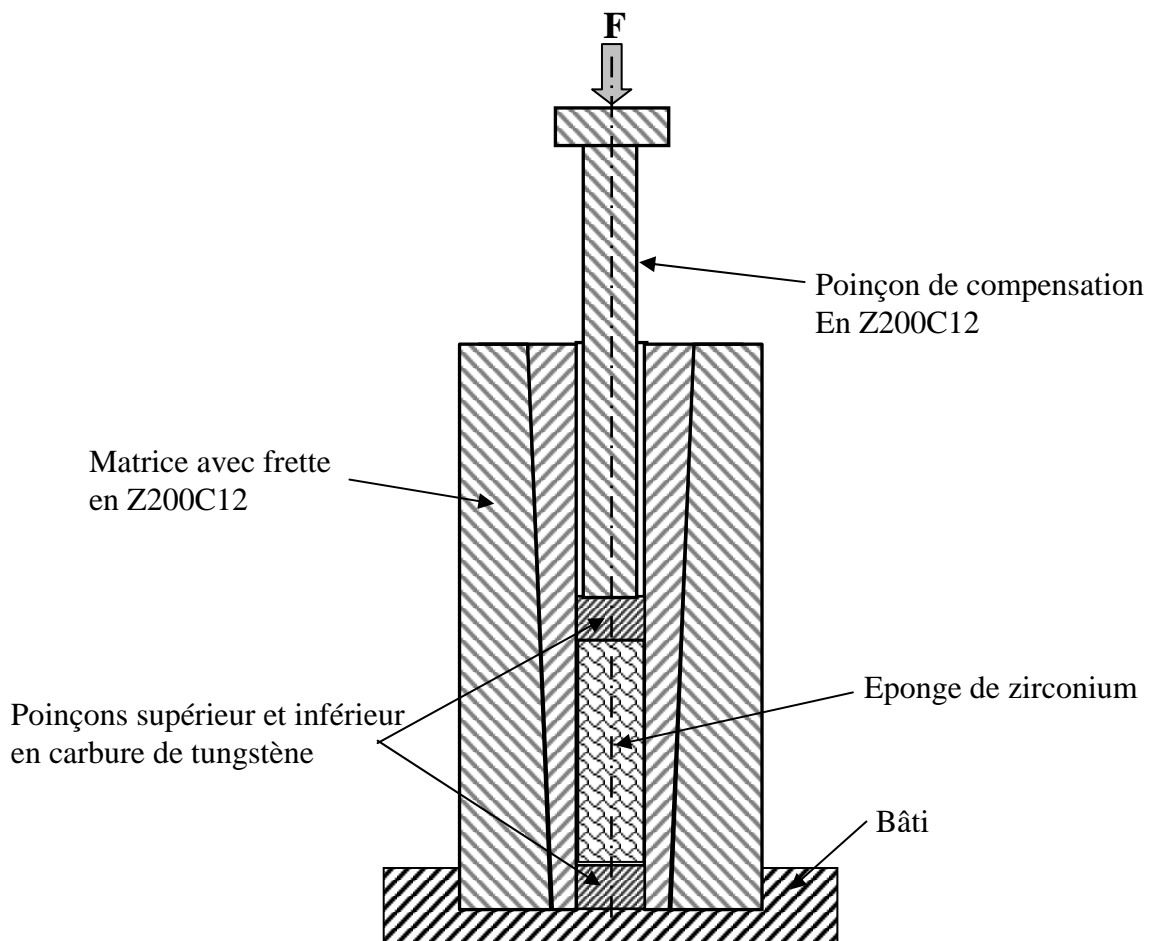


Figure IV – 02 : représentation schématique de la matrice poinçon « échelle 1/2 »

La matrice est constituée d'une frette conique fabriquée avec un acier fortement allié de nuance Z200C12 (acier à outils) et de dureté 62 HRC. Les deux poinçons (supérieur et inférieur) sont fabriqués en carbure de tungstène. L'ensemble est réalisé à l'usine publique de SERIANA (Batna) selon un cahier de charge complet.

Le poinçon de compensation est fabriqué avec l'acier Z200C12 et a subi le traitement thermique suivant en vue d'améliorer ses propriétés mécaniques, en l'occurrence sa limite élastique et sa résistance aux chocs :

- Chauffage à 950 °C pendant 30 minutes puis trempe dans l'eau,
- Revenu à 220 °C pendant une heure et refroidissement à l'air.

Choix des dimensions de la matrice

Le diamètre intérieur de la matrice ($D = 20$ mm) est conditionné par les spécifications techniques suivantes :

1. *Charge maximale de la presse* : Au fur et à mesure que la section du compact augmente, la charge nécessaire pour obtenir des densités nécessaires doit être plus grande. Cependant, nous disposons d'une presse qui possède une charge maximale de 15 tonnes ; et comme la pression de compactage de l'éponge de zirconium est comprise entre 30 et 75 kg / mm² [1], donc le diamètre maximum du compact qu'on pourra fabriquer est de 25 mm.

2. *Dimension des lingotières du four à arc* : le four à arc utilisé possède trois types de lingotières : ϕ 50 mm, ϕ 60 mm et ϕ 70 mm. La fente entre l'électrode et la lingotière doit obligatoirement dépasser 15 mm [21] ; et cela pour éviter l'amorçage d'un arc parasite entre l'électrode et les parois de la lingotière qui peut conduire à des accidents gravissimes. Donc, un compromis est réalisé pour convenir à ce que le diamètre des compacts soit égal à 20 mm.

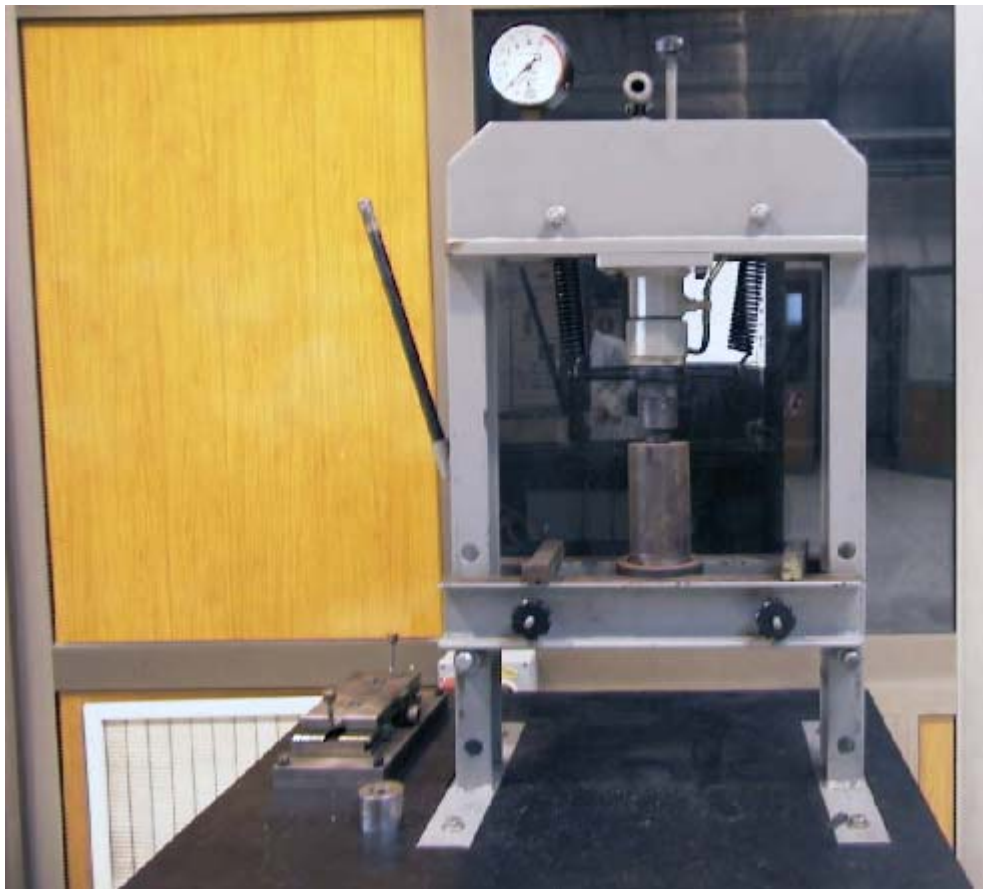


Figure IV- 03 : photo de la presse utilisée

IV.2.1.2. Compactage de l'éponge de zirconium

L'éponge de zirconium est le produit d'un procédé chimique complexe (voir chapitre I). Elle se présente sous forme de morceaux de taille qui peut atteindre 30 mm et elle possède une forme irrégulière. Elle est poreuse, c'est pour cette raison qu'on la nomme « éponge » ; (voir figure IV - 04).

Pour permettre le chargement de la matrice, par l'éponge de zirconium, nous n'avons retenu que les grains ayant une granulométrie inférieure au diamètre intérieur de la matrice, qui est de 20 mm.



Figure IV - 04 : Photo de l'éponge de zirconium (G=1)

1. Décapage chimique de l'éponge

Le stockage de l'éponge de zirconium doit se faire dans des fûts sous argon pour éviter toute contamination superficielle. Etant donné que notre matière première est stockée dans un fût, à l'air libre, nous avons effectué un décapage chimique des grains d'éponge de zirconium, en vue d'éliminer la couche d'oxyde.

Pour cela, on immerge l'éponge de zirconium dans une solution de décapage pendant 20 secondes puis, on rince plusieurs fois, avec de l'eau distillée. Enfin, l'éponge est séchée dans l'étuve à $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant cinq (5) heures. La solution de décapage est constituée de : 1 ml HF, 21 ml HCl, 35 ml HNO₃ et 250 ml d'eau distillée.

2. Lubrification de l'éponge

Les frictions entre les parois de la matrice et l'éponge durant l'opération de compactage est un problème fondamental. Au fur et à mesure que la pression de compactage augmente, l'éjection du comprimé devient de plus en plus difficile. Par conséquent, un lubrifiant est souvent utilisé pour minimiser l'usure des parois et faciliter l'éjection. Il existe deux types de lubrifications : lubrification de parois et lubrification de poudres.

Pour les poudres métalliques, les stéarates à base de Zn, Al, Li, Mg ou Ca sont utilisées sous forme de poudres. Leur température de fusion est relativement basse. Les stéarates sont ajoutés aux poudres métalliques en petites quantités (0.5 – 1.5 % en poids). Durant l'opération de compactage, le lubrifiant forme un fluide qui diminue la friction par la formation d'un film fin de coefficient de viscosité important (hautement visqueux).

Nous avons utilisé comme lubrifiant le stéarate de zinc en solution. Du stéarate de zinc en poudre dissout dans de l'éthanol est appliqué à l'aide du coton sur les parois de la matrice. Après séchage, on charge de l'éponge puis en exécute le compactage. Une amélioration est constatée surtout pendant l'éjection. En effet, l'éjection se fait sans frottement (absence de craquement) et avec de faibles charges (5 ÷6 tonnes). Néanmoins, la densité du compact reste inchangée.

3. Choix de la quantité de l'éponge à compacter

Le tableau IV - 03 résume la série d'essais de compactage effectués en utilisant différentes masses de l'éponge de zirconium. Ces essais sont réalisés dans le but d'optimiser les caractéristiques physiques (densité), la tenue mécanique et les dimensions des compacts produits. La pression de compactage est maintenue fixe pour tous les essais.

Au vu de ce tableau, nous nous fixerons une masse initiale de 35 g d'éponge de zirconium, pour la fabrication des compacts.

Ce choix s'explique par le fait que nous avons la densité maximale (5.53 g/cm^3). Cette valeur est proche de celle des travaux antérieures (5.8 g/cm^3) [21]. Ce paramètre est primordial, pour des raisons de bonne conduction électrique, et de tenue mécanique durant l'opération de fusion de l'électrode.

Masse de l'éponge (g)	Hauteur du compact (mm)	Diamètre du compact (mm)	Densité apparente (g/cm^3)	Pression de compactage (tonne)
73.24	45.50	20	5.13	15
65.08	45.20	20	4.59	15
50.15	30.10	20	5.31	15
42.55	26.60	20	5.09	15
40.00	23.30	20	5.47	15
35.00	20.14	20	5.53	15

Tableau IV-04 : résultats des essais de compactage

Il est prévisible qu'on pourra obtenir des densités plus grandes avec des masses d'éponge plus petites. Par conséquent, la hauteur du compact obtenu sera inférieure à 20mm. Ces dimensions ne sont pas retenues à cause des problèmes techniques liés au soudage (nombre de cordons de soudure plus important, ..).

4. Chargement et compactage de l'éponge

Après la pesée de l'éponge (35 g), le chargement de la matrice s'effectue manuellement et de sorte à disposer le mélange d'une manière uniforme. C'est à dire les petites particules doivent s'interposer entre les blocs grossiers de façon à remplir les vides laissés par ces derniers et ainsi occuper un volume minimal.

L'opération de compactage est réalisée de la manière suivante :

- Compactage jusqu'à atteindre des charges de 15 tonnes,
- Retourner la matrice dans le sens inverse, puis compacter jusqu'à la charge de 15 tonnes aussi. Cette dernière opération, nous permet d'augmenter la densité du compact de l'ordre de 10 %.

Les premiers essais de compactage ont été réalisés avec des charges de 15 tonnes, correspondant à une pression de 50 Kg/mm^2 environ. Les cylindres obtenus ont un aspect compact et exempt de cavités superficielles. Ils possèdent des densités pouvant dépasser 5.5 g/cm^3 . (Voir figure : 5)

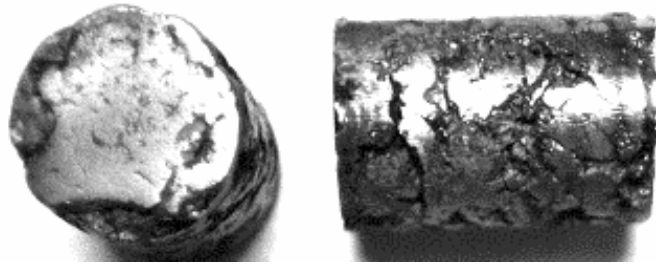


Figure IV - 05 : compact en éponge de zirconium

IV.2.2. Assemblage par soudage des compacts

Le zirconium et ses alliages s'y prêtent au soudage mieux que beaucoup d'autres métaux (tels que les aciers alliés) grâce :

- A la très basse conductibilité thermique ;
- Au module d'élasticité assez faible et au fluage possible à température modérée (tensions résiduelles réduites) ;
- A l'intervalle de soudabilité étroit ;
- A la dissolution par le métal fondu des oxydes, qui ne peuvent plus faire d'inclusions.

La seule difficulté est d'assurer la protection du métal chauffé, pour éviter toute contamination par l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, etc.... Si la protection est insuffisante l'action de l'air est la suivante :

- L'oxygène absorbé durcit le métal, ce qui augmente la résistance du cordon et de ses abords, en diminuant l'allongement de rupture ;
- L'azote durcit également le métal, mais abaisse fortement la tenue à la corrosion.

1. Choix de la technique de soudage

Les procédés classiques de soudage à l'arc sous gaz protecteur sont tous indiqués pour le soudage du zirconium, mais il est indispensable de satisfaire à une double condition : utiliser un gaz purifié et préserver totalement le métal (envers et abords du cordon) tant que la température dépasse $500/600 \text{ }^\circ\text{C}$. Le gaz inerte peut être l'argon ou l'hélium ; l'argon paraît mieux convenir pour la stabilité de l'arc électrique. Il faut se préoccuper des impuretés telles que : vapeur d'eau, d'huile, qui provoquent des introductions d'hydrogène, causes de fragilité (au choc et à basse température).

Pour les applications nucléaires du zirconium, la technique de soudage utilisée est, exclusivement, le soudage par bombardement électronique. Dans le procédé de soudage TIG (Tungsten Inert Gas), la fusion des bords s'obtient à l'aide d'une décharge d'arc par une électrode en tungstène. La température de cet arc est de $3100 \text{ }^\circ\text{C}$ environ. L'analyse chimique du lingot élaboré a montré que ce procédé de soudage provoque des contaminations de tungstène (entre 100 et 200 ppm). Néanmoins, les spécifications de la norme ASTM B 353-89, relative aux applications nucléaires du zirconium et de ses alliages, est sévère et exige une teneur maximale de 100 ppm de tungstène. [7]

Malgré cette contrainte, l'indisponibilité de l'équipement de soudage par bombardement électronique, nous a obligé à opter pour le procédé de soudage TIG (Tungsten Inert Gas) dans une enceinte fermée d'argon.

2. Mode de soudage

Pour améliorer la résistance mécanique de l'électrode (éviter sa rupture durant la fusion sous l'action de son propre poids), et diminuer sa résistivité électrique (pour pouvoir surmonter les grandes intensités de courant) ; l'assemblage des compacts est généralement effectué par deux modes de soudage différents :

a) Les compacts successifs sont assemblés par deux soudures ponctuelles et deux longitudinales. Ce mode de soudage est pratiqué par la commission d'énergie atomique d'Argentine [21]

b) Les compacts successifs sont assemblés par une soudure radiale et quatre soudures longitudinales. Ce mode de soudage est pratiqué par des chercheurs allemands.

Dans notre étude, nous avons retenu ce dernier mode de soudage. Etant donné que, le soudage radial et longitudinal ne pouvant qu'améliorer la tenue mécanique et favoriser le passage du courant de forte intensité.

De ce fait, des techniques particulières de soudage TIG sous atmosphère d'argon et avec courant continu ont été développés et mises au point pour le soudage radial des compacts et le soudage longitudinal de l'électrode.

3. Soudage radial des compacts

L'équipement utilisé pour le soudage radial des compacts, a été modifié de manière à recevoir des pièces de dimensions autres que celles dont il a été conçu. En effet, l'équipement est destiné spécifiquement pour le soudage TIG (Tungsten-Inert-Gas) de gaines et bouchons de crayons combustibles de diamètres 11.98 mm et 22 mm.

L'équipement a été adapté pour répondre aux exigences suivantes :

- Recevoir des compacts de diamètre 20 mm,
- Permettre le soudage d'une électrode de plus de 300 mm de longueur,
- Soudage de plus de 15 compacts en série (vérin pneumatique),
- Garantir le coaxialité des compacts soudés,

a) Description générale de l'équipement

Le dispositif est muni de deux systèmes :

- Un système de poussée des compacts, qui est assuré par un vérin pneumatique (le pas correspond à la hauteur d'un compact),
- Un système de rotation des compacts, qui est assuré par un moteur d'entraînement (vitesse de rotation variable),

L'équipement est également muni des instruments nécessaires pour mesurer et enregistrer les variables caractéristiques du procédé : courant et tension de soudage, niveau de vide, pression interne de la chambre.

La figure ci-dessous représente le schéma synoptique de l'équipement utilisé pour le soudage radial des compacts.

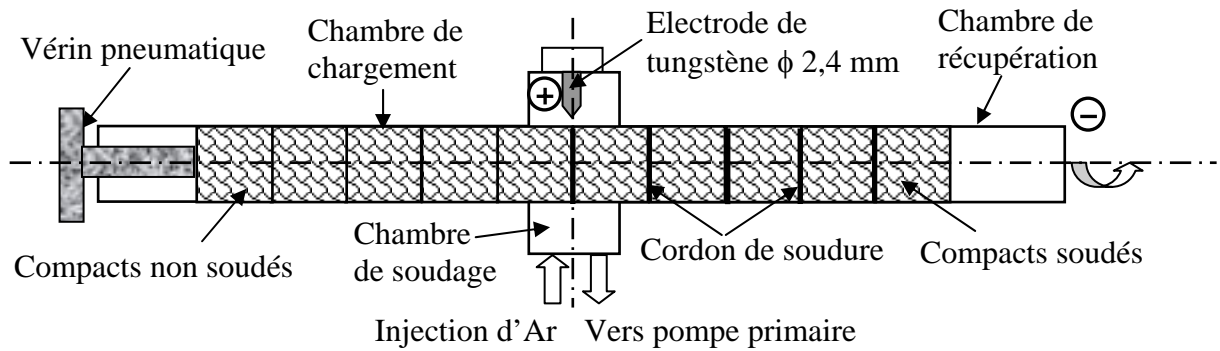


Figure IV - 06 : schéma synoptique du dispositif de soudage radial



Figure IV – 07 : Photo de l'équipement de soudage radial des compacts

b) Mode opératoire

Les opérations de soudage radial des compacts consistent à :

1. Nettoyage des compacts : pour éliminer toute trace de graisse et de petites particules ayant adhéré à la surface, chaque compact est nettoyé avec de l'acétone puis séché.
2. Introduire les compacts dans la chambre de chargement,
3. Effectuer un vide primaire jusqu'à atteindre le niveau 5.10^{-2} mbar,
4. Remplir la chambre avec de l'argon pur jusqu'à atteindre une pression de 1.1 à 1.3 bar,
5. Fixer les paramètres de soudage : intensité de courant, tension, longueur d'arc, vitesse de rotation,
6. Exécution du programme de soudage,
7. Actionner le vérin pour positionner le compact suivant et refaire les opérations 3 à 6.
8. Extraire l'ensemble de compacts soudés de la chambre de récupération.

Afin d'optimiser les paramètres de soudage, plusieurs essais ont été effectués. Les valeurs retenues pour la suite des travaux sont :

- Intensité de courant, $I = 45$ A,
- Tension, $U = 9$ à 11 Volts,
- Vitesse de rotation, $\omega = 3$ tr/mn,
- Longueur d'arc, $L_a = 0.9$ à 1.3 mm,
- Pression de l'argon, $P_{Ar} = 1.1$ à 1.3 bar.

A partir de ces paramètres, nous obtenons un cordon de soudure uniforme avec un aspect brillant et clair (voir figure IV-08). Cet état de surface démontre qu'il n'y a pas eu contamination de l'atmosphère d'argon avec les gaz de l'air (oxygène et azote), durant l'opération de soudage.

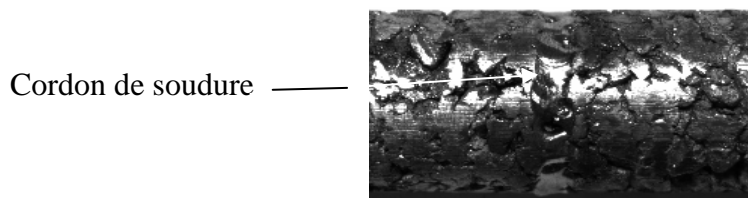


Figure IV - 08 : cordon de soudage radial de deux compacts

Un essai de traction a été réalisé pour déterminer la résistance du cordon de soudure radial effectué. L'éprouvette consiste en deux compacts assemblés par un cordon de soudure radial. Par conséquent, la rupture est obtenue au niveau du compactage à une force $F = 27$ daN. C'est pour cette raison qu'on doit diminuer au maximum la hauteur d'un compact (20 mm).

4. Soudage longitudinal de l'électrode

En vue de renforcer la tenue mécanique des compacts soudés radialement, et surtout favoriser le passage du courant de fortes intensités, le soudage longitudinal de l'électrode a été mis en exécution.

Etant donné que l'équipement utilisé pour le soudage radial des compacts, n'est pas muni d'un système de translation continue, nous avons conçu un montage spécial, pour effectuer le soudage longitudinal de l'électrode. Ce montage consiste à la mise en œuvre d'un dispositif de soudage manuel dans une boîte à gants, qui répond aux conditions suivantes :

- Opérer le soudage dans une atmosphère contrôlée,
- Faciliter la manipulation pour l'opérateur,

Le dispositif a été conçu à partir d'une boîte à gants de la manière suivante :

- Introduction étanche de la torche de soudage,
- Installation d'un système de pompage,
- Installation d'un système d'introduction de gaz,
- Contrôle de la pression (manomètre),

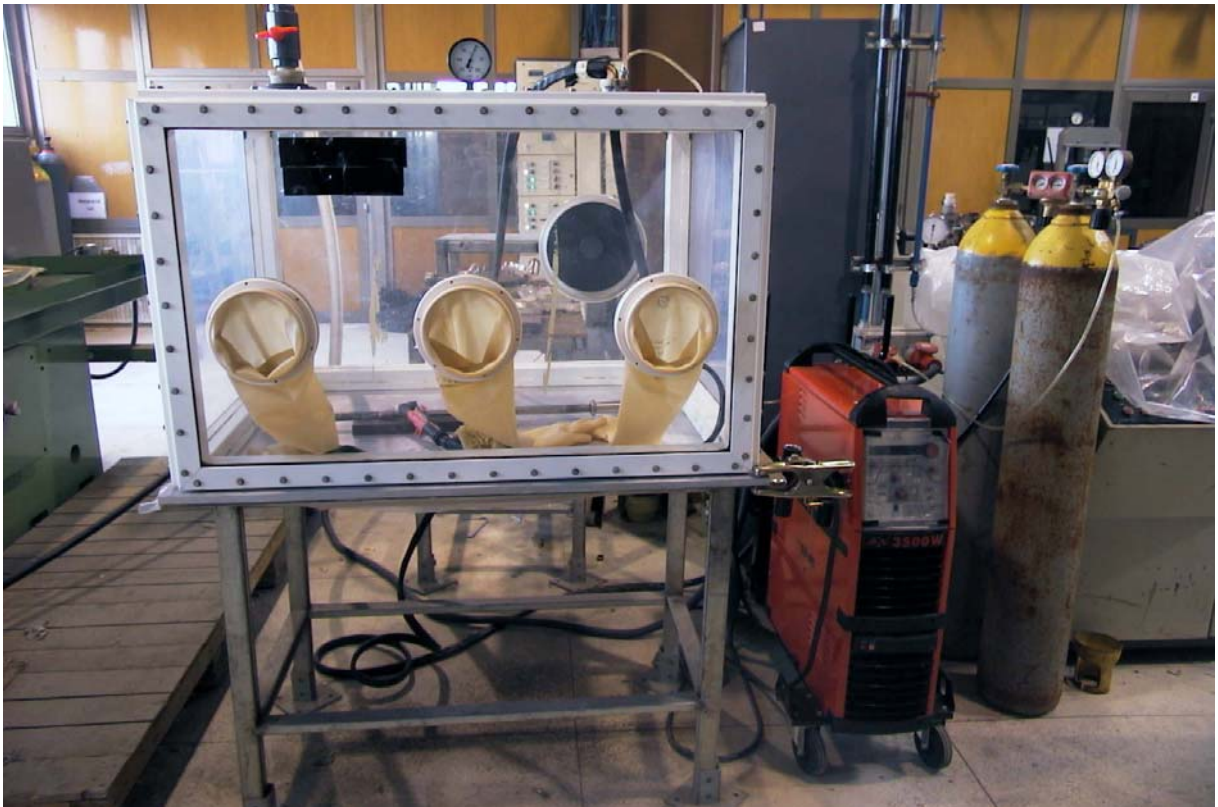


Figure IV – 09 : Photo du dispositif de soudage longitudinal de l'électrode dans une boîte à gants.

a) Mode opératoire

Les opérations de soudage longitudinal de l'électrode consistent à :

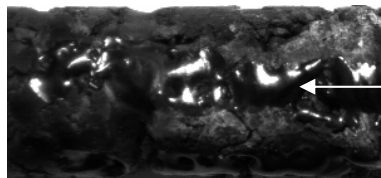
1. Introduction de l'électrode dans la boîte à gants, ainsi que tout les accessoires (gants, supports, électrodes en tungstène, brosse métallique),
2. Effectuer le vide primaire,
3. Injection de l'argon,

Il est à signaler que, l'inconvénient premier de ce dispositif réside dans les gants en latex utilisés. En effet, ils représentent une contrainte pour accomplir le vide primaire ; dès que la pression à l'intérieur de l'enceinte atteint $-150 \text{ mm H}_2\text{O}$ ($1 \text{ mm H}_2\text{O} = 9,80665 \text{ Pa} = 98,0665 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$), les gants subissent un gonflement jusqu'au point où il y a risque de la rupture par éclatement. Pour y remédier, nous avons effectué plusieurs purges (remplissage et vidage) et en fin l'opération de soudage est réalisée avec un balayage d'argon et avec une légère surpression.

4. Exécution de la soudure le long de l'électrode par l'opérateur,

Nous avons réalisé quatre (4) soudures tout le long de l'électrode disposées de manière symétrique. Les paramètres opératoires du soudage longitudinal sont : $I = 50 \text{ A}$, $U = 12 \text{ V}$.

L'état de surface de la soudure (voir figure IV – 10) n'est pas brillant comme celle du cordon de soudage radial. Cela est sûrement dû à la qualité du mélange gazeux dans la boîte à gants. En dépit de plusieurs purges effectuées (plus de 20 purges), il existe toujours une petite quantité d'air (oxygène, azote) à l'intérieur de la boîte à gants, ce qui diminue la qualité de la soudure.



← Cordon de soudure longitudinal

Figure IV – 10 : cordon de soudure longitudinal de deux compacts



Figure IV – 11 : Photo de l'électrode entière

5. Mode d'assemblage entre la tête d'électrode et l'électrode

Pour effectuer la fusion dans le four à arc, l'électrode est soudée à une *tête d'électrode*, qui est ensuite vissée dans la *tige d'électrode* (voir Chap. II). La tête d'électrode est usinée avec un alliage de même nature que l'électrode consommable, afin d'assurer la continuité des propriétés électriques (entre la tête d'électrode et l'électrode) et faciliter l'opération de soudage. Elle peut être utilisée à plusieurs reprises après séparation de la partie non fusionnée de l'électrode et traitement mécanique.

La fabrication d'une tête d'électrode en zirconium pur ou en zircaloy, exige un barreau de 40 mm de diamètre et 200 mm de longueur. L'indisponibilité de la matière (zirconium ou zircaloy) nous a conduit à envisager la tête d'électrode avec un autre type de matériau. Nous avons de ce fait, opté pour l'acier inoxydable 18/8, pour sa bonne tenue mécanique à haute température et sa conduction électrique convenable.

Etant donné que le zirconium donne des composés intermétalliques fragiles avec la plupart d'autres métaux, la jonction par soudage (zirconium – acier inoxydable) est fragilisée. Donc, il va falloir trouver un mode d'assemblage adéquat entre la tête d'électrode (en acier inoxydable) et l'électrode consommable (en éponge de zirconium). Cet assemblage doit assurer une solidité mécanique d'une part, et une conduction électrique suffisante d'une autre part.

La solution retenue est de concevoir une pièce intermédiaire qui assurera la jonction entre la tête d'électrode et l'électrode. Le développement de cet assemblage, et les essais de fusion des électrodes dans le four à arc, seront présentés dans le chapitre suivant.

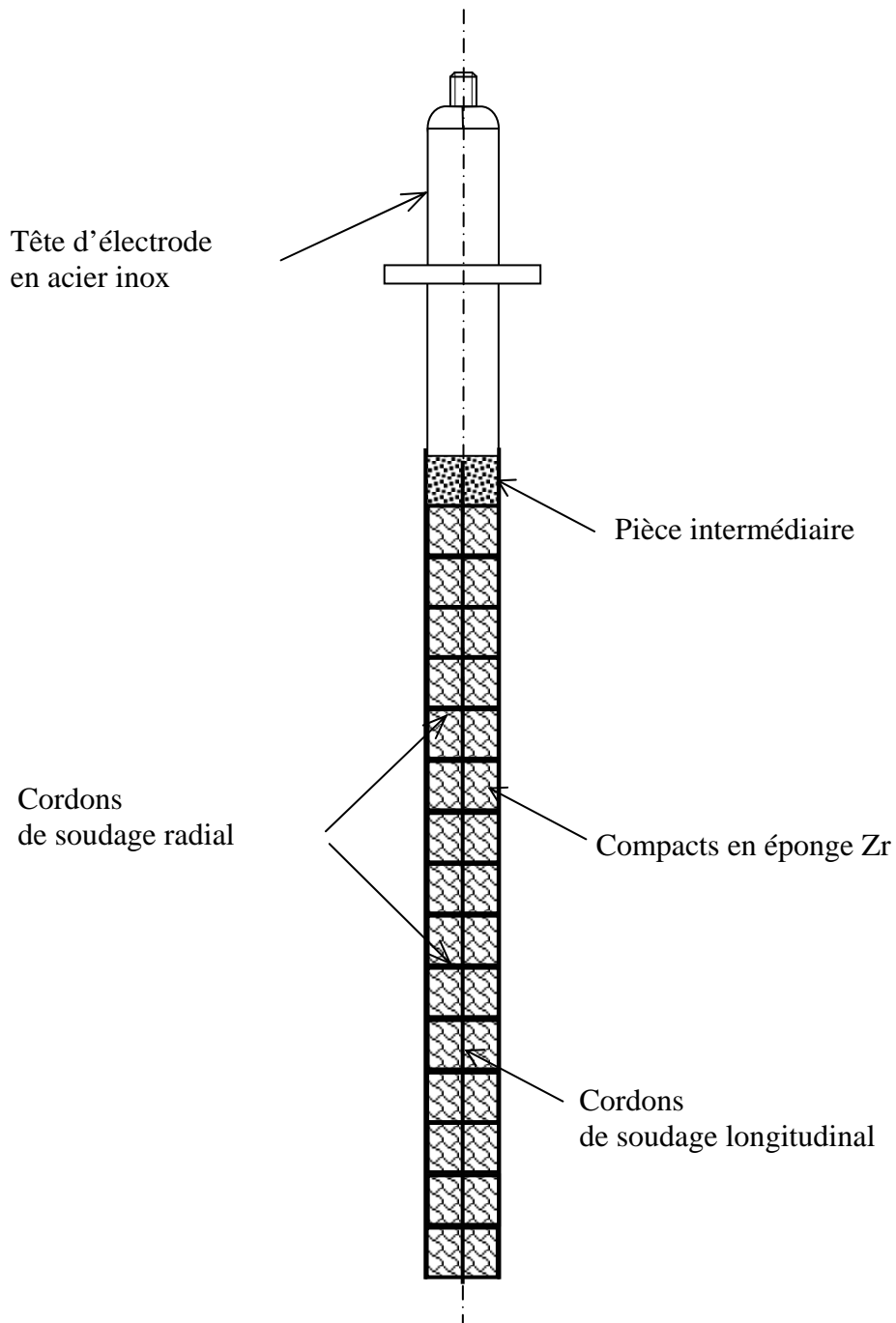


Figure IV - 12 : représentation schématique de l'électrode entière

IV.3. Fusion de l'électrode dans le four à arc

L'élaboration de lingots en zirconium, consiste à fusionner l'électrode fabriquée, dans le four à arc sous vide. Le principe du procédé de fusion à électrode consommable, ses principaux aspects et les mécanismes de transfert de matière sont présentés dans le chapitre II. Les différentes parties du four de fusion utilisé et les principales étapes de l'opération de fusion sont décrites dans le chapitre III.

Dans le présent chapitre, nous présenterons les essais de fusion, effectués dans différentes conditions opératoires et avec divers modes d'assemblage, pratiqués entre l'électrode et la tête d'électrode. Pour rappel, le soudage entre l'électrode (en éponge de zirconium) et la tête d'électrode (en acier inoxydable) est cassant.

IV.3.1. Choix des paramètres de fusion

Les paramètres de fusion sont choisis de manière à assurer un bon déroulement de l'opération de fusion et aussi, obtenir un lingot homogène et exempt de défauts (soufflures, porosités, inclusions...etc.).

L'énergie nécessaire pour la fusion de l'électrode est fournie par la décharge de l'arc électrique, caractérisée par une émission d'électrons produite par effet thermoionique de la cathode. Les électrons accélérés par un potentiel positif, ionisent les gaz et les vapeurs émanant de la cathode en produisant des cations. Le bombardement de la surface cathodique par ces ions positifs produit un dégagement important de chaleur qui provoque la fusion du matériau sous forme de gouttelettes qui se solidifient au contact de la lingotière refroidie.

Comme le montre le tableau suivant, le choix des paramètres opératoires dépend principalement, de la nature de l'électrode à fusionner, des diamètres de l'électrode et du creuset utilisé,

Métal	ϕ électrode (mm)	Section (cm ²)	ϕ lingot (mm)	Intensité (kA)	Tension (V)	Référence
Zirconium	75	44.18	108	1.7 ÷ 2	30	A.ABOURA [28]
Zircaloy-4	150	176.71	430	1.8 ÷ 4.3	26 ÷ 34	P.CHAPELLE [27]
INCONEL 718	420	1385.43	510	6	-	M.WARD [22]

Tableau IV-05 : paramètres de fusion utilisés dans la littérature

Comme il est observé sur le tableau, l'intensité de courant de fusion est sensiblement liée à la section de l'électrode à fusionner. En outre, l'intensité de courant doit être choisie un peu élevée afin d'assurer l'extension du bain liquide jusqu'aux parois du creuset, et ainsi produire un bain liquide de profondeur suffisante pour obtenir une bonne homogénéité chimique du lingot élaboré.

Eu égard aux essais de fusion effectués dans le four à arc, nous avons utilisé une intensité de courant allant de 1 jusqu'à 1.5 kA, tandis que la tension est maintenue constante ($U = 30$ V). Ce choix s'explique par le fait que le diamètre de l'électrode est relativement faible, comparé aux diamètres des électrodes pouvant atteindre 1 mètre et des intensités de courant de l'ordre de 15 kA, à l'échelle industrielle.

IV.3.2. Conduite des essais de fusion

L'objet des essais de fusion présentés ci-dessous, n'est nullement l'élaboration d'un lingot de zirconium qui répond aux exigences nucléaires, mais d'élaborer un lingot de zirconium, identifier ses défauts, le caractériser et proposer, éventuellement des suggestions pour des études ultérieures.

Normalement, il est indispensable de réaliser une deuxième fusion dans laquelle l'électrode consommable est constituée par le lingot produit lors de la première fusion, en vue d'améliorer la qualité métallurgique du produit. Une troisième fusion est parfois réalisée pour certains emplois particuliers. En revanche, nous nous limiterons à la première fusion.

a) Essai N° 1 :

Le compactage de l'éponge de zirconium est effectué selon la méthode citée auparavant et avec une charge de 15 tonnes, qui correspond à une pression de compactage de l'ordre de 50 kg/mm^2 . Dès lors, nous obtenons des compacts de caractéristiques suivantes :

Compact N°	m _{éponge} (g)	m _{compact.} (g)	H _{compact} (mm)	Densité apparente (g/cm ³)
1	35.09	35.07	20.10	5.56
2	35.00	34.96	20.60	5.40
3	35.03	35.01	20.30	5.49
4	35.02	35.00	20.14	5.53
5	35.04	35.03	20.00	5.58
6	35.05	35.03	20.40	5.57
7	35.02	35.01	19.95	5.59
8	35.07	35.05	20.30	5.57
9	35.01	34.96	20.40	5.56
10	35.00	34.95	20.20	5.51
11	35.04	34.99	20.10	5.54
12	35.03	34.93	20.10	5.53
13	35.03	34.98	20.20	5.51

Tableau IV-06 : caractéristiques des compacts pour l'essai N°1

A travers le tableau ci-dessus, nous constatons que pour des quantités d'éponge avoisinant 35 grammes et des pressions de compactage de l'ordre de 50 kg/mm^2 , nous arrivons à obtenir des compacts de densité apparente pouvant atteindre 5.6 g/cm^3 . Cette densité est comparable à celle rencontrée dans la littérature 5.8 g/cm^3 [28]. La hauteur du compact varie de 19.95 à 20.60 mm, elle dépend de la disposition des grains de l'éponge dans la matrice.

Après le soudage radial de tous les compacts et longitudinal de l'électrode, on obtient une électrode de longueur Léq. = 26.3 cm. Cette électrode est ensuite assemblée à la tête d'électrode usinée en acier inoxydable 18/8 (voir figure IV - 12), par l'intermédiaire d'une pièce fabriquée par compactage de copeaux.

Mode d'assemblage entre la tête d'électrode et l'électrode

Une pièce intermédiaire est fabriquée à partir du compactage (charge : 15 tonnes) de copeaux de zircaloy d'un côté et de copeaux d'acier inox de l'autre côté. Cette pièce est conçue de manière à permettre le soudage, d'un côté les copeaux de zirconium avec l'électrode en éponge de zirconium, et de l'autre côté, les copeaux de l'acier inoxydable avec la tête d'électrode fabriquée aussi en acier inoxydable.

La figure ci-dessous illustre la pièce intermédiaire fabriquée.



Figure IV - 13 : pièce intermédiaire à partir du compactage de copeaux
Diamètre et hauteur de la pièce égales à 20 mm

Visuellement, la pièce fabriquée semble solide et compacte. Le soudage radial par TIG des deux extrémités de la pièce est réalisé. Ainsi, la jonction copeaux en zircaloy-éponge de zirconium est effectuée sous atmosphère d'argon dans la boîte à gants, tandis que la jonction copeaux en acier inoxydable-tête d'électrode, elle est effectuée à l'air libre.

Fusion de l'électrode

La fusion de l'électrode dans le four à arc sous vide est réalisée dans un creuset en cuivre de diamètre 50 mm et de hauteur 250 mm et avec paramètres opératoires suivants :

Paramètres de fusion : $I = 1000 \text{ A}$, courant de fusion
 $U = 30 \text{ V}$, tension de fusion
 $L_a = 3.5 \text{ cm}$, longueur d'arc

Des copeaux de zircaloy ont été mis au fond du creuset pour le préserver lors de l'amorçage de l'arc électrique. Le vide établi a atteint 5.10^{-2} mbar .

Au cours de la fusion de l'électrode, nous avons observé un comportement inhabituel de la vitesse de descente de la tige d'électrode (descente rapide). Après ouverture de la chambre, nous avons constaté que l'électrode a rompu au niveau de la jonction et la tête d'électrode a fusionné.

Cela peut être interprété par le fait que l'électrode a rompu dès les premiers moments de la fusion au niveau de la pastille intermédiaire, et ensuite la tête d'électrode (cathode) est descendue rapidement pour amorcer un arc avec l'électrode, qui a joué le rôle de l'anode. Par conséquent, une partie de la tête d'électrode a fusionné sur l'électrode en éponge de zirconium se trouvant au fond du creuset.

Conclusions

Le mode d'assemblage entre la tête d'électrode et l'électrode utilisé (pièce fabriquée à partir du compactage de copeaux) s'est avéré inefficace. Ainsi, nous proposons un autre mode d'assemblage dans le deuxième essai de fusion.

b) Essai N° 2

Nous avons utilisé des masses de l'ordre de 40 grs et des charges de 15 tonnes pour fabriquer les compacts suivants :

Compact N°	$m_{compact}$ (g)	$H_{compact}$ (mm)	Densité apparente (g/cm ³)
1	35.04	20.5	5.44
2	39.95	23.6	5.39
3	40.03	23.4	5.45
4	39.99	23.4	5.44
5	40.01	23.3	5.47
6	40.05	23.5	5.43
7	40.03	23.4	5.45
8	39.94	23.4	5.44
9	39.98	23.1	5.51
10	39.93	23.2	5.48

Tableau IV-07 : caractéristiques des compacts pour l'essai N°2

Après le soudage radial des compacts et longitudinal de l'électrode, on obtient une électrode de longueur $L_{ép.} = 24.7$ cm. Cette électrode est ensuite assemblée à la tête d'électrode par un autre mode d'assemblage.

Mode d'assemblage entre la tête d'électrode et l'électrode

Un autre mode d'assemblage a été mis en œuvre. Il s'agit de disposer une capsule creuse en acier inoxydable à la partie inférieure de la matrice, de l'éponge de zirconium à la partie supérieure, puis procéder au compactage. Dès lors, on obtient une pièce qui peut être soudée à la tête d'électrode d'une part, et à l'électrode dans une boîte à gants d'une autre part. Un essai de traction a montré que cette pièce peut supporter une force de traction de 17 daN (charge à rupture).

La figure ci-dessous illustre la pièce intermédiaire fabriquée.

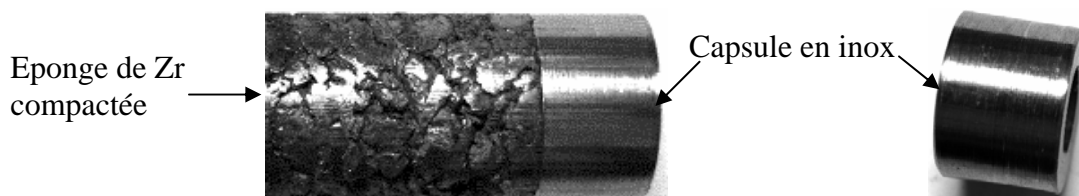


Figure IV - 14 : pièce intermédiaire en utilisant une capsule creuse en inox

Fusion de l'électrode

La fusion de l'électrode dans le four à arc sous vide est réalisée avec les mêmes paramètres de fusion et dans les mêmes conditions opératoires que l'essai N°1.

Après l'opération de fusion, nous avons constaté que le même phénomène, observé dans l'essai précédent, s'est reproduit dans ce deuxième essai. La rupture semble avoir eu lieu au niveau de l'interface. Elle peut être attribuée à la résistivité électrique, plus élevée au niveau de la jonction « éponge de zircaloy – acier inox ».

Le mode d'assemblage n'est pas approprié encore une fois. La rupture de l'électrode au niveau de la jonction est une conséquence directe de la résistivité électrique relativement élevée localisée en cet endroit. Elle engendre par effet Joule un chauffage localisé excessif (très grandes températures) et ensuite, la rupture de l'électrode sous l'action de son propre poids. Il faut noter qu'une partie de l'électrode a fusionné avant sa rupture (quelques centimètres).

Conclusion

Il faut trouver un autre mode d'assemblage qui puisse résister aux courants électriques de forte intensité.

c) Essai N°3

L'opération de compactage est effectuée en fixant au préalable la masse de l'éponge ($m = 35 \text{ g}$). La pression de compactage est de 15 tonnes ce qui correspond à environ 50 kg/mm^2 . Nous avons obtenu des compacts de hauteur H_{compact} avoisinant les 20 mm.

Compact N°	$m_{\text{éponge}}$ (g)	m_{compact} (g)	H (mm)	Densité apparente (g/cm^3)
1	35.00	34.98	20.4	5,46
2	35.01	34.98	20.6	5,41
3	35.01	34.97	21.0	5,30
4	35.01	34.97	20.5	5,43
5	35.01	34.98	20.4	5,46
6	35.01	34.99	20.7	5,38
7	35.00	34.97	20.3	5,48
8	35.03	35.00	20.8	5,36
9	35.02	34.98	20.7	5,38
10	35.02	34.96	20.5	5,43
11	35.01	34.98	20.8	5,35
12	35.01	34.99	20.3	5,49
13	35.00	34.98	20.6	5,40
14	35.02	34.99	20.7	5,38

Tableau IV-08 : caractéristiques des compacts pour l'essai N°3

Après le soudage radial des compacts et longitudinal de l'électrode, on obtient une électrode de longueur $L_{ép.} = 28.8$ cm. Cette électrode est ensuite assemblée à la tête d'électrode. Un autre mode d'assemblage a été mis en oeuvre.

Mode d'assemblage entre la tête d'électrode et l'électrode

Après que les deux modes d'assemblage, utilisés précédemment, ont montré leur incapacité à supporter de grandes intensités de courant, nous avons pensé à un autre mode d'assemblage. Celui-ci consiste à usiner une pièce à l'aide d'un barreau de zircaloy-4 qui permettra un assemblage mécanique avec la tête d'électrode d'une part, et un assemblage par soudage avec l'électrode de l'autre part.

Cette pièce intermédiaire, de 20 mm de diamètre et de 12 mm de longueur, est munie d'un filetage intérieur à travers lequel une tige filetée assurera l'assemblage avec la tête d'électrode. Alors que, l'assemblage avec l'électrode se fera par soudage radial.

La figure ci-dessous illustre la pièce intermédiaire fabriquée.

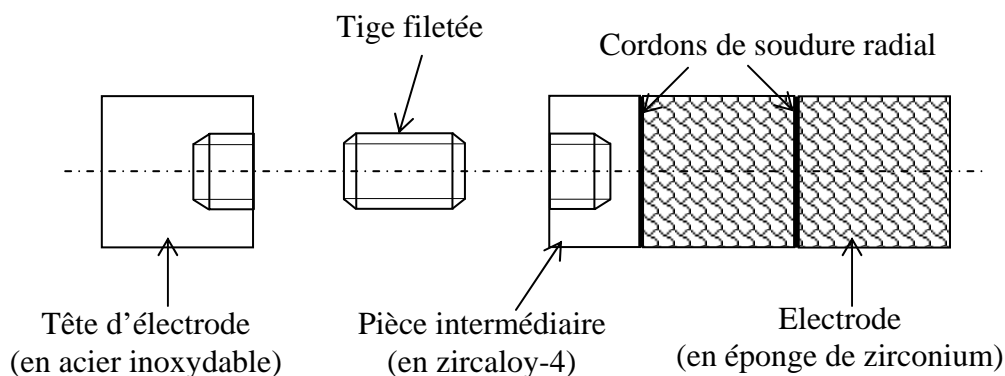


Figure IV - 15 : pièce intermédiaire en zircaloy-4

Fusion de l'électrode

La fusion de l'électrode dans le four à arc sous vide est réalisée avec les mêmes paramètres de fusion et dans les mêmes conditions opératoires que l'essai N°1.

Pendant toute l'opération de fusion de l'électrode, l'arc paraît être bien maintenu ; cela se remarque par le mouvement de montée et de descente de l'électrode. Ce mouvement de descente et de montée de l'électrode est gouverné par un servomoteur à courant continu, qui a la fonction de régler automatiquement la vitesse d'avance, en comparant la tension de l'arc électrique à une valeur de consigne.

Afin d'éviter son altération au contact de l'air (oxygène, azote), le lingot élaboré est maintenu à l'intérieur du creuset refroidi à l'eau et sous vide, pendant une durée d'environ une heure, après la fin de la fusion. Le refroidissement a comme conséquence, la diminution des dimensions du lingot par retrait, ce qui permettra son extraction sans difficultés.

Le lingot élaboré (voir figure IV - 15), de masse $m = 554.5$ g et de hauteur $H_L = (30 \div 40)$ mm possède un aspect extérieur brillant. On n'a pas observé des éjections de matière importantes aux abords du creuset. Néanmoins, le lingot présente quelques fissures sur sa partie supérieure.

La pièce intermédiaire en zircaloy-4 et une partie de la tête d'électrode (environ 1cm) ont été consommées durant la fusion de l'électrode, par erreur de manipulation.

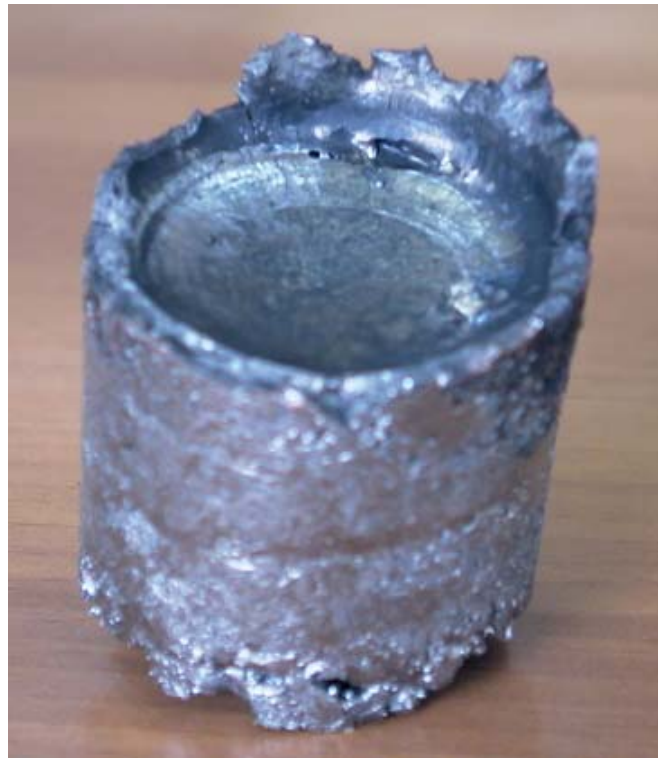


Figure IV - 15 : Photo du lingot de zirconium élaboré

Détermination du repère d'arrêt de la fusion de l'électrode

La raison pour laquelle nous avons consommé, durant la fusion, la pièce intermédiaire (en zircaloy-4) et une partie de la tête d'électrode (en acier inoxydable), est qu'on n'a pas pris en compte la hauteur du lingot qui sera formé au fur et à mesure que l'électrode sera consommée. Donc, pour éviter la consommation de la pièce intermédiaire, il faut arrêter la fusion avant que la totalité de l'électrode soit fusionnée.

$$\text{Course de l'électrode} = \text{longueur de l'électrode} - \text{hauteur du lingot}$$

Pour que la pièce intermédiaire ne soit pas consommée durant la fusion, il faut calculer avec exactitude le volume que l'électrode occupera après sa fusion, déduire la hauteur du lingot, puis interrompre la fusion avant que la pièce intermédiaire passe dans le bain liquide.

On prend comme exemple, le cas de l'essai N°3, où l'on est en présence de 14 compacts :

$$\left. \begin{array}{l} m_{\text{compact}} = 35 \text{ g} \\ H_{\text{compact}} = 20 \text{ mm} \\ D_{\text{compact}} = 20 \text{ mm} \end{array} \right\} \rho_{\text{compact}} = m_{\text{compact}} / V_{\text{compact}} = m_{\text{compact}} / \pi \cdot r^2 \cdot H_{\text{compact}} = 5.57 \text{ g/cm}^3.$$

On a une masse de l'éponge totale (qui est aussi égale à la masse de l'électrode) $m_{\text{Ep}} = 14 \times 35 = 490 \text{ g}$; cette masse de l'éponge occupe un volume :

$$V_{\text{Ep}} = m_{\text{Ep}} / \rho_{\text{compact}} = 490 / 5.57 = 87.97 \text{ cm}^3.$$

Quand l'éponge sera fusionnée dans le four à arc, on aura un lingot de zirconium de densité $\rho_{\text{zirconium}} = 6.5 \text{ g/cm}^3$ et de diamètre $D = 60 \text{ mm}$.

La masse de l'électrode = la masse du lingot = 490 g ; *Principe de conservation de la masse*

$$V_{\text{lingot}} = m_{\text{Ep}} / \rho_{\text{zirconium}} = 490 / 6.5 = 75.38 \text{ cm}^3 = H_{\text{lingot}} \times S_{\text{lingot}} ; \text{ donc } H_{\text{lingot}} = V_{\text{lingot}} / S_{\text{lingot}}$$

D'où :

La hauteur du lingot qu'on peut obtenir si on fusionne la totalité de l'éponge est :
 $H_{\text{lingot}} = 2.66 \text{ cm}$.

Mais, on prendra la hauteur du lingot égale à 3 cm pour ne pas fusionner la totalité de l'électrode et s'écarter du cas limite.

Comme la longueur de l'électrode est égale à $L_{\text{Ep}} = 288 \text{ mm} = 28.8 \text{ cm}$, on doit arrêter la descente de l'électrode à $28.8 - 3 = 25.8 \text{ cm}$. On mesure 25.8 cm à partir de la position initiale et on doit arrêter la descente de l'électrode dès que celle-ci atteint le repère tracé (25.8 cm).

Conclusions

Le mode d'assemblage utilisé (pièce intermédiaire en zircaloy-4), a supporté le poids de l'électrode durant la fusion, et a résisté à de fortes intensités de courant.

Après le découpage transversal du lingot, on remarque la présence de deux parties distinctes. La première, à la partie inférieure du lingot, brillante et ne comporte pas de fissures, la deuxième, à la partie supérieure du lingot, complètement fissurée. Cette partie sera développée au chapitre suivant.

d) Essai N° 4

Dans le but d'élaborer un lingot de zirconium de hauteur plus importante et d'éviter la contamination du lingot, en arrêtant la fusion avant d'atteindre la pièce intermédiaire, nous avons fabriqué une électrode composée de 25 compacts dont les caractéristiques sont montrées dans le tableau ci-dessous :

Compact N°	m _{compact} (g)	H _{compact} (mm)	Densité apparente (g/cm ³)
1	34.91	20.4	5,45
2	35.02	20.4	5,46
3	35.02	21.5	5,18
4	34.98	20.2	5,51
5	34.95	20.8	5,35
6	34.98	20.6	5,41
7	34.94	20.4	5,45
8	34.74	20.4	5,42
9	34.82	20.4	5,43
10	34.99	20.4	5,46
11	34.98	20.7	5,38
12	34.95	20.5	5,43
13	35.31	20.8	5,40
14	34.99	20.4	5,46
15	35.07	20.5	5,45
16	35.00	20.4	5,46
17	35.03	20.4	5,47
18	34.97	20.3	5,48
19	34.97	20.4	5,46
20	34.98	20.5	5,43
21	34.97	20.7	5,38
22	35.00	20.5	5,43
23	34.97	20.5	5,43
24	34.98	20.1	5,54
25	34.98	20.6	5,41

Tableau IV-09 : caractéristiques des compacts pour l'essai N°4

Cette électrode sera fabriquée selon le même procédé que l'essai précédent. Ainsi, nous avons assemblé les 25 compacts en éponge de zirconium pour obtenir une électrode de longueur égale à 513 mm.

Après soudage radial de tous les compacts (soudés un à un), ainsi que du dernier compact avec la pièce intermédiaire (en zircaloy-4), nous avons effectué quatre cordons de soudure longitudinaux le long de l'électrode. Il faut noter que ces derniers cordons ont été réalisés manuellement, dans une boîte à gants, avec un balayage d'argon en légère surpression par rapport à l'atmosphère. Les quatre cordons sont disposés de manière symétrique autour de l'électrode (chaque 90°).

Le mode d'assemblage entre l'électrode et la tête d'électrode est également le même que celui utilisé dans l'essai N°3. Par conséquent, la pièce intermédiaire en zircaloy-4 assure un assemblage mécanique par l'intermédiaire d'une tige filetée avec la tête d'électrode (en acier inoxydable), et un soudage radial avec l'électrode (en éponge de zirconium).

Fusion de l'électrode

La fusion de l'électrode dans le four à arc sous vide est réalisée dans un creuset en cuivre de diamètre 60 mm et de hauteur 250 mm et avec les paramètres opératoires suivants :

Paramètres de fusion : $I = 1200 \text{ A}$, courant de fusion
 $U = 30 \text{ V}$, tension de fusion
 $L_a = 4 \text{ cm}$, longueur d'arc

Des copeaux de zircaloy ($m = 12.5 \text{ g}$) sont déposés au fond du creuset pour le préserver lors de l'amorçage de l'arc électrique. Le vide établi a atteint le niveau $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ et la température de l'eau de refroidissement est égale à $13 \text{ }^\circ\text{C}$.

La descente de l'électrode s'est faite d'une manière continue et pendant un peu plus d'une minute (70 secondes). Juste avant la fin de l'opération de fusion, nous avons diminué le courant de fusion à $I = 900 \text{ A}$.



Figure IV - 17: vue de dessus du lingot



Figure IV - 18 : vue extérieure du lingot

Le lingot obtenu est de masse, $m_L = 644.3 \text{ g}$ et de hauteur $H_L = (25 \div 50) \text{ mm}$. Nous avons enregistré des éjections de matière importantes aux abords du creuset. Le lingot représenté sur la figure IV - 16, renferme une cavité de profondeur considérable (25 mm) à sa partie supérieure. Elle est certainement due à l'intensité de courant (1200 A), qui est importante. Tandis que, la partie inférieure comporte des porosités superficielles.

Conclusions

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes étapes d'élaboration d'un lingot de zirconium à partir de son éponge.

La première étape est la fabrication des compacts par compactage de l'éponge de zirconium à l'aide d'une presse hydraulique. La pression de compactage utilisée (de l'ordre de 50 Kg/mm²) a permis d'obtenir des compacts de densité pouvant dépasser 5.5 g/cm³, à hauteur de 80 % de la densité théorique du zirconium métal ($d_{Zr} = 6.5 \text{ g/cm}^3$).

La deuxième étape est l'assemblage de ces compacts par soudage TIG. C'est l'étape la plus difficile à mettre en œuvre, car le zirconium et ses alliages s'altèrent au contact de l'air dès que la température dépasse 400/500 °C. Le soudage a été effectué dans une boîte à gants dans une atmosphère d'argon. Une électrode de longueur d'environ 30 cm a été fabriquée par assemblage de 15 compacts par soudage radial et longitudinal.

La dernière étape du procédé d'élaboration est la fusion de cette électrode dans un four à arc sous vide pour obtenir un lingot de zirconium de hauteur 4 ÷ 5 cm et de diamètre 5 cm. Ce lingot sera caractérisé et qualifié dans le prochain chapitre.

CHAPITRE V

CARACTERISATION ET QUALIFICATION DU LINGOT DE ZIRCONIUM ELABORE

V.1. Introduction

Le zirconium possède deux variétés allotropiques : l'une α -stable jusqu'à 862 °C et de symétrie hexagonale pseudo-compact ($c / a = 1,593$ à 25 °C), l'autre β -stable aux hautes températures est cubique centré.

La solidification du zirconium se produit par apparition dans le métal liquide, de petits cristaux de la phase β de structure cubique centrée jusqu'à 865 °C. Au-dessous de cette température, il se produit une transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ du type martensitique ou bainitique, suivant la vitesse de refroidissement. Cette dernière phase a une structure hexagonale compacte jusqu'à l'ambiante.

Par ailleurs, La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ s'effectue, ainsi que l'a montré Burgers [27], par un mécanisme partiellement martensitique (martensite de hautes températures, donc non purement aciculaire). Les relations d'orientation proposées par Burgers sont :

$$(0001)_\alpha // (101)_\beta \text{ et } \langle 11 \bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 111 \rangle_\beta$$

Il convient alors de conclure qu'un cristal β peut donner théoriquement naissance à 12 orientations α différentes ; inversement, un cristal α peut théoriquement donner naissance à 6 orientations β .

La caractérisation d'un lingot concerne en premier, l'analyse macrographique pour déterminer les défauts d'élaboration dans le four à arc (soufflures, retassures, fissures). Ensuite, on passe à la mesure de la dureté et l'observation micrographique. Enfin, on termine par des analyses chimiques (fluorescence X et EDX).

Nous avons sélectionné un lingot de zirconium en vue de le caractériser et le qualifier. Notre choix s'est porté sur le lingot de l'essai N°3, et cela malgré la présence de deux phases distinctes. La deuxième phase (partie supérieure) est le résultat de la fusion accidentelle d'une partie de la tête d'électrode en acier inoxydable 18/8. De plus amples détails seront développés ultérieurement.

V.2. Description du lingot élaboré

Après une durée de refroidissement d'une heure à l'intérieur du four à arc, l'observation visuelle du lingot extrait (voir figure V - 01), montre les détails suivants :

- **Bord périphérique du pied** : elle présente quelques fissures et contient du matériau non fusionné. Ce défaut est dû à la puissance de l'arc qui est choisie faible dans le but de former le bain liquide au début de la fusion d'une part, et à la durée de l'opération qui est très courte d'une autre part.
- **Zone de pied** : elle possède une surface argentée, lisse et elle renferme quelques pores. Cela résulte du faible dégazage au début de la fusion.
- **Zone du milieu** : elle est caractérisée par la présence de taches de couleur gris opaque et de pores pouvant atteindre 2 mm de profondeur. Ces taches proviennent probablement des impuretés volatiles (magnésium et chlore) qui se déposent sur les parois froides du creuset et contaminent ainsi la surface du lingot solidifié.
- **Zone de la couronne** : elle représente la partie supérieure du lingot. La couleur nous renseigne sur le comportement de l'arc électrique durant la fusion. Ainsi, la couleur bleue obscure montre que l'arc électrique a été instable. Alors qu'un arc stable produit une couleur qui se rapproche du violet. Cette zone comporte aussi des pores plus ou moins gros et quelques fissures.

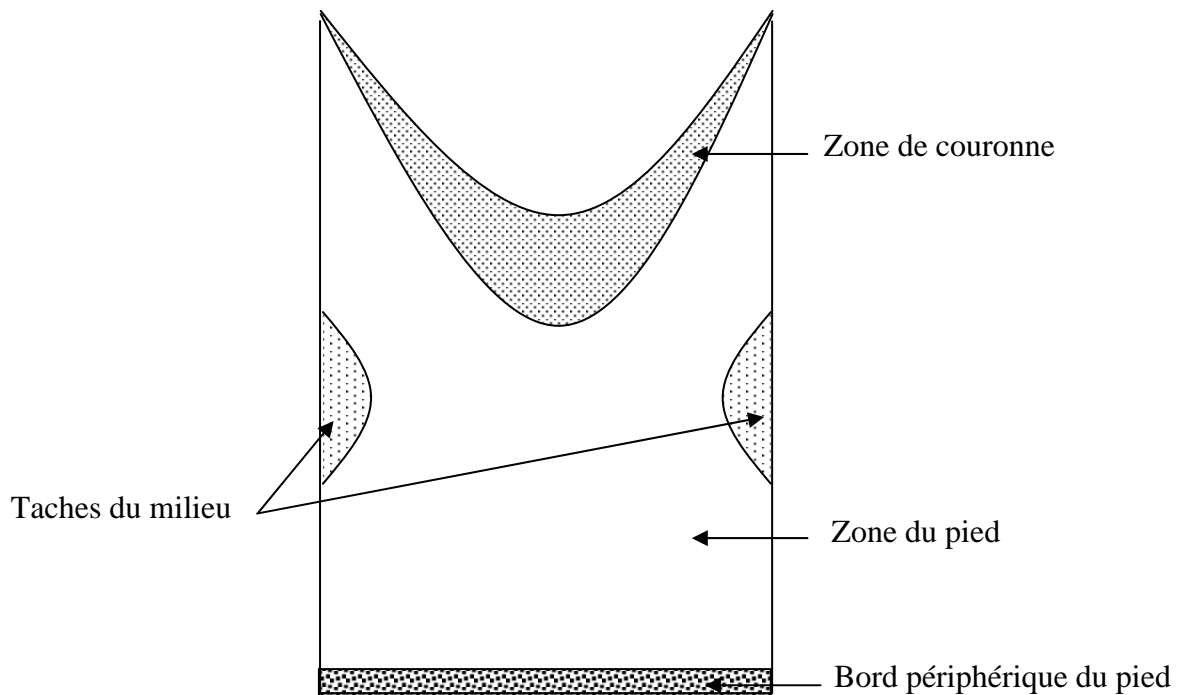


Figure V – 01 : représentation schématique du lingot de zirconium élaboré

V.3. Analyse et observation métallographique

a) Préparation métallographique

Le lingot est découpé transversalement par électroérosion pour observation et analyse. Cette technique consiste à fusionner localement le métal à découper en appliquant une décharge électrique à travers un fil métallique très fin. L'ensemble est immergé dans un bain de refroidissement (eau). Hormis l'avantage de ne pas générer une perte de matière, cette méthode modifie les propriétés métallographiques en surface de l'échantillon. Elle est due à la fusion localisée du métal, un polissage grossier permet d'atteindre la partie non altérée.

Pour l'opération de polissage, nous avons utilisé du papier émeri par ordre décroissant de granulométrie : 120, 180, 240, 320, 400, 600, 1000. Enfin, on termine par le polissage de finition sur un papier feutre et une solution d'alumine. Un bain ultrasons permet d'éliminer les suspensions sur la surface de l'échantillon et dans les pores superficiels.

b) Attaque chimique

Le zirconium et ses alliages ont une structure cristalline hexagonale compact et la lumière polarisée est toujours utilisée pour leur examen métallographique.

Un polissage chimique est souvent pratiqué pour produire une attaque mineure. La plupart des solutions de polissage chimique contiennent de l'acide fluorhydrique (HF), qui attaque la surface, et HNO_3 et qui évite le maculage (action de couvrir de taches). L'eau distillée, le peroxyde d'hydrogène, la glycérine ou l'acide lactique peuvent être utilisés comme solvants.

Dans le cas où l'on utiliserait un polissage mécanique, la solution d'attaque est soigneusement appliquée à l'aide d'un coton imbibé, qui facilite également l'élimination des tâches. Toutes les solutions d'attaque contiennent du HF ou une substance similaire contenant de la fluorine.

Les solutions d'attaque utilisées sont : [28]

7 ml HF	}	Pour les alliages Fe-Zr-Cr
45 ml HNO_3		
45 ml H_2O		

90 ml H_2O	}	Pour la plupart des alliages de Zr
10 ml HF		

20 ml HF	}	Pour le Zr, essuyer l'échantillon avec du coton pendant 1-2 secondes.
1 ml HNO_3		
80 ml H_2O		

10 ml HF	}	Pour révéler la macrostructure, procéder à un polissage chimique en essuyant la surface de l'échantillon avec un coton imbibé de la solution d'attaque puis teinter dans une solution diluée avec 3÷5 parties d' H_2O . Quand le contraste désiré sera obtenu, rincer avec de l'eau. L'échantillon peut aussi être teinté par chauffage à $T=400^\circ\text{C}$ dans l'air.
45 ml HNO_3		
45 ml H_2O		

c) Observation macrographique

L'examen au microscope peut ne pas être représentatif de l'état brut de l'échantillon étudié du moment que seulement de petits domaines sont examinés, particulièrement si le composant est hétérogène. Il est préconisé d'effectuer un examen macroscopique avant la préparation des échantillons pour l'examen au microscope afin de déterminer les centres d'intérêt significatifs.

L'examen macroscopique est souvent effectué pour étudier ce qui suit :

- Distribution générale des inclusions non-métalliques (traces de sulfures, traces d'oxydes, ...etc.).
- Localisation et ampleur des macroségrégations chimiques.
- Présence des défauts de solidification (soufflures, retassures, ...etc.)
- Nature de la structure de solidification.

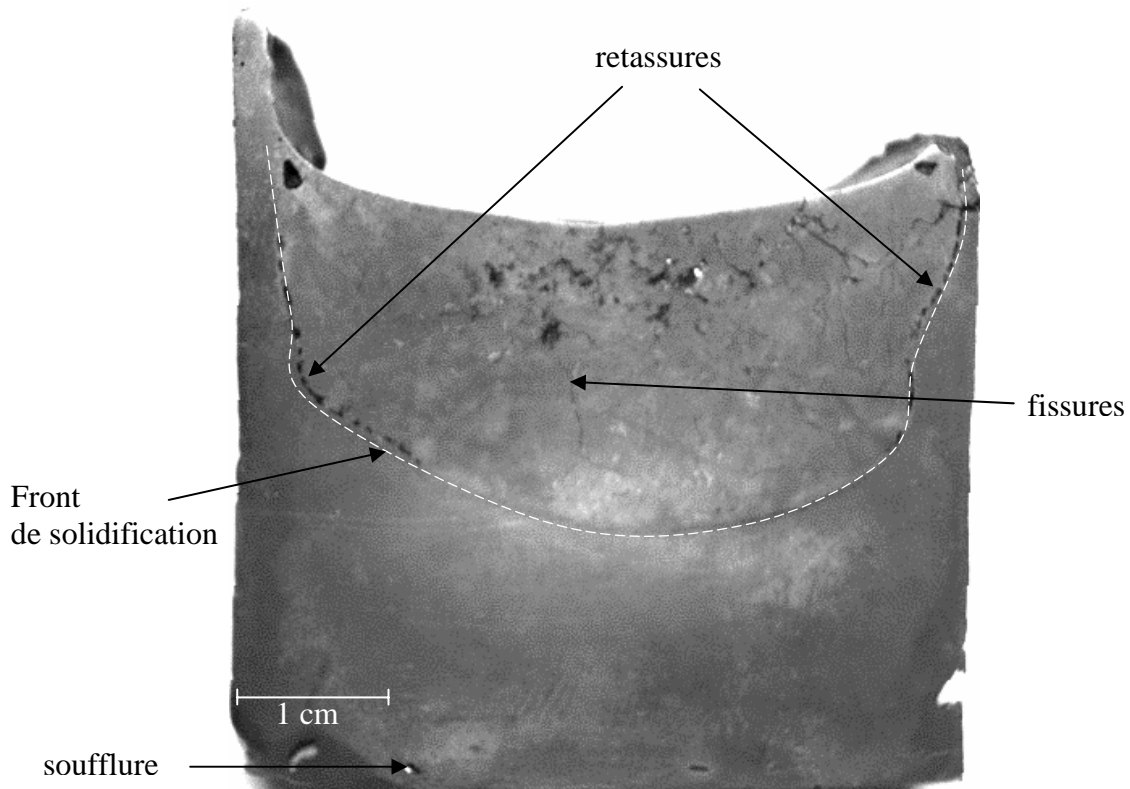


Figure V - 02 : macrographie du lingot de zirconium élaboré

Solution d'attaque (10 ml HF, 45 ml HNO₃, 45 ml H₂O)
puis teinter avec la même solution diluée 3 fois dans H₂O.

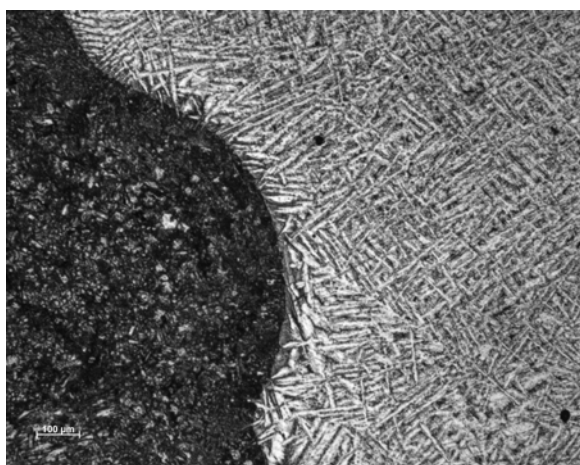
La macrographie de la section transversale du lingot élaboré est représentée sur la figure V – 02. Après polissage de cette section et attaque chimique, on peut remarquer la présence de deux phases distinctes, séparées par le front de solidification ; la première à la partie supérieure et la deuxième à la partie inférieure du lingot.

- a) Partie inférieure du lingot : c'est la partie saine du lingot, c'est le zirconium pur. Cette partie est exempte de défauts (porosités, retassures et soufflures), sauf la zone de pied, où l'on observe des macropores.
- b) Partie supérieure du lingot : cette partie est fortement fissurée. Des analyses ultérieures (Fluorescence X) ont confirmé qu'elle est constituée d'un alliage Zr-Fe-Cr-Ni (à cause de la contamination du bain par la fusion d'une partie de la tête d'électrode en acier inoxydable 18/8).

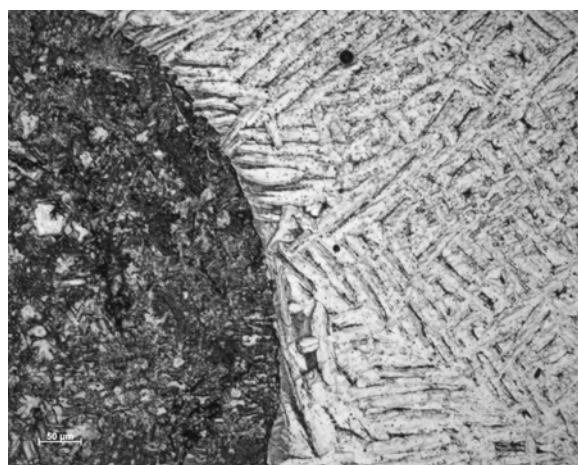
Ces deux phases sont séparées par un front de solidification (représenté en pointillé sur la figure) et des retassures sont visible le long de ce front. Ces retassures sont localisées sur la partie périphérique du lingot et cela est dû à la vitesse de refroidissement élevée au voisinage des parois de la lingotière, refroidie à l'eau. Cette vitesse de refroidissement provoque un retrait brusque du métal solidifié et par suite provoque des retassures le long du front de solidification.

d) Observation micrographique

Le lingot est découpé en petits échantillons de l'ordre de 20×15 mm pour l'examen au microscope optique. Les micrographies ci-dessous ont été prises au niveau de la jonction (de part et d'autre du front de solidification) et la solution d'attaque utilisée est : 20 ml HF, 1 ml HNO₃ et 80 ml H₂O ; pendant 1 à 2 secondes.



(G=50)



(G=100)

Figure V - 03 : micrographie de la structure brute de coulée du lingot de zirconium

La partie sombre (à gauche) représente la partie supérieure du lingot, contaminée avec l'acier inoxydable 18/8 de la tête d'électrode. Tandis que, la partie blanche (à droite) représente la partie inférieure du lingot et représente la phase α du zirconium de structure hexagonale compact. Cette phase est le résultat d'une transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$ du type martensitique. La phase α est de structure aciculaire sous forme d'aiguilles bien orientées par rapport aux cristaux β de la matrice initiale.

V.4. Analyse par fluorescence X

Pour étudier la distribution des différents éléments dans le lingot, nous avons découpé une plaque, de 2.5 mm d'épaisseur, au centre du lingot. Cette plaque est découpée à son tour en petits échantillons pour analyse par fluorescence X.

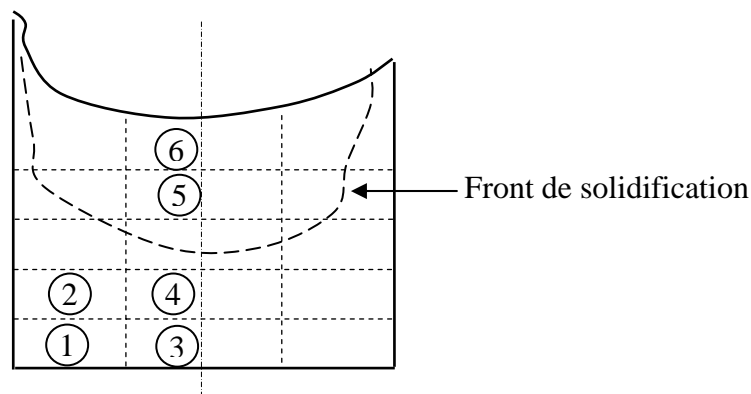


Figure V - 04 : découpage des échantillons pour analyse par fluorescence X

Ainsi, nous obtenons six échantillons représentatifs (voir la figure V - 04). Les échantillons N°1 et N°2 sont découpés sur la partie latérale du lingot, tandis que les échantillons N°3, N°4, N°5 et N°6 sont découpés sur la partie centrale du lingot. Les échantillons N°1, N°2, N°3 et N°4 sont situés dans la partie inférieure (partie zirconium) tandis que les échantillons N°5 et N°6 sont situés dans la partie supérieure du lingot (mélange zirconium - acier inoxydable 18/8).

Élément	Échantillon N°1 (%)	Échantillon N°2 (%)	Échantillon N°3 (%)	Échantillon N°4 (%)	Échantillon N°5 (%)	Échantillon N°6 (%)
C	< (*)	<	<	<	<	<
Mg	0.074	<	0.047	0.058	0.051	0.063
Si	<	<	<	<	<	0.27
Cl	0.058	0.053	0.052	0.1	0.12	0.083
Ti	0.26	0.27	0.38	0.37	0.13	0.11
Cr	<	<	<	<	6.8	7.5
Mn	<	<	<	<	0.49	0.5
Fe	<	<	<	<	41.2	42
Co	<	<	<	<	<	0.047
Ni	<	<	<	<	4.9	5.3
Cu	<	<	<	<	0.15	0.18
Zr	98.2	98.4	96.5	97.3	44.4	42.8
Mo	<	<	<	<	<	<
Hf	<	<	<	<	<	<
W	<	<	<	<	<	<

(*) < : la teneur est inférieure à 10 ppm.

Tableau V - 01 : Résultats des analyses par fluorescence X du lingot

A partir des résultats des analyses par fluorescence X des différentes parties du lingot (échantillons N°1 à N°6), nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Nous pouvons confirmer que la partie inférieure du lingot est du zirconium pur (échantillons N°1 (%Zr = 98.2), N°2 (%Zr = 98.4), N°3 (%Zr = 96.5) et N°4 (%Zr = 97.3)). Tandis que, la partie supérieure du lingot est un alliage Zr-Fe-Cr-Ni, conséquence directe de la fusion d’une partie de la tête d’électrode en acier inoxydable 18/8.
- On n’observe pas une contamination du lingot par le cuivre qui pourrait provenir de la lingotière en cuivre,
- On n’observe pas de contamination du lingot par le tungstène qui pourrait provenir de l’électrode en tungstène lors du soudage TIG.
- La contamination par fusion d’une partie de la tête d’électrode n’a pas atteint la partie inférieure du lingot. Cependant, après solidification de la partie inférieure du lingot, constituée du zirconium, le bain a été contaminé par l’acier inoxydable et cela à la fin de l’opération. Néanmoins, seulement la partie supérieure du lingot a été contaminée (en dessous du front de solidification).

V.5. Analyse au Microscope Electronique à Balayage (EDX)

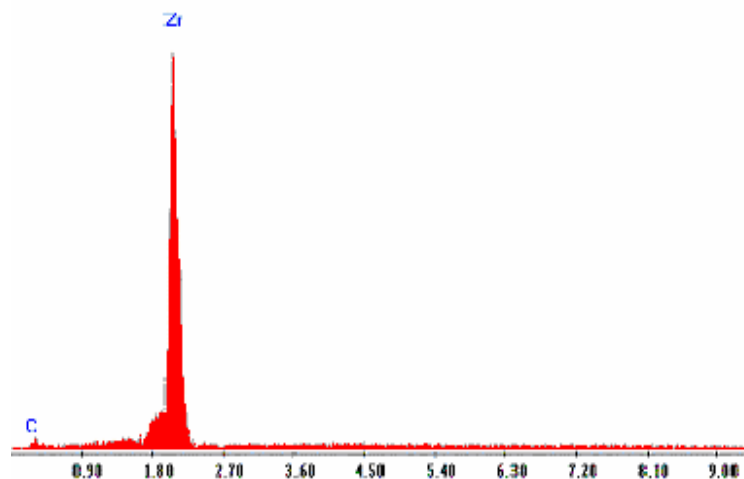
Des analyses au microscope électronique à balayage (Scanning Electronic Microscope) ont permis de confirmer encore une fois, la présence de deux phases distinctes :

1. Partie inférieure du lingot : elle peut être considérée du zirconium pur à 99 %. Cette phase se localise dans la partie inférieure du lingot. Elle est caractérisée par son aspect brillant et on remarque l’absence de porosités et des inclusions.

Element	Wt %	At %	Z	A	F
ZrL	99.53	99.23	0.9996	0.9975	1.0000
FeK	0.47	0.77	1.0868	0.8918	1.0000
Total	100.00	100.00			

Tableau V - 02 : Résultats des analyses par EDX de la partie inférieure du lingot

KV : 25.00 Tilt: 0.70 Take-off: 35.49 Tc: 100.0
 Det Type : UTW, Saphir Res: 131.84 Lsec: 458

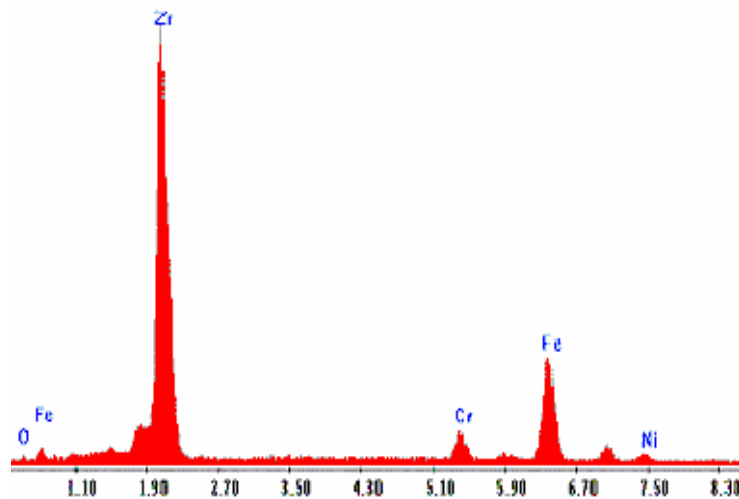


2. Partie supérieure du lingot : elle peut être considérée comme un alliage Zr-Fe-Cr-Ni : cette phase se localise à la partie supérieure du lingot. Elle est due à la fusion imprévue de la tête d'électrode en acier inox. Elle se caractérise par la couleur sombre et présente des fissurations abondantes (visible à l'œil nu). On remarque aussi des retassures aux frontières avec la phase précédente.

Element	Wt %	At %	Z	A	F
ZrL	71.59	60.48	0.9773	0.8645	1.0002
CrK	4.44	6.58	1.0534	0.8623	1.0337
FeK	21.83	30.12	1.0593	0.9100	1.0035
NiK	2.14	2.81	1.0822	0.9076	1.0000
Total	100.00	100.00			

Tableau V - 03 : Résultats des analyses par EDX de la partie supérieure du lingot

kV: 25.00 Tilt: 0.70 Take-off: 35.59 Tc: 100.0
 Det Type:UTW, Saphir Res: 131.84 Lsec: 168



V.6. Mesure de dureté

La dureté d'un corps dépend d'un grand nombre de paramètres : structure, nature et force des liaisons, forces de tension et compression, facilité d'écoulement plastique (déformation plastique) mobilité des dislocations, énergie de surface, etc. La pénétration du diamant entraîne une compression du matériau. De nouvelles surfaces se forment, par fissuration ou par écoulement plastique. La dureté est donc en rapport direct avec la structure et la facilité de déformation plastique du matériau lors du relâchement des contraintes.

La mesure de la dureté nous renseigne sur le degré de contamination en oxygène du lingot de zirconium. L'oxygène a une influence importante et doit être considéré non pas comme une impureté mais comme un élément d'alliage. Le tableau ci-dessous représente la variation de la dureté HV du zirconium en fonction de la composition en oxygène [29]

Teneur en oxygène (ppm)	Dureté HV
500	146
800	160

Tableau V - 04 : Caractéristiques de dureté à température ambiante du zirconium [29]

Emplacement	localisation	Dureté HV30, charge 29.4 N
Partie inférieure du lingot	Parois latérales du lingot	150
	Pied du lingot	160
	Cœur du lingot	160
Partie supérieure du lingot	Voisinage immédiat de la jonction (coté supérieur)	270
	Partie supérieure	160

Tableau V - 05 : Résultats de mesure de la dureté du lingot de zirconium élaboré

Conclusion

A partir des résultats de mesure de la dureté Vickers des différentes parties du lingot, nous pouvons conclure que :

- La zone de pied et du cœur du lingot sont fortement contaminées en oxygène.
- La zone latérale du lingot est contaminée en oxygène, mais d'un degré moindre que d'autres zones.
- En comparant les résultats des mesures de dureté obtenues, nous pouvons dire que la teneur en oxygène à la périphérie du lingot avoisine 500 ppm, tandis qu'au pied et au cœur du lingot elle avoisine 800 ppm. Ce résultat semble logique, en raison de la ségrégation de l'oxygène. Par conséquent, la périphérie du lingot est la première à se solidifier (contact direct avec la lingotière refroidie), tandis que l'oxygène ségrège au cœur du lingot et reste piégé après solidification.

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce mémoire était la maîtrise de toutes les étapes d'élaboration d'un lingot en zirconium, à savoir l'opération de compactage de l'éponge, le soudage des compacts et la fusion de l'électrode dans le four à arc sous vide.

Durant l'opération de compactage, nous avons constaté que la pression de compactage utilisée, de l'ordre de 50 Kg/mm^2 , est suffisante pour l'obtention des compacts de densité comparable avec des études menées précédemment (de l'ordre $5,5 \text{ gr/cm}^3$). La manière dont les particules d'éponge de zirconium sont disposées dans la matrice est d'une grande importance pour l'obtention de compacts ayant un bon état de surface et des densités désirées.

Le soudage des compacts a été l'opération la plus difficile à mettre en œuvre. La contrainte réside dans l'altération dans l'air du zirconium dès que la température dépasse $500/600^\circ\text{C}$; c'est pour cette raison qu'il faut satisfaire à une double condition : utiliser un gaz purifié (argon ou hélium) et préserver totalement le métal.

Le procédé de soudage utilisé est le soudage TIG (Tungsten Inert Gas) dans une boîte à gants et dans une atmosphère d'argon. Nous avons opté pour le mode de soudage utilisé par les Allemands qui consiste à effectuer une soudure radiale entre deux compacts successifs puis quatre soudures longitudinales tout le long de l'électrode.

Le problème rencontré est de trouver un mode d'assemblage adéquat entre l'électrode (en éponge de zirconium) et la tête d'électrode (en acier inoxydable), du moment que la jonction par soudage Zirconium / Acier inoxydable est fragilisé. Il est indispensable, pour des études ultérieures, de concevoir une tête d'électrode de même nature que celle de l'électrode, à savoir en zirconium ou en zircaloy ; et cela pour rendre possible la jonction par soudage entre l'électrode et la tête d'électrode.

Dans le but de comprendre le fonctionnement du four à arc et l'effet des différents paramètres opératoires sur la vitesse de fusion et la qualité du lingot, nous avons effectué une série d'expérimentations de fusion à l'aide des électrodes en acier inoxydable 18/8. Ce qui nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La vitesse de fusion diminue rapidement lorsque l'on augmente la longueur d'arc, et augmente notablement lorsque la longueur d'arc diminue.
- Pour une longueur d'arc donnée, il existe une intensité du courant limite au-dessous de laquelle l'arc ne peut plus être maintenu et s'éteint.
- La vitesse de fusion augmente uniformément avec l'augmentation de l'intensité de courant.

Il nous a fallu effectuer trois essais pour arriver à l'élaboration d'un lingot de 4,5 cm de hauteur. Cela est dû au mode d'assemblage entre la tête d'électrode et l'électrode, qui n'est pas adéquat et qui, à chaque fois provoque la rupture de l'électrode dans le four à arc. Le lingot élaboré a subi une contamination due à la fusion d'une partie de la tête d'électrode en acier inoxydable 18/8. Cette fusion de la tête d'électrode s'est soldée par la présence de deux phases distinctes dans le lingot. La partie inférieure est celle du zirconium et la partie supérieure est la phase contaminée.

Des mesures de dureté ont été réalisées et indiquent le degré de contamination avec les gaz et en particulier, la teneur en oxygène dans différentes parties du lingot.

Il est préconisé d'effectuer un examen macroscopique avant la préparation des échantillons pour l'examen au microscope afin de déterminer les centres d'intérêt significatifs. Par ailleurs, des images macrographiques et micrographiques ont été réalisées.

La caractérisation chimique est effectuée avec la méthode d'analyse par fluorescence X. elle a permis de tirer les conclusions suivantes :

– Les analyses confirment que la partie inférieure du lingot est du zirconium pur (échantillons N°1 (%Zr = 98.2), N°2 (%Zr = 98.4), N°3 (%Zr = 96.5) et N°4 (%Zr = 97.3)). Tandis que, la partie supérieure du lingot est un alliage de type Zr-Fe-Cr-Ni.

- L'éponge de zirconium contient un taux élevé de titane,
- La présence des éléments (Cl et Mg) dans l'éponge de zirconium s'explique par le fait qu'ils sont utilisés dans le cycle d'extraction du zirconium (chloruration et réduction par le magnésium dans le procédé Kroll).
- Le taux du Hf est inférieur à 10 ppm,
- On n'observe pas une contamination du cuivre qui pourrait provenir du creuset,
- On n'observe pas de contamination du tungstène qui peut provenir de l'électrode en tungstène lors du soudage TIG.

PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS

☞ Concevoir un dispositif qui permet d'effectuer un compactage double action pour l'obtention de compacts de densité symétrique.

☞ Concevoir un dispositif qui permet d'effectuer le soudage longitudinal dans l'équipement de soudage radial. Munir l'équipement d'un mouvement de translation horizontal.

Dans le cas où l'on envisage d'élaborer de lingots de zircaloy, il faudrait se conformer aux exigences suivantes :

☞ Munir le creuset du four à arc d'un bobinage qui permettra le brassage électromagnétique du puits liquide pour assurer l'homogénéité du lingot élaboré. Le brassage électromagnétique possède aussi l'avantage de confiner l'arc électrique sous l'électrode et d'éviter les courts-circuits électrode / lingotière.

☞ Usiner une tête d'électrode en zircaloy. Et ceci pour rendre possible le soudage radial de la jonction « tête d'électrode/électrode ».

☞ Il est impératif de réaliser une deuxième fusion en prenant comme électrode le lingot de la première fusion. Cette deuxième fusion confère au lingot une bonne homogénéité chimique et un contrôle meilleur de sa structure métallurgique.

REFERRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. HERENGUEL, « métallurgie spéciale ; le zirconium et ses alliages », Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay (1962).
- [2] W.J.Kroll, « How commercial titanium and zirconium were born », Journal of The Franklin Institute, vol. 260, septembre 1955.
- [3] Roland Tricot, « The metallurgy and functional properties of hafnium », journal of nuclear materials 189 (1992) 277-288.
- [4] N. Basin, A.P. Lamaze, X. Robbe, M. Soustelle, «study of the magnesothermic reduction process of zirconium production», Récents progrès en génie des procédés; FRA; DA. 1999; Vol. 13 N° 66-67; vol. 1, 389-396; BIBL. 8 ref.: ISBN 2-910239-40-3.
- [5] N. THIEN CHI, J. VERNIOLLE, A. REMY, « production de hafnium nucléaire par le procédé VAN ARKEL », Journal of Nuclear Materials 12, N°3 (1964) 310-318.
- [6] J.A.L. ROBERTSON, « zirconium - an international nuclear material », journal of nuclear materials 100 (1981) 108-118.
- [7] G.BRAIHOTTE, J.C. COUTERNE, « élaboration de monocristaux de zirconium α et étude de leur perfection cristalline », Journal of Nuclear Materials 54 (1974) 175-189.
- [8] D.L. Douglass, « The metallurgy of zirconium », atomic energy review, AIEA – Vienna, (1971).
- [9] Yeon soo Kim and al., « High pressure hydriding of sponge-Zr in steam/hydrogen mixtures », journal of nuclear materials 246 (1997) 43-52.
- [10] Yeon soo Kim and al., « High pressure oxidation of sponge-Zr in steam/hydrogen mixtures », Journal of Nuclear Materials 245 (1997) 152-160.
- [11] Serge VACQUIE, « Arc électrique », Technique de l'ingénieur, vol. {D4}, D2870, p. 1-28.
- [12] Bertrand LE BOURGEOIS, « soudage à l'arc », Institut de soudure, publications de la soudure autogène (1994).
- [13] B.I. Medovar, « Arc-Slag remelting of steel and alloys », Cambridge International Science Publishing, England (1996).
- [14] A.Grellier, C.Dumont, S.Hans, J.Montagnon, P.-E.Richy, « Démarches de conception de produits à hautes caractéristiques en aciers et superalliages », Revue de Métallurgie, Cahiers d'Informations Techniques, (Nov. 2004).
- [15] Roland Tricot, « zirconium et hafnium - métallurgie », Technique de l'ingénieur, Métallurgie, vol. {ME3}, M2360, p. 1-14.
- [16] L. Falk, A. Jarly, D. Ablitzer, P.Paillère « Modélisation thermique de la refusion à l'arc sous vide d'alliages de zirconium », Mém. Et. Sci. Revue de métallurgie, (Avril 1990).
- [17] A. Jarly, « Modélisation mathématique du procédé de refusion à l'arc sous vide », La Revue de Métallurgie, Cahiers d'Informations Techniques. Vol. 100, no. 6, pp. 595-605. (Juin 2003).
- [18] A. Jarly, D. Ablitzer, « Modélisation des effets hydrodynamiques du brassage électromagnétique dans le procédé de refusion à l'arc sous vide », Mém. Et. Sci. Revue de métallurgie, (Jan. 1990)

- [19] A. Jardy, D. Ablitzer, « Comportement du puits liquide des lingots VAR (Vacuum Arc Remelting) », *Mém. Et. Sci. Revue de métallurgie*, (Juillet – Août 1990).
- [20] J.R. FABER, « Some aspects on the modeling of the *VAR process* (Vacuum Arc Remelting) », *Titanium 1990: Products and applications; Proceedings of the International Conference, Buena Vista, FL; UNITED STATES; 30 Sept.-3 Oct. 1990.* pp. 845-855. (1990).
- [21] G. Reiter, V. Marronier, C. Sommitsch, M. Gäumann, W. Schützenhöfer, R. Schneider, « Numerical simulation of the VAR process with *calcosoft*[®] – 2D and its validation »,
- [22] Mark WARD, « Electrical and Magnetic Techniques for Monitoring Arc Behaviour During Vacuum Arc Remelting of INCONEL 718 », *Interdisciplinary Research Center in Materials Processing, University of Birmingham.*
- [23] A. Jardy, L. Falk, D. Ablitzer, « Energy Exchanges during Vacuum Arc Remelting », *Ironmaking and Steelmaking (UK). Vol. 19, no. 3,* pp. 226-232. (1992).
- [24] A. Jardy, D. Ablitzer, « Mouvement du laitier et transferts thermique en refusion ESR », *Mém. Et. Sci. Revue de métallurgie*, (Avril 1989).
- [25] A. Jardy, S. Hans, D. Ablitzer, « A theoretical study of the influence of process parameters on the macrosegregation in Vacuum Arc Remelted β CeZ ingots », *Titanium'95 : Science and Technology*, (1996).
- [26] Z. Ali, M.K. Alam, S.L. Semiatin, « Thermal stresses during vacuum arc remelting (*VAR process*) », *Processing and Fabrication of Advanced Materials V; Cincinnati, Ohio; USA; 6-10 Oct. 1996.* pp. 715-732. (1996).
- [27] P. Chapelle, J.P. Bellot, A. Jardy, T. Czerwiec, X. Robbe, B. Champin, D. Ablitzer, « Comportement de l'arc électrique dans le procédé de refusion à l'arc sous vide », *Revue de Métallurgie, Cahiers d'Informations Techniques (France). Vol. 98, no. 12,* pp. 1129-1138. (2001).
- [28] A. ABOURA, « Elaboration d'un lingot de zircaloy – 4, alliage d'intérêt nucléaire, control de qualité et caractérisation », *Thèse de magistère, Haut Commissariat à la Recherche* (1986).
- [29] W. G. Burgers, *Physica* 1, 561 (1934)
- [30] O. KUBASCEVSKI, « *Metallurgical chemistry* », Pergamon press, 1979.
- [31] Daniel CHARQUET, « Propriétés du zirconium et du hafnium », *Technique de l'ingénieur, Métallurgie*, vol. {MB5}, M560, p. 1-6.
- [32] Daniel CHARQUET, « Traitements thermiques du zirconium et du hafnium », *Technique de l'ingénieur, Métallurgie*, vol. {MD2}, M1345, p. 1-6.
- [33] « Nature des précipités dans le zirconium de qualité nucléaire obtenu par le procédé Kroll », *Journal of Nuclear Materials* 110 (1982) 349-351.
- [34] E.J. RAPPERPORT, « Room temperature deformation processes in zirconium », *Acta metallurgica*, Vol. 7, (1959).
- [35] A. AKHTAR, A. TEGHTSOONIAN, « plastic deformation of zirconium single crystal », *Acta metallurgica*, Vol. 19, (1971).
- [36] R. DARRAS, P. KOCH, « Protection du zirconium contre l'oxydation aux températures élevées », *Journal of Nuclear Materials* 23 (1967) 98-102.