

CEA - R - 3517
PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

6.1

DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE
DANS LES SYSTEMES ZIRCONIUM-CUIVRE
ET ZIRCONIUM-NICKEL
ETUDE DES COMPOSES INTERMETALLIQUES
FORMES

par

Lucienne MENY, Michel CHAMPIGNY

DIRECTION DES PILES ATOMIQUES

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA - R - 3517

1968

Ca

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N. - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3517 - MENY Lucienne, CHAMPIGNY Michel

DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE DANS LES SYSTEMES
ZIRCONIUM-CUIVRE ET ZIRCONIUM-NICKEL, ETUDE DES
COMPOSES INTERMETALLIQUES FORMES

Sommaire. - Des diffusions à l'état solide ont été effectuées entre les couples de métaux purs Zr Cu et Zr Ni. Les essais ont eu lieu dans les conditions expérimentales suivantes: les échantillons ont été maintenus par une pression mécanique de 30 kg/cm^2 ; les recuits ont été effectués sous vide secondaire pendant des temps de 100 et 500 heures, à des températures comprises entre 650°C et 900°C . Dans tous les cas, il y a eu formation d'une zone de diffusion formée de plusieurs couches parallèles.

Les différents composés intermétalliques ont été étudiés par métallographie (microscopie optique et microdureté),

./.

CEA-R-3517 - MENY Lucienne, CHAMPIGNY Michel

SOLID STATE DIFFUSION IN ZIRCONIUM-COPPER AND
ZIRCONIUM-NICKEL SYSTEMS. STUDY OF THE INTER-
METALLIC COMPOUNDS FORMED

Summary. - Solid state diffusion has been provoked in pure Zr-Cu and Zr-Ni metal couples. The tests were carried out in the following experimental conditions: the samples were maintained at a mechanical pressure of 30 kg/cm^2 ; annealing was carried out in a secondary vacuum during 100 and 500 hours, at temperatures of between 650° and 900°C . In all cases, a diffusion zone made up of several parallel layers was formed.

The various intermetallic compounds have been studied by metallography (optical microscopy and micro-hardness) X-ray diffraction and micro-analysis with an electronic

./.

diffraction de rayons X et microanalyse à sonde électronique.

Dans le système Zr Cu, six composés ont été déterminés Zr_2Cu , Zr Cu, Zr_2Cu_3 , Zr Cu₄ et Zr Cu₅. Ces résultats confirment une récente publication qui mentionnait pour la première fois l'existence de Zr Cu₅ et précisait les compositions Zr Cu₃ et Zr Cu₄.

De la même manière, nous avons trouvé six composés stables à température ambiante dans le système Zr Ni : ce sont Zr_2Ni , Zr Ni, Zr_7Ni_{10} , Zr Ni₃, Zr Ni₄ et Zr Ni₅ ; confirmant pour quatre composés les résultats de chercheurs américains ; cependant, nous identifions comme Zr Ni₃ et Zr Ni₄ les composés qu'ils proposaient comme Zr_2Ni_5 et Zr_2Ni_7 .

./.

probe. In the Zr-Cu system, six compounds have been determined, Zr_2Cu , ZrCu, Zr_2Cu_3 , ZrCu₄ and ZrCu₅. These results confirm a recent publication mentioning for the first time the existence of ZrCu₅ and demonstrating the formulae ZrCu₃ and ZrCu₄.

In a similar manner, we have found six compounds, stable at room temperature, in the Zr-Ni system : these are Zr_2Ni , ZrNi, Zr_7Ni_{10} , ZrNi₃, ZrNi₄ and ZrNi₅ ; the results of American workers are confirmed for four of these compounds ; however we identify as ZrNi₃ and ZrNi₄ the compounds for which they proposed the formulae Zr_2Ni_5 and Zr_2Ni_7 .

./.

La comparaison de ces résultats suggère pour les deux systèmes ZrCu et ZrNi un diagramme d'équilibre du même type.

1968

25 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A comparison of these results suggests that the two systems ZrCu and ZrNi have the same type of equilibrium diagrams.

1968

25 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7e.

PLAN DE CLASSIFICATION

- | | |
|---|---|
| 1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS | 8. PHYSIQUE |
| | 8.1 Accélérateurs |
| | 8.2 Electricité, électronique, détection des rayonnements |
| 2. BIOLOGIE ET MEDECINE | 8.3 Physique des plasmas |
| 2.1 Biologie générale | 8.4 Physique des états condensés de la matière |
| 2.2 Indicateurs nucléaires en biologie | 8.5 Physique corpusculaire à haute énergie |
| 2.3 Médecine du travail | 8.6 Physique nucléaire |
| 2.4 Radiobiologie et Radioagronomie | 8.7 Electronique quantique, lasers |
| 2.5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine | |
| 3. CHIMIE | 9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES |
| 3.1 Chimie générale | |
| 3.2 Chimie analytique | |
| 3.3 Procédés de séparation | 10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS |
| 3.4 Radiochimie | 10.1 Protection sanitaire |
| | 10.2 Contrôle des rayonnements |
| 4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE | 10.3 Traitement des effluents |
| | |
| 5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE | 11. SEPARATION DES ISOTOPES |
| | |
| 6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX | 12. TECHNIQUES |
| 6.1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux | 12.1 Mécanique des fluides - Techniques du vide |
| 6.2 Effets des rayonnements sur les matériaux | 12.2 Techniques des températures extrêmes |
| 6.3 Corrosion | 12.3 Mécanique et outillage |
| | |
| 7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS | 13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE |
| 7.1 Neutronique et physique des réacteurs | 13.1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines |
| 7.2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité | 13.2 Etudes économiques, programme |
| 7.3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs | 13.3 Divers (documentation, administration, législation, etc...) |

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

- Rapport CEA-R-3517 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Direction des Piles Atomiques
Département de Métallurgie
Services de Technologie
Services de Recherches Métallurgiques Appliquées

DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE DANS LES SYSTEMES ZIRCONIUM-CUIVRE ET ZIRCONIUM-NICKEL ETUDE DES COMPOSES INTERMETALLIQUES FORMES

par

Lucienne MENY, Michel CHAMPIGNY
Communication présentée au 1er Congrès National Américain
de Microanalyse par Sonde Electronique
Washington (College Park), mai 1966

- Mai 1968 -

SOMMAIRE

I - BIBLIOGRAPHIE

- 1° - Système ZrCu
- 2° - Système ZrNi

II - METHODE EXPERIMENTALE - ESSAIS - RESULTATS

- 1° - Conditions expérimentales
- 2° - Méthodes d'études
- 3° - Résultats
- 4° - Mesures au microanalyseur à sonde électronique
 - a) - Conditions expérimentales
 - b) - Système ZrCu
 - c) - Système ZrNi
 - d) - Effet de numéro atomique
 - e) - Recherche de gradients de concentration

III - DISCUSSION

- 1° - Système ZrCu
- 2° - Système ZrNi
- 3° - Comparaison des deux diagrammes

IV - CONCLUSION

DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE
DANS LES SYSTEMES ZIRCONIUM-CUIVRE ET ZIRCONIUM-NICKEL
ETUDE DES COMPOSES INTERMETALLIQUES FORMES

Dans le cadre d'une étude de protection du Zirconium contre l'oxydation, nous avons été amenés à faire des dépôts de cuivre et de nickel sur du Zirconium, et à étudier les composés formés après des recuits de longue durée. Il était alors intéressant de comparer les phases intermédiaires des deux systèmes Zr-Cu et Zr-Ni.

I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1° - Système Zr-Cu

Le diagramme d'équilibre Zr-Cu (fig. 1) a été déterminé en 1953 d'après une étude faite sur des alliages fondus à l'arc, par métallographie, analyse thermique et diffraction de rayons X [1]. Il y a très peu de Cu en solution solide dans Zr α ou de Zr dans Cu ; il existe 5 composés intermétalliques : Zr₂Cu, ZrCu, Zr₂Cu₃, ZrCu₄ à fusion congruente, ZrCu₃ obtenu par réaction péritectique. Seule la structure de Zr₂Cu a été déterminée (structure tétragonale à faces centrées dont les valeurs des paramètres a et c publiées par [1] sont discutées par [2]).

Une étude de l'inter-diffusion à l'état solide des deux métaux purs a été publiée en 1965 [3]. Les cinétiques de croissance des différentes phases entre 650°C et 800°C sont étudiées ; elles montrent l'existence d'une sixième phase, pour laquelle la composition ZrCu₅ est proposée, après des analyses au microanalyseur à sonde électronique par CuK α .

2° - Système Zr-Ni

Le diagramme d'équilibre Zr-Ni (fig. 2) a été publié en 1961, d'après une étude faite sur des alliages fondus à l'arc [4], par analyse thermique, mesure de résistivité électrique, métallographie et diffraction de rayons X. Là encore, il y a très peu de Ni en solution solide dans Zr α et de Zr dans Ni.

Il existe six composés intermétalliques stables à température ambiante : Zr_2Ni , $ZrNi$, Zr_7Ni_{10} , Zr_2Ni_7 à fusion congruente, Zr_2Ni_5 et $ZrNi_5$ obtenus par réaction péritectique. La phase Zr_7Ni_{10} a un domaine d'existence compris entre 56,4 et 58,8 at/o de Ni. Une septième phase Zr_9Ni_{11} n'existe qu'au-dessus de 975°C. Les structures cristallines de certains de ces composés sont déterminées : Zr_2Ni est tétragonal, [2], $ZrNi$ et Zr_7Ni_{10} sont orthorombiques [5, 6]. La structure de $ZrNi_5$ (c. f. c.) avait été établie précédemment [7].

Dans une récente étude de compatibilité du nickel avec le Zircaloy 2 six phases stables à température ambiante sont obtenues après un recuit de 100 h à 735°C [8]. Une analyse au microanalyseur par $NiK\alpha$ semble confirmer l'existence des précédents composés sauf Zr_2Ni_5 . Après un recuit de 92 h à 900°C d'un couple Zr-Ni, d'autres chercheurs [9] ont seulement obtenu trois composés : Zr_2Ni , $ZrNi$ et Zr_7Ni_{10} : Il y a donc une assez grande diversité des résultats publiés dans la littérature.

II - METHODE EXPERIMENTALE - ESSAIS - RESULTATS

Nous avons effectué des diffusions à l'état solide entre les deux métaux purs, et étudié les phases intermédiaires obtenues, suivant une méthode classique utilisée pour la détermination des diagrammes [10], bien qu'elle présente certaines limitations :

- certaines phases peuvent ne pas apparaître au cours du traitement de diffusion,
- les domaines de stabilité des phases qui apparaissent peuvent différer de ceux correspondant aux conditions d'équilibre, en particulier encadrer une composition stoechiométrique.

En élevant la température, en augmentant la durée de diffusion et la pression appliquée, on réduit en général le domaine d'existence de ces phases à la seule composition stoechiométrique [11].

1° - Conditions expérimentales

Nos essais de diffusion ont lieu à partir des deux métaux purs, soit en source infinie, soit avec une source limitée d'un des deux métaux (feuille mince entre deux pastilles), sous vide secondaire ; les échantillons sont maintenus en contact par une pression mécanique de 30 bars, à des températures comprises entre 600 et 875°C (température maximale limitée par le plus bas eutectique) et pendant des temps pouvant atteindre 500 heures. Nous avons ainsi pu étudier des phases dont l'épaisseur dépassait 20 μ (allant parfois jusqu'à 100 μ).

2° - Techniques d'étude

Les techniques d'étude utilisées sont : la métallographie, la microdureté et la microanalyse par sonde électronique.

Les composés Zr-Cu sont polis électrolytiquement (cathode inox-bain acide phosphorique 100 + butylglycol 40 + alcool éthylique 40 + eau 2). Les composés ZrNi sont seulement polis au diamant 1 μ .

Les microduretés sont effectuées avec un diamant Vickers sous une charge de 15 ou 50 g maintenue 10 secondes. *

3° - Résultats

Les phases Zr-Cu sont présentées (fig. 3) après 100 h à 800°C : $ZrCu_5$ et $ZrCu_4$ se forment à partir des deux sources infinies de Zr et Cu ; en limitant la source de cuivre, les quatre autres phases se sont formées : $ZrCu_3$ au milieu, puis symétriquement Zr_2Cu_3 , $ZrCu$ et Zr_2Cu . Toutes ces phases réagissent en lumière polarisée. Les mesures de microdureté (fig. 4) sont comparées à celles de [3]. Nos valeurs sont toujours plus faibles, mais l'allure générale de la variation de dureté en fonction de la nature des phases est la même.

Les phases ZrNi sont présentées (fig. 5) après 100 h à 800°C : Zr_2Ni , $ZrNi$ et Zr_7Ni_{10} à partir de deux sources infinies Zr et Ni ; Zr_2Ni seul en limitant la source de nickel ; Zr_7Ni_{10} , puis Zr_2Ni_5 , Zr_2Ni_7 et $ZrNi_5$ en limitant la source de zirconium. Toutes ces phases réagissent en lumière polarisée, sauf $ZrNi_5$. Dans la gamme de température étudiée, seul le composé Zr_2Ni_5 n'a pas dépassé 5 μ , et s'est toujours présenté sous forme d'une fine bande à grains fins polarisant avec beaucoup de contraste. Les mesures de microdureté sont présentées (fig. 6) ; les mesures relatives à Zr_2Ni_5 et Zr_2Ni_7 sont douteuses : pour Zr_2Ni_5 trop mince, la mesure faite sous 15 g a été extrapolée pour 50 g ; Zr_2Ni_7 présente une structure à grains basaltiques qui entraîne une déformation des empreintes ; la dureté mesurée est sans doute trop faible.

La figure 7 compare les deux systèmes : les compositions atomiques et les duretés des phases intermédiaires ; sauf pour le résultat douteux de Zr_2Ni_7 , les duretés des composés correspondants sont peu différentes, et comme pour les métaux purs, les valeurs relatives aux composés de nickel sont supérieures à celles des composés de cuivre.

4° - Mesures au microanalyseur à sonde électronique

L'analogie ainsi mise en évidence nous a incités à vérifier les compositions des différentes phases par microanalyse à sonde électronique.

* 15 g est la charge utilisée par [3]

a) - Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un Microscan Mark II (construit par Cambridge). Les dosages ont été effectués par $ZrK\alpha$, $ZrL\alpha$, $CuK\alpha$ et $NiK\alpha$, à différentes valeurs de la haute tension. Les corrections de temps mort, fond continu, absorption et fluorescence par raie caractéristique ont été effectuées. Nous avons négligé la fluorescence par fond continu. La correction d'absorption a été faite selon la méthode de Philibert [12] modifiée par Duncumb et Shields [13]; la correction de fluorescence de $CuK\alpha$ et $NiK\alpha$ par $ZrK\alpha$ selon la méthode de Wittry [14]. Nous avons, en fait, pour ces corrections utilisé les valeurs tabulées par Colby [15]. Les coefficients massiques d'absorption μ utilisés sont ceux de Heinrich [16], qui sont en fait très peu différents des valeurs expérimentales [17]. Ces corrections sont faibles, sauf pour l'absorption de la raie $ZrL\alpha$.

b) - Système Zr-Cu

La figure 8 présente l'ensemble des mesures faites sur le système Zr-Cu (en abscisse le taux d'excitation $U = \frac{E_0}{E_c}$, et les valeurs des tensions accélératrices correspondantes; en ordonnée les teneurs en $\frac{C}{k_0}$ Cu et Zr). Chaque phase intermédiaire est ainsi représentée par une droite horizontale dont l'ordonnée est la concentration réelle C, k_0 est la concentration brute mesurée; k la concentration corrigée; la fig. 8 présente les valeurs C et k; les valeurs $|C - k|$ déterminées pour $ZrK\alpha$ et $CuK\alpha$ sont inférieures à 1%. Pour $ZrL\alpha$, les $|C - k|$ sont négatifs, les $[C - k_0]$ sont positifs, ce qui laisserait supposer que la correction d'absorption, donc les valeurs $\frac{\mu}{\rho}$ utilisées sont trop grandes ($\frac{\mu}{\rho} \text{ Cu} = 2261$; $\frac{\mu}{\rho} \text{ Zr} = 846$).

c) - Système Zr-Ni

La figure 9 est relative au système Zr-Ni; aux phases intermédiaires publiées ont été ajoutées les phases supposées homologues du milieu du diagramme Zr-Cu, c'est-à-dire Zr_2Ni_3 proche de Zr_7Ni_{10} , $ZrNi_3$ et $ZrNi_4$. Pour les phases dont la composition est certaine (c'est-à-dire dont la structure a été établie): $ZrNi_5$, Zr_7Ni_{10} , $ZrNi$ et Zr_2Ni , les valeurs $[C - k]$ relatives à $ZrK\alpha$ sont positives, et diminuent quand U augmente; par contre les valeurs $[C - k]$ du $NiK\alpha$ sont négatives. Pour Zr_7Ni_{10} un gradient de concentration a été trouvé, confirmant le domaine d'existence déjà mentionné, mais les limites de composition en sont légèrement différentes. Les mesures relatives aux deux autres phases, supposées Zr_2Ni_7 et Zr_2Ni_5 , semblent mieux correspondre à $ZrNi_4$ et $ZrNi_3$. Pour $ZrL\alpha$, les $[C - k]$ sont toujours négatifs ce qui là aussi laisse supposer que les valeurs de $\frac{\mu}{\rho}$ utilisés sont trop fortes ($\frac{\mu}{\rho} \text{ Ni} = 2034$).

* Une seule mesure a pu être effectuée sur cette dernière phase à cause de sa faible épaisseur.

d) - Effet de numéro atomique

La différence $|C - k|$, aux erreurs d'expérience près, est due à l'effet de numéro atomique; nous pouvons calculer les valeurs du facteur d'intensité k en fonction de la concentration [18]. La figure 10 présente ces courbes relatives aux mesures faites à 20 kV. Dans les alliages Zr-Cu ($Z = 40$ et $Z = 29$) le facteur d'intensité k est inférieur à 1,05. Dans les alliages Zr-Ni ($Z = 40$ et $Z = 28$), il est compris entre 1 et 1,10. La valeur calculée par [18] pour l'alliage CuAu à 2,6% de Cu, à 20 kV est 1,11 ($Z = 79$ et $Z = 29$); nos valeurs semblent donc raisonnables.

Dans les alliages Zr-Ni, les deux points relatifs à Zr_2Ni_5 et Zr_2Ni_7 sont nettement en dehors de la courbe définie par les quatre autres phases, alors que les points correspondants à $ZrNi_3$ et $ZrNi_4$ se trouvent sur cette courbe. Il semble donc que ces deux dernières formules soient plus près de celles des véritables phases formées.

Comme les numéros atomiques de Ni et de Cu sont voisins (28 et 29), le facteur de rétrodiffusion, R, est presque le même pour les alliages Zr-Ni et Zr-Cu. Par contre les $\frac{Z}{A}$ de Ni et Cu sont très différents ($\frac{Z}{A} \text{ (Ni)} = 0,478$; $\frac{Z}{A} \text{ (Cu)} = 0,456$; $\frac{Z}{A} \text{ (Zr)} = 0,438$). Cela veut dire que l'influence du facteur de pénétration S, fonction de $\frac{Z}{A}$, sera nettement plus importante dans les alliages Zr-Ni que dans les alliages Zr-Cu. Cette remarque a été faite par [18], qui ont prédit un effet de numéro atomique dans les alliages des deux éléments voisins Ni-Cu, alors qu'il n'y en a pas dans les alliages Cu-Zn. Les valeurs du facteur d'intensité que nous venons de déterminer sont bien en accord avec ces faits.

e) - Recherche des gradients de concentration

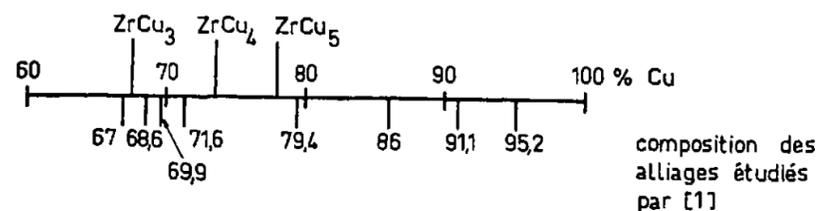
A 20 kV, par $CuK\alpha$ et $Ni\alpha$, un gradient de concentration a été recherché dans chacune des phases formées, la même phase étant obtenue par plusieurs recuits, correspondant à des temps et des températures de diffusion différents. Un gradient a été trouvé pour la seule phase Zr_7Ni_{10} (de 58 à 60 at/o Ni) au lieu de (56,4 à 58,8 at/o publiés par [3]). Il semble donc que, dans les présentes expériences, les compositions des phases formées correspondent aux conditions d'équilibre.

III - DISCUSSION

1° - Système Zr-Cu

Nos mesures (métallographie, microdureté, microanalyse par rayons X) confirment l'existence des six composés proposés par [3]. L'omission du dernier composé $ZrCu_5$ par

[1] peut être expliquée en reprenant le détail de leur étude : la composition des alliages qu'ils ont étudiés dans le domaine qui nous intéresse est représentée sur le schéma ci-dessous :



Leur erreur provient du fait qu'ils n'ont pas étudié d'alliage de composition comprise entre ZrCu₄ et ZrCu₅, et ils ont cru que l'eutectique de l'alliage à 79,4 était ZrCu₄ + Cu alors que c'est ZrCu₅ + Cu. Ils ne disent rien des trois suivants (86 - 91,1 - 95,2 % Cu), ce qui ne donne aucune indication précise sur la forme de la fin du diagramme. Cependant leur commentaire sur le liquidus déterminé vers 1115°C pour ZrCu₄ (open maximum) fait penser qu'il existe un péritectique à droite comme à gauche. A partir de ces déductions, nous proposons le diagramme d'équilibre Zr-Cu tel qu'il est présenté sur la figure 11, le composé ZrCu₅ se formant par réaction péritectique à une température comprise entre 1115°C et 965°C.

2° - Système Zr-Ni

Nos mesures sont en désaccord avec les résultats publiés par [4] concernant les composés intermédiaires Zr₂Ni₅ et Zr₂Ni₇ que nous pensons être ZrNi₃ et ZrNi₄. En fait, ces auteurs n'ont pas fait d'analyses chimiques de leurs alliages après fusion et supposent que la teneur en nickel après fusion est la teneur nominale. Il est possible que leurs résultats soient erronés du fait d'une différence entre les teneurs nominales et les teneurs réelles (Zr₂Ni₅ contient 61,7% Ni, ZrNi₃ en contient 65,9 ; de même Zr₂Ni₇ contient 69,25% Ni et ZrNi₄ 72,1%).

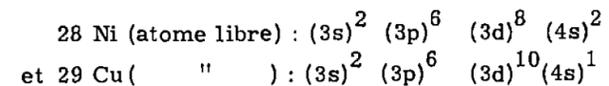
Leurs alliages sont toujours un mélange de deux phases (eutectique ou péritectique). Les structures des deux composés en question n'ont pas été déterminées, les diagrammes de diffraction étant d'après [4] trop compliqués pour permettre leur identification.

Nous proposons alors le diagramme d'équilibre Zr-Ni tel qu'il est présenté sur la figure 12 ; la forme du diagramme proposée par [4] est maintenue ; la phase ZrNi₄ est à fusion congruente et ZrNi₃ se produisant par réaction péritectique. De plus, nous avons déterminé le domaine d'existence de Zr₇Ni₁₀ entre 58 et 60 at/o Ni, c'est-à-dire entre Zr₇Ni₁₀ et Zr₂Ni₃.

3° - Comparaison des deux systèmes

La figure 13 présente alors les deux diagrammes proposés superposés : ils seraient du même type, les phases intermédiaires stables à température ambiante ayant la même concentration atomique (sauf pour Zr₂Cu₃ et Zr₇Ni₁₀).

Cela pourrait s'expliquer par les structures très peu différentes des atomes de nickel et de cuivre ; ils ne diffèrent que par le nombre des électrons 3d et 4s dont les énergies sont très peu différentes :



En fait, dans le nickel solide, il y a pour chaque atome une moyenne de 9,4 électrons dans l'état (3d), et seulement 0,6 dans l'état (4s) [19]. La structure électronique du cuivre solide est très proche de celle de l'atome libre de cuivre, puisque l'état (3d) est complet. Les structures électroniques des deux métaux solides seraient donc très proches l'une de l'autre ; on peut donc s'attendre à ce que les composés intermétalliques formés dans les deux cas avec le zirconium soient du même type.

La détermination complète des structures des composés binaires et l'étude des alliages ternaires ZrCuNi pourraient seules permettre de confirmer ces diagrammes.

Quelques essais d'oxydation de ces composés ont montré que les composés Zr₂Ni et Zr₂Cu admettent l'oxygène en solution solide interstitielle (et permettent donc la diffusion d'atomes d'oxygène à travers leur réseau), alors que les composés ZrNi et ZrCu ne l'admettent pas.

IV - CONCLUSION

Par des expériences de diffusion à l'état solide entre les métaux purs Zr et Cu d'une part, Zr et Ni, d'autre part, nous avons pu former tous les composés intermétalliques de ces deux systèmes. Une étude détaillée de métallographie, de microdureté et de microanalyse par sonde électronique a permis de les identifier, et de mettre en évidence une similitude totale entre les deux diagrammes d'équilibre.

L'étude à la sonde à différentes valeurs de la tension d'accélération a montré l'importance du facteur de correction de numéro atomique dans l'analyse de ce type de composés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- LUNDIN (C. E.) - Mc PHERSON (D. J.) - HANSEN (M.)
Study of Zr-Cu system - Journal of Metals - Transactions of AIME - février 1953 - p. 273.
- [2]- NEVITT (M.)
U. S. A. Energy Commission - ANL 6330 - 1960 - pp. 164 - 165.
- [3]- HILMANN (G.) - HOFFMANN (W.)
Diffusionsmessungen im System Cu-Zr - Zeitschrift für Metallkunde mai 1965-56-heft 5.
- [4]- KIRKPATRICK (M. E.) - LARSEN (W. L.)
Phase relationships in the Ni-Zr and Ni-Hf alloy systems-Transactions of the A. S. M. -
1961 - 54 - p. 580.
- [5]- KIRKPATRICK (M. E.) - BAILEY (D. M.) - SMITH (J. F.)
The structure of NiZr₂, NiZr and their Hf analogs - Acta Crystallographica 1962 - 15 -
p. 252
- [6]- KIRKPATRICK (M. E.) - SMITH (J. F.) - LARSEN (W. L.)
Structures of the intermediate phases Ni₁₀Zr₇ et Ni₁₀Hf₇ - Acta Crystallographica -
1962, 15 pp. 894 - 903.
- [7]- SMITH (E.) - GUARD (R. W.)
Investigation of the Ni-rich portion of the system Ni-Zr - Journal of Metals - 1957-9p. 1189
- [8]- BROSSA (F.) - HUBAUX (A.) - QUATAERT (D.) - SCHLEICHER (H. W.)
Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie - janvier 1966 - Etude de la compati-
bilité dans les systèmes Zy₂Al, Zy₂Cu et Zy₂Ni.

- [9]- SWEENEY (W. E.) - BATT (A. P.)
Electron probe and X Ray diffraction measurements of intermediate phases in Zr diffused with Cr, Fe, Ni, Cu and Mo - Journal of Nuclear Materials - 1964 - 13 - n° 1 - p. 87
- [10]- ADDA (Y.) - BEYELER (M.) - KIRIANENKO (A.) - MAURICE (F.)
Détermination de diagrammes d'équilibre par diffusion à l'état solide - Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie - 1961 - 58, n°9 - p. 716
et BEYELER (M.) - ADDA (Y.)
Influence des tensions internes sur la composition des phases formées par diffusion dans U-Cu et U-Al. - C. R. Ac. Sc. PARIS - 1961 - 253, pp. 2967 - 2969
- [11]- ADDA (Y.) - BEYELER (M.) - KIRIANENKO (A.)
Effet de la pression sur le composé intermétallique formé par diffusion entre l'uranium et le cuivre - C. R. Acad. Sc. - 1960 - 250 - pp. 115 - 117.
- [12]- PHILIBERT (J.)
A method for calculating the absorption correction in Electron probe microanalysis. X Ray optics and X Ray Microanalysis - Academic Press - New-York - 1963 - pp. 379-392.
- [13]- DUNCUMB (P.) et SHIELDS (P. K.)
Effect of Critical Excitation potential on the absorption correction in X Ray microanalysis - Washington - octobre 1964.
- [14] - WITTRY (D. B.)
Fluorescence by characteristic Radiation in electron probe microanalysis - U. S. C. E. C. R. - july 1962 - n° 84204.
- [15]- COLBY (J. W.) - NIEDERMEYER (J. F.)
U. S. A. E. C. Reports NLCO 914 - octobre 1964
NLCO 917 - octobre 1964
NLCO 944 - may 1965
- [16]- HEINRICH (K. F. J.)
X Ray absorption uncertainty - Washington - octobre 1964
The Electron Microprobe - John Wiley and Sons - 1966
- [17]- HUGHES (G. D.) et WOODHOUSE (J. B.)
Some studies of the mass absorption coefficients and fluorescence yields of a number of elements. Congrès d'Orsay - septembre 1965.
- [18]- ARCHARD (G. D.) - MULVEY (T.)
The present state of quantitative X Ray Microanalysis - part 2 - Computational Methods - British Journal of Applied Physics 1963 - vol. 4 - p. 626.
- [19]- HUME ROTHERY (W.)
Atomic theory for students in Metallurgy.

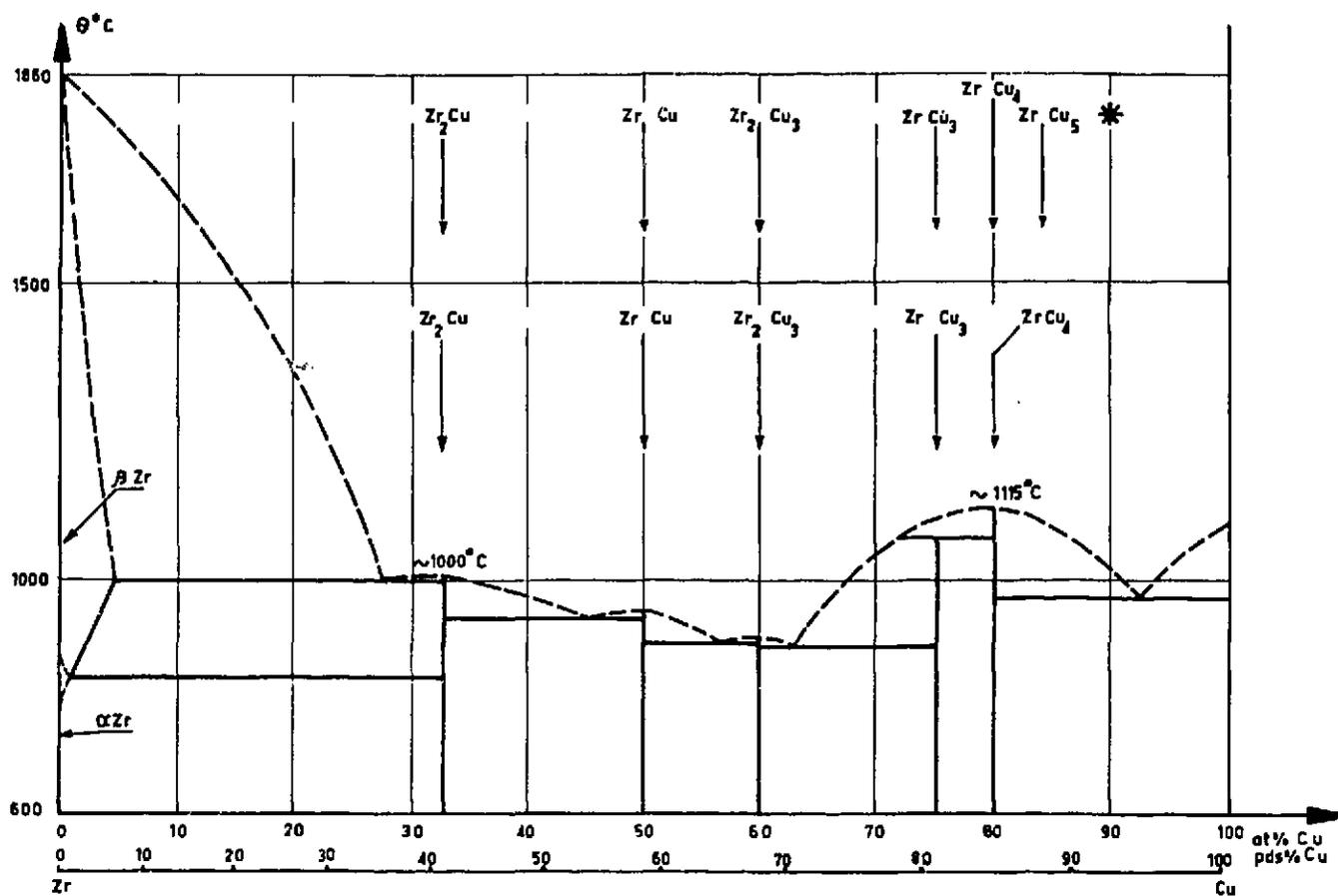


DIAGRAMME Zr-Cu HANSEN (1958)

* PHASES INTERMEDIAIRES PROPOSEES par HILLMANN et HOFFMANN (1965)

FIG. 1

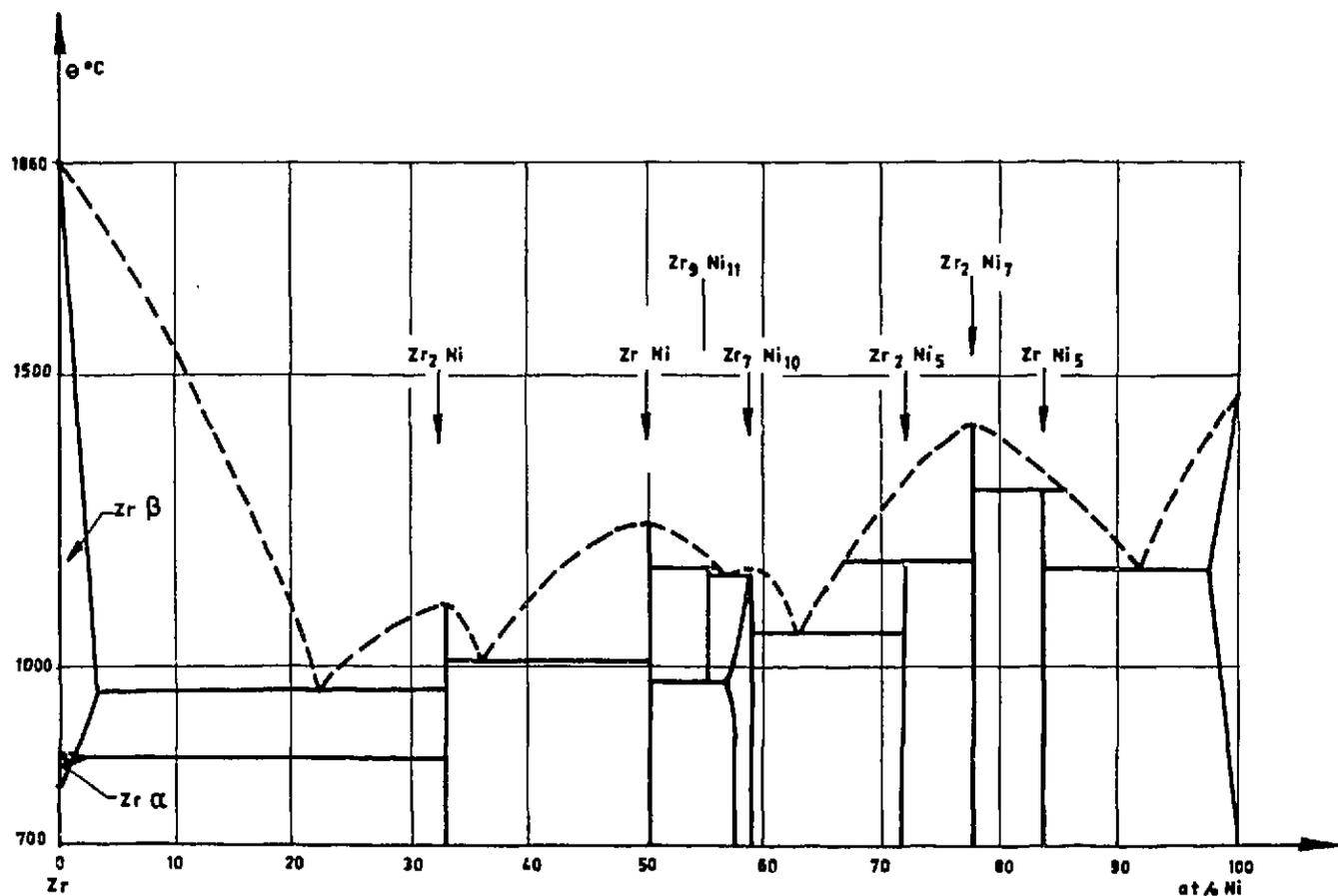


DIAGRAMME Zr-Ni (BIBLIOGRAPHIE) KIRKPATRICK ET LARSEN (1961)

FIG. 2

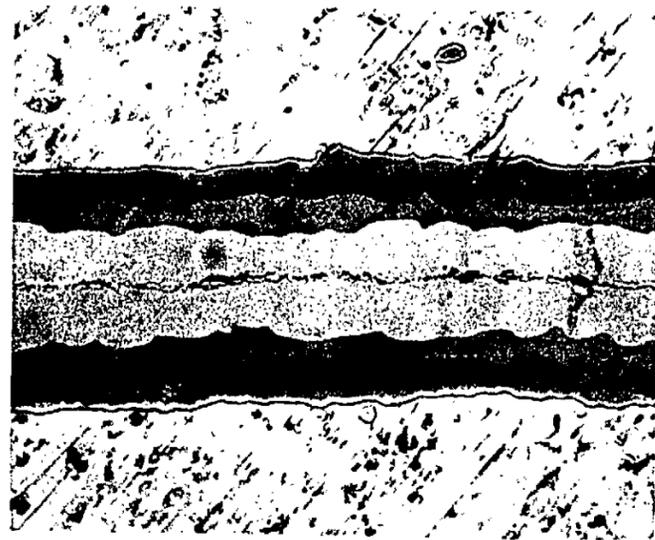
Zr - Cu

100 h . 800°C



Cu
 $ZrCu_5$
 $ZrCu_4$
 } ← 4 phases
 Zr

50μ



Zr
 ← Zr_2Cu $ZrCu$
 ← Zr_2Cu_3
 $ZrCu_3$
 ← Zr_2Cu_3 $ZrCu$
 ← Zr_2Cu
 Zr

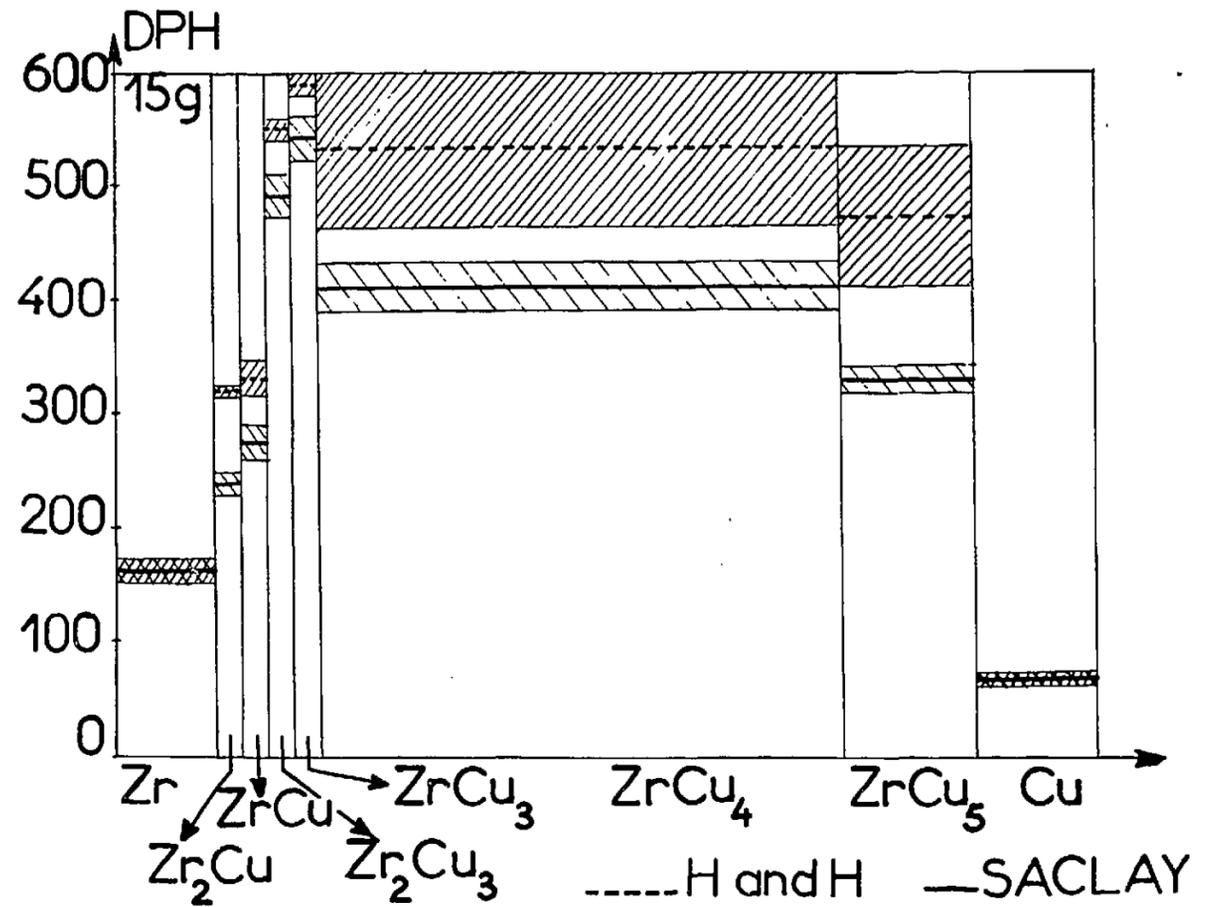
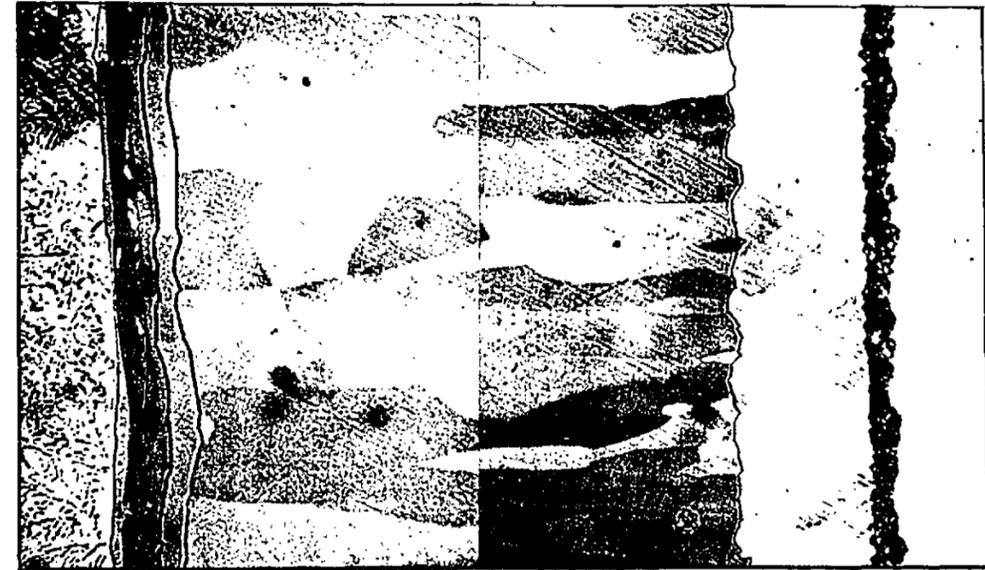
COMPOSES Zr-Cu - ETUDE MICROGRAPHIQUE

FIG. 3

Zr - Cu

500 h 850 °C

50μ

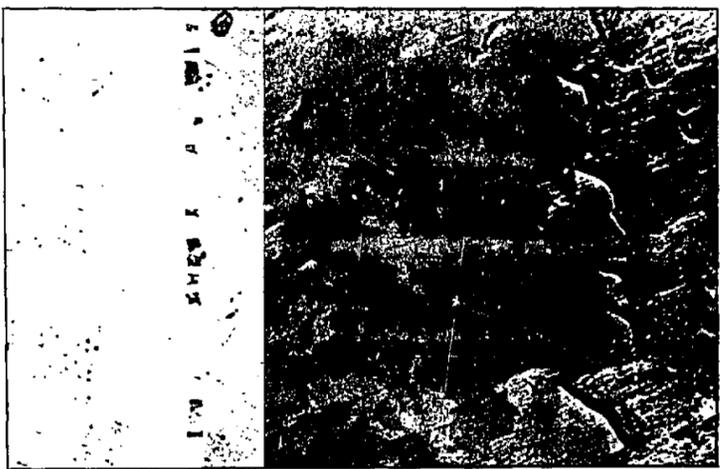
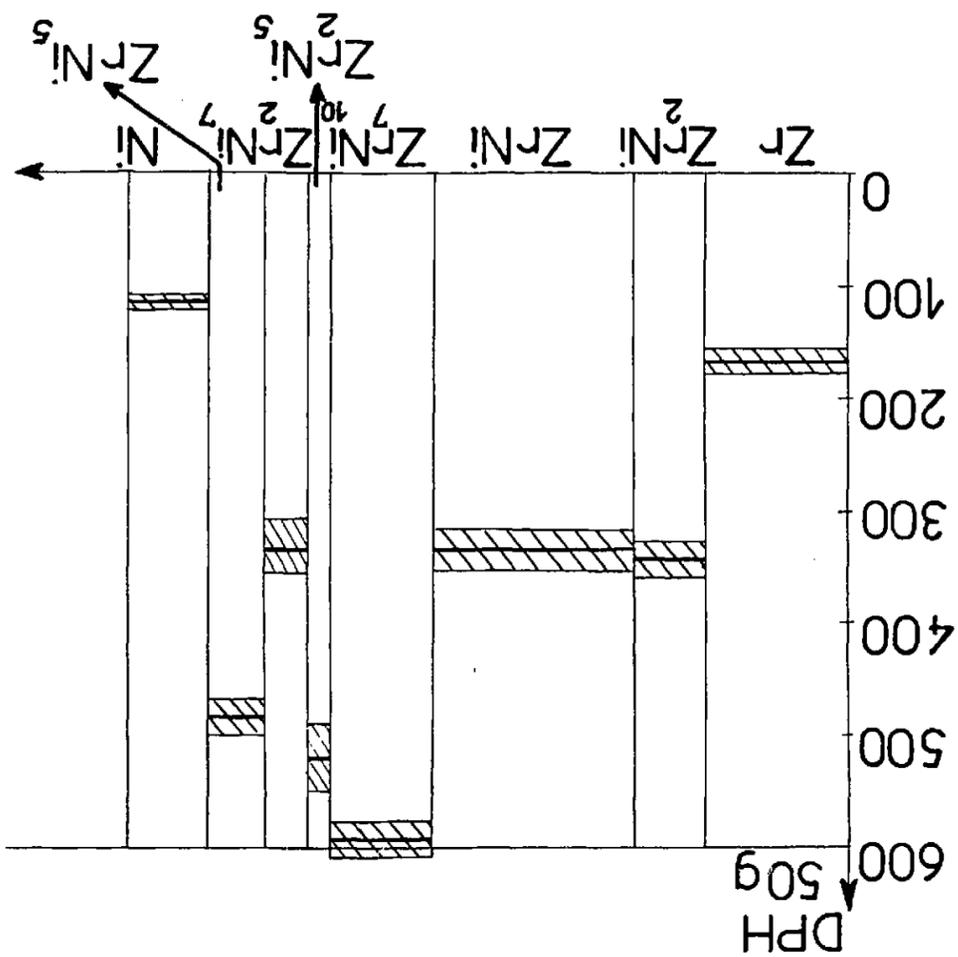


COMPOSES Zr - Cu - MICRODURETES

FIG. 4

FIG. 6

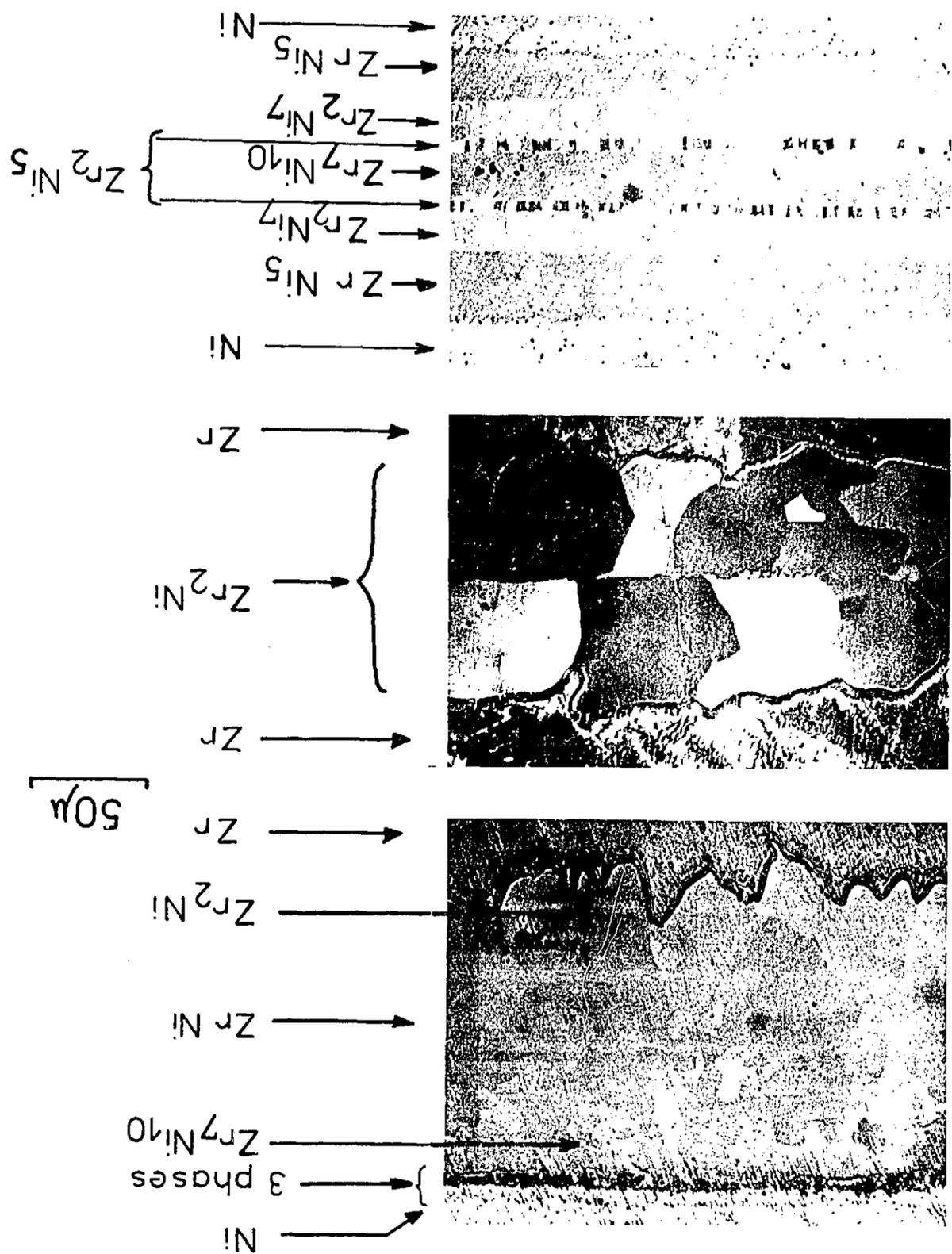
COMPOSES Zr-Ni-MICRODURETES



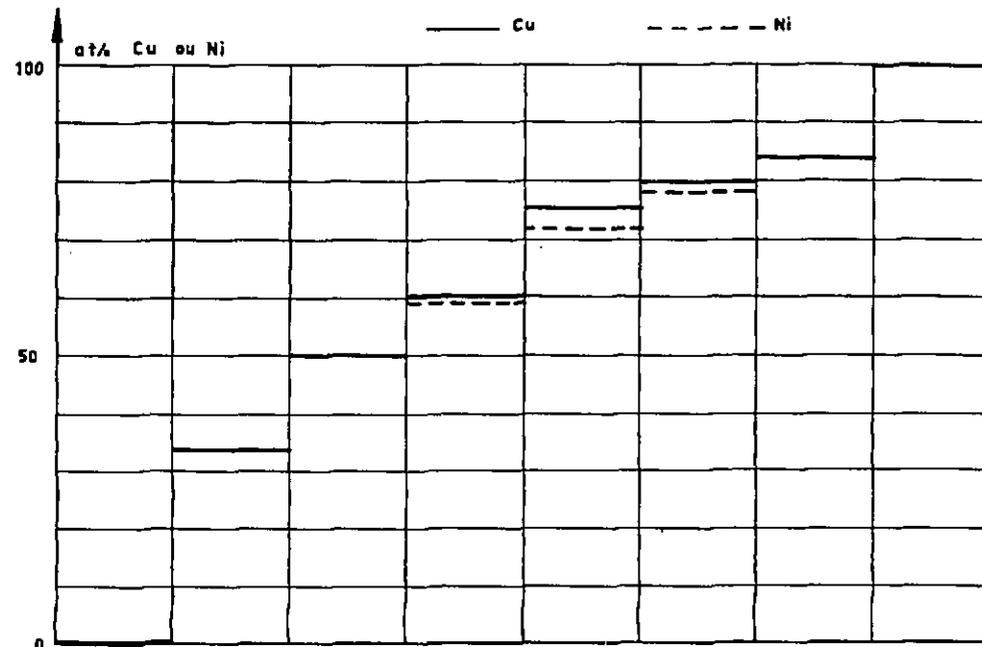
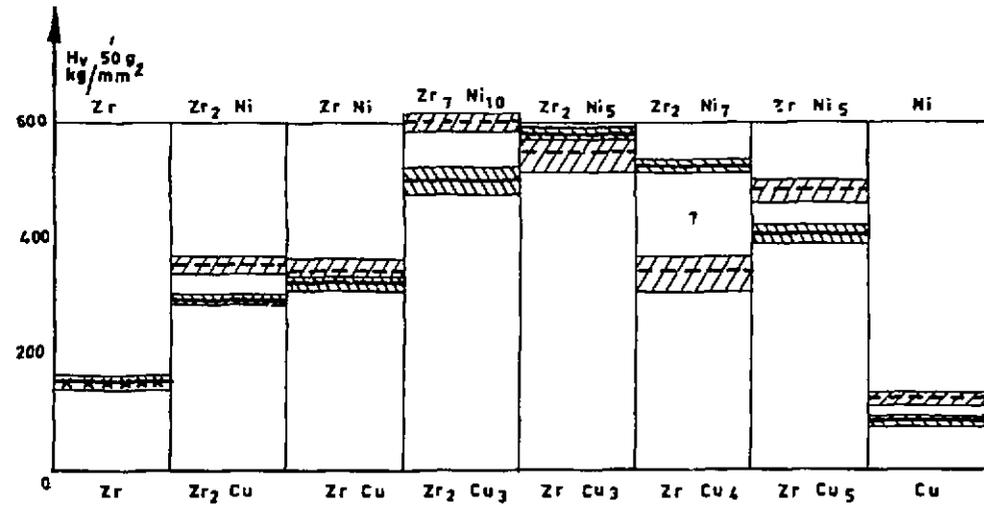
Zr-Ni 100 h 800°C

FIG. 5

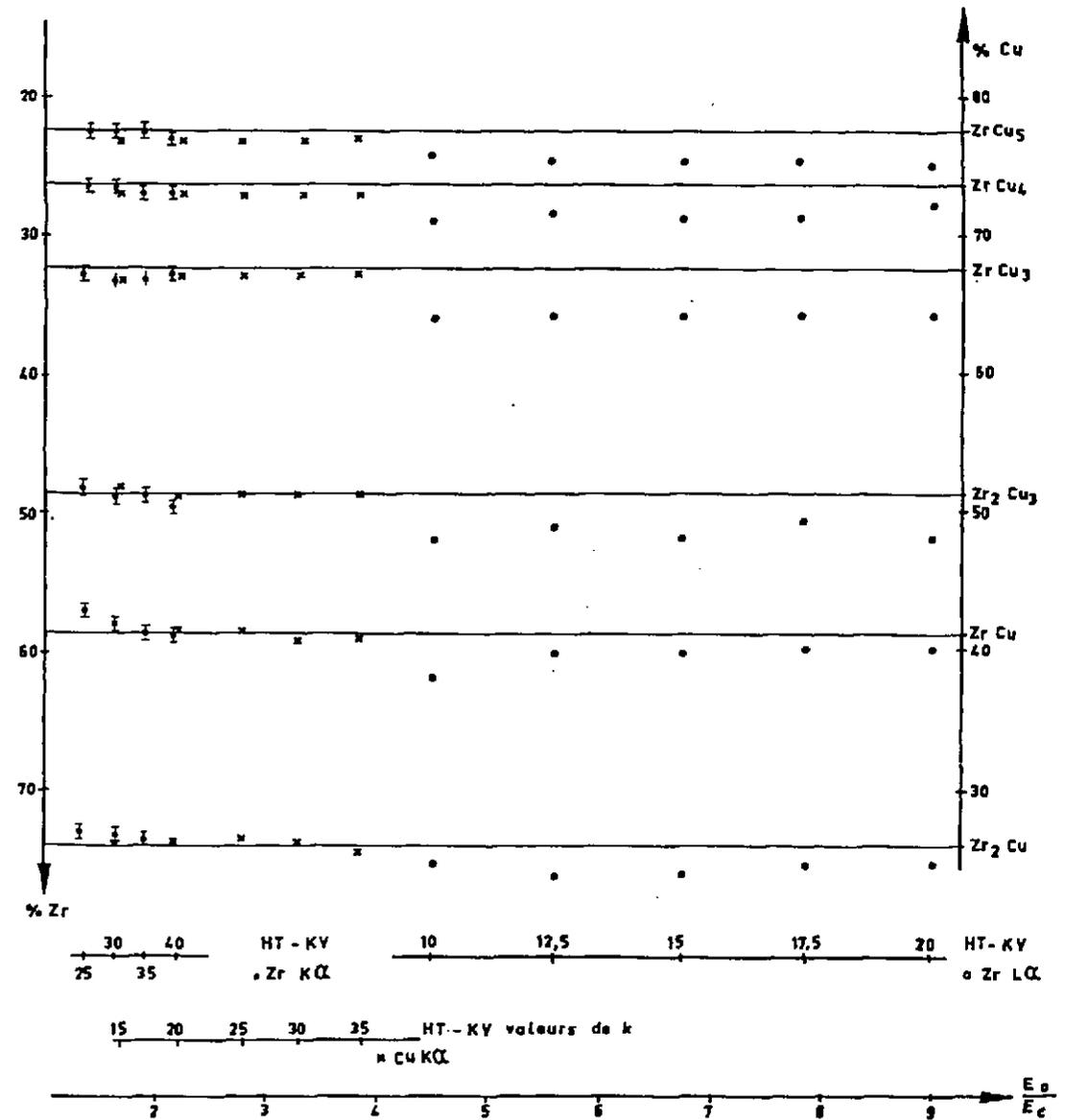
COMPOSES Zr-Ni-ETUDE MICROGRAPHIQUE



Zr-Ni 100h - 800°C

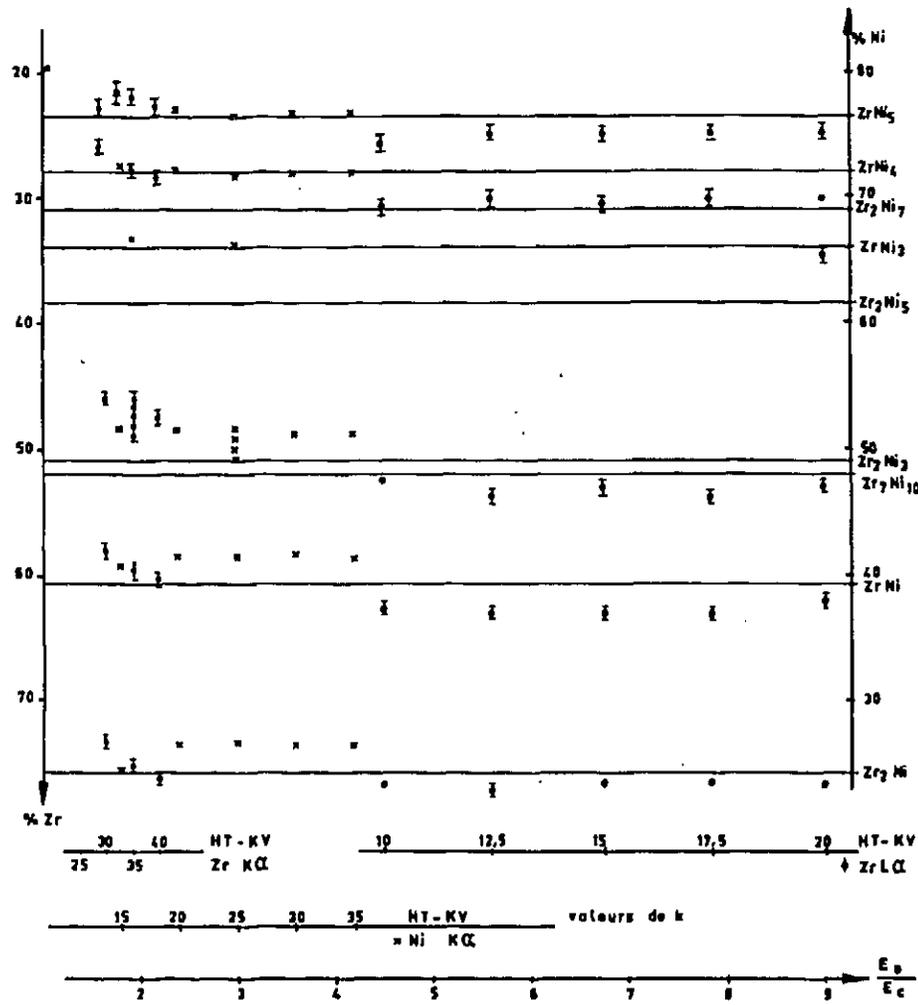


COMPARAISON DES DEUX SYSTEMES
PHASES INTERMEDIAIRES Zr-Cu et Zr-Ni MICRODURETE (VICKERS)
FIG. 7



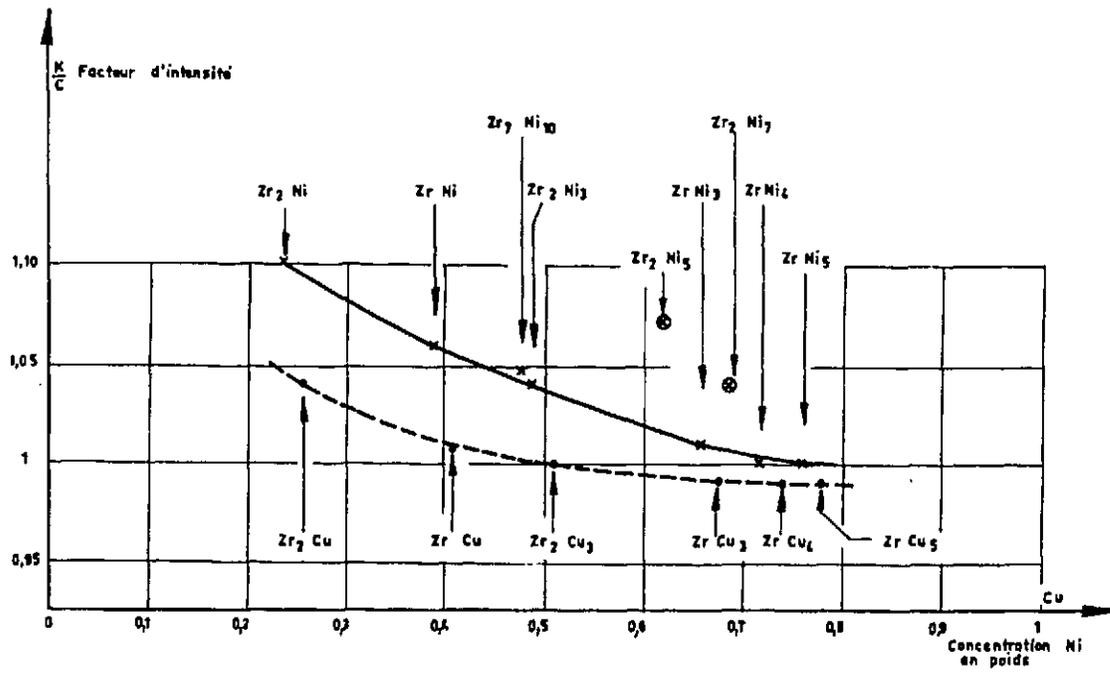
MESURES AU MICROANALYSEUR SUR COMPOSES Zr-Cu.
VALEURS DE k PAR Zr K α , Zr L α , Cu K α .

FIG. 8



MESURES AU MICROANALYSEUR SUR COMPOSES Zr-Ni
VALEURS DE k PAR Zr K α , Zr L α , Ni K α

FIG. 9



FACTEUR D'INTENSITE A 20 KV POUR LES DEUX SYSTEMES

FIG. 10

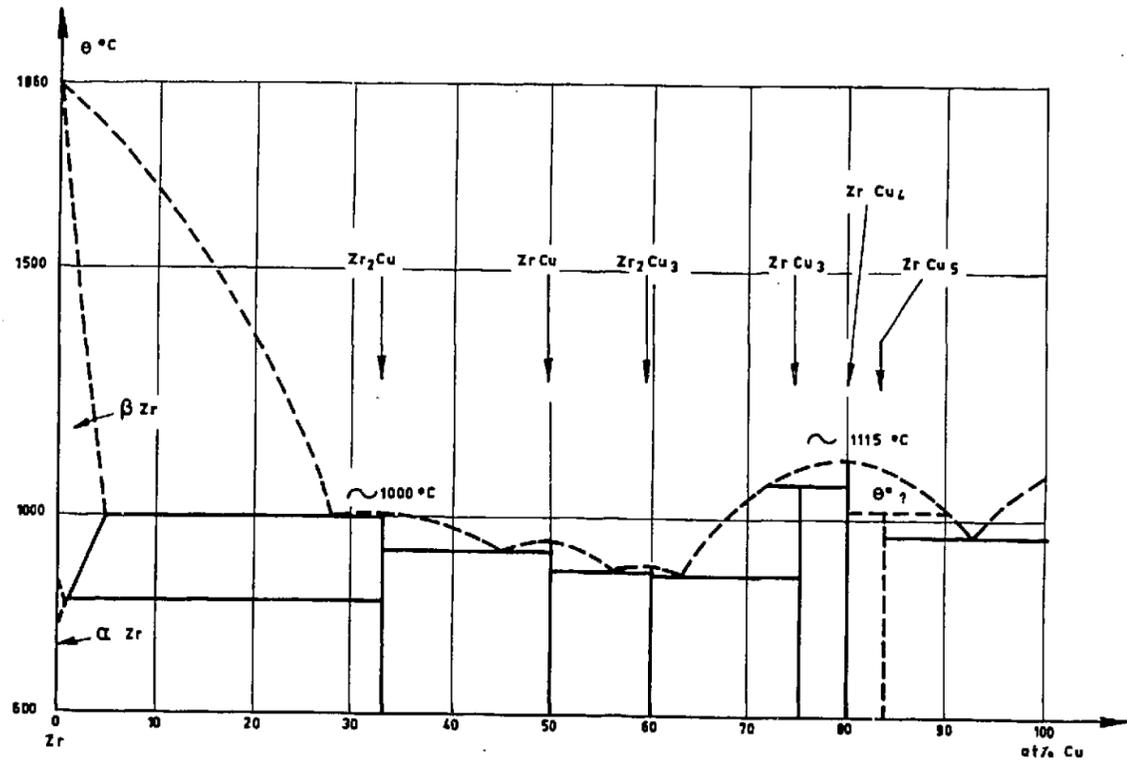
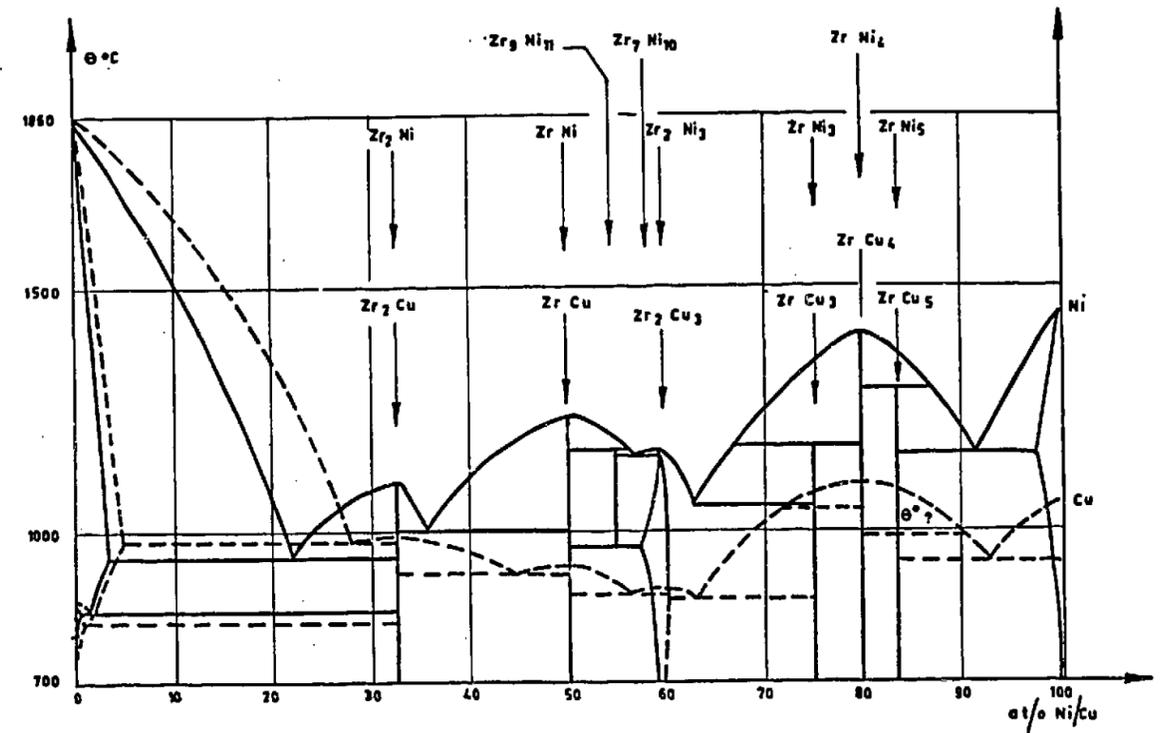


DIAGRAMME Zr-Cu PROPOSE

FIG. 11



COMPARAISON DES DEUX DIAGRAMMES PROPOSES

FIG. 13

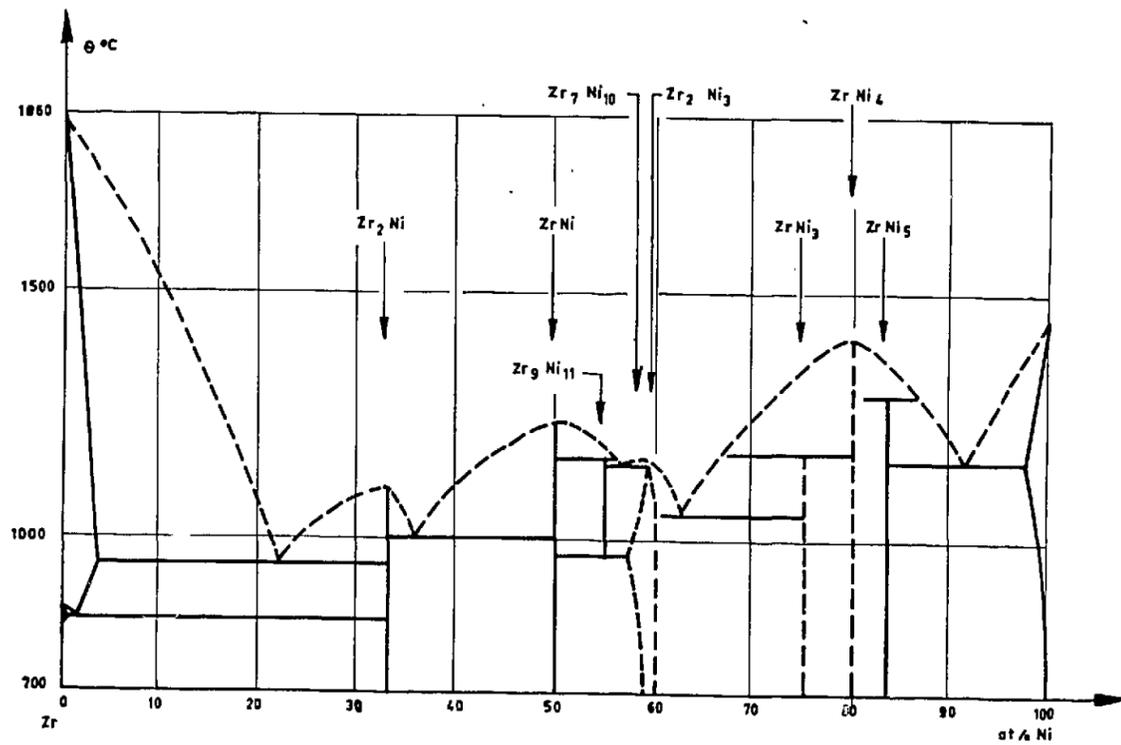


DIAGRAMME Zr-Ni PROPOSE

FIG. 12

Manuscrit reçu le 13 mars 1988

FIN