

Demande de soutien au programme GEDEPEON (renouvellement pour la période 2006-2007)

1/ Titre de la première proposition :

Prévision du comportement à la corrosion des aciers entrant dans la fabrication du réacteur MEGAPIE au contact du plomb ou de l'eutectique Pb/Bi(55,2wt.%) liquide.
Etude thermodynamique du système quinaire Bi-Fe-Hg-O-Pb.

2/ Membres de l'équipe :

Nicolas DAVID, Maître de Conférences, e-mail : nicolas.david@lcsm.uhp-nancy.fr

Tél. : 03 83 68 46 57 Fax : 03 83 68 46 11

Jean-Marc FIORANI, Maître de Conférences, e-mail : Fiorani@lcsm.uhp-nancy.fr

Tél. : 03 83 68 46 51 Fax : 03 83 68 25 79

Jean Claude GACHON, Professeur, e-mail : Jean-Claude.Gachon@lcsm.uhp-nancy.fr

Tél. . 03 83 68 46 49 Fax : 03 83 91 25 79 – départ à la retraite à partir de septembre 2007

Renaud PODOR, Ingénieur d'Etudes (CNRS), e-mail : renaud.podor@lcsm.uhp-nancy.fr

Tél. : 03 83 68 46 56 Fax : 03 83 68 46 11

Michel VILASI, Professeur, e-mail : michel.vilasi@lcsm.uhp-nancy.fr

Tél. : 03 83 68 46 52 Fax : 03 83 68 46 11

3/ Organisme :

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral - UMR CNRS 7555 - Faculté STMP- bd des Aiguillettes - BP 239 - 54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY Cedex.

4/ Synthèse des résultats obtenus à Nancy :

En préambule, nous voudrions signaler que la demande de post-doctorat que nous avons annoncée lors de la précédente demande de soutien n'a pas abouti. Celle-ci devait permettre de recruter temporairement un chercheur en lieu et place de Alexandre Maître qui était un membre actif du GDR Gédépeon. De plus, JC GACHON fera valoir ses droits à la retraite à partir de septembre 2007.

Les travaux menés au sein de l'UMR CNRS 7555 peuvent se décomposer en trois parties : i) l'étude thermodynamique des diagrammes de phases U-Zr-C-O et U-Ti-C-O dans le cadre d'une application « matériaux de gainage (ZrC, TiC) », ii) l'étude des revêtements protecteurs de l'acier T91 en présence de Pb-Bi liquide et soumis à des sollicitations mécaniques et iii) l'étude thermodynamique du système quinaire Bi-Fe-Hg-O-Pb en vue de prévoir le comportement à la corrosion des aciers entrant dans la fabrication du réacteur MEGAPIE.

Le bilan des activités relatives aux deux premiers thèmes est donné respectivement dans les documents de « demande de soutien GEDEPEON 2007 » de nos collaborateurs du CNRS-LSPCTS et CNRS-LMPGM. Concernant le dernier volet de notre activité, l'essentiel du travail accompli au cours de l'année 2006 a été consacré au sous-système pseudo-ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$.

4-1. Description des coupes $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$.

La recherche bibliographique avait révélé pour ces systèmes des versions légèrement divergentes des diagrammes de phases ($\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ ^{1, 2, 3} ; $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ ^{4, 5}).

Afin de lever les quelques ambiguïtés rencontrées, une étude expérimentale a été entreprise sur chacun de ses deux systèmes. Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par des mesures d'analyse thermique différentielle et des recuits isothermes suivis d'analyses par diffraction des rayons X, métallographie et microsonde électronique de Castaing.

Plus précisément, concernant le système $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$:

- La caractérisation des transformations se produisant aux températures inférieures à 700°C a été poursuivie. Les essais de DRX en température et l'utilisation d'un calorimètre moyenne température de plus grande sensibilité n'ont pas été fructueux ;
- Les maintiens isothermes de longue durée aux températures inférieures à 700°C, ont permis de mettre en évidence l'existence d'un palier invariant à 680°C ;
- Au-delà de 700°C, les températures des paliers invariants ont été précisées par analyses ATD ;
- Les domaines d'homogénéité des phases γ et β ont été déterminés : β est un composé stoechiométrique tandis que γ répond à la formule PF_{3+x} avec ($0 < x < 0,58$) ;

De même, concernant le système $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$:

Les maintiens isothermes de longue durée dans la gamme de températures $500 < T < 700^\circ\text{C}$ ont permis de trancher entre les deux versions de diagrammes recensées dans la littérature. La version la plus ancienne de 1980 proposée par Biefeld *et al.* restitue au mieux nos résultats expérimentaux :

- La présence de la solution solide étendue β est confirmée ainsi que l'existence des composés intermédiaires $4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-5PbO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3PbO}$ non répertoriés dans la version récente de Shao Zhongbao *et al.* (1996).

Sur la base de ces nouveaux résultats, les modélisations de ces deux sous-systèmes ont été réalisées. Nous devons signaler que dans un souci de simplification liée à la modélisation du système pseudo-ternaire

PbO-Bi₂O₃-Fe₂O₃ qui est proposée dans la suite de ce document, nous n'avons pas pris en compte l'information relative à la non-stoechiométrie de la phase γ (PbO-Fe₂O₃) dans un premier temps. Les résultats de ce travail sont reproduits par les coupes pseudo-binaires reportées aux figures 1 et 2.

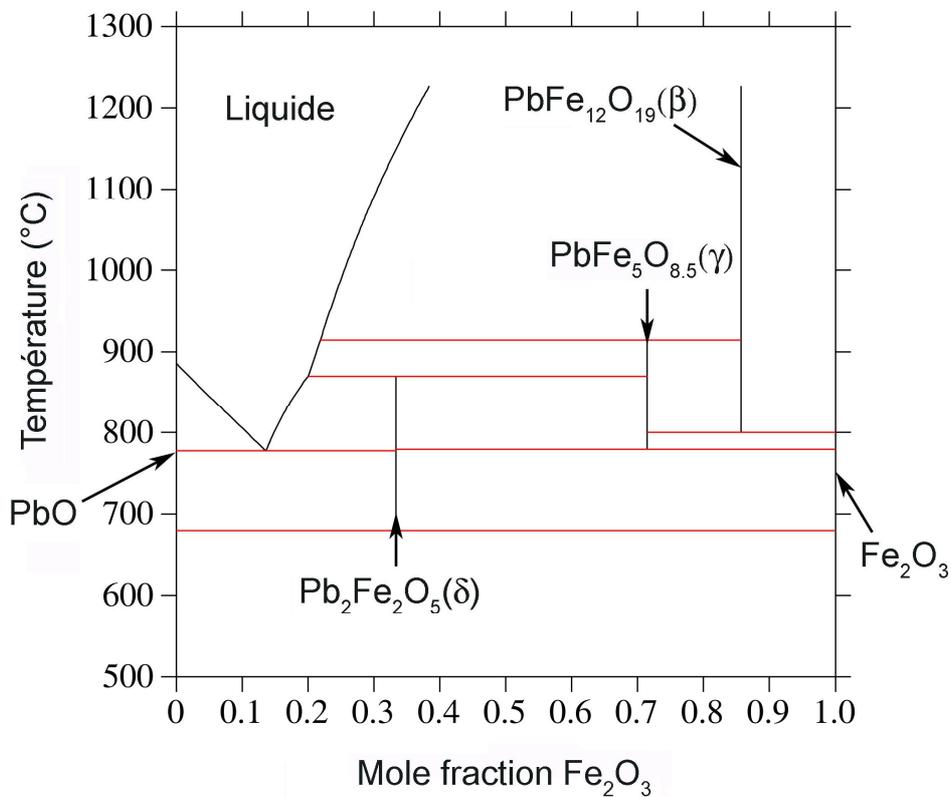


Figure 1 : Diagramme de phases calculé du système PbO-Fe₂O₃.

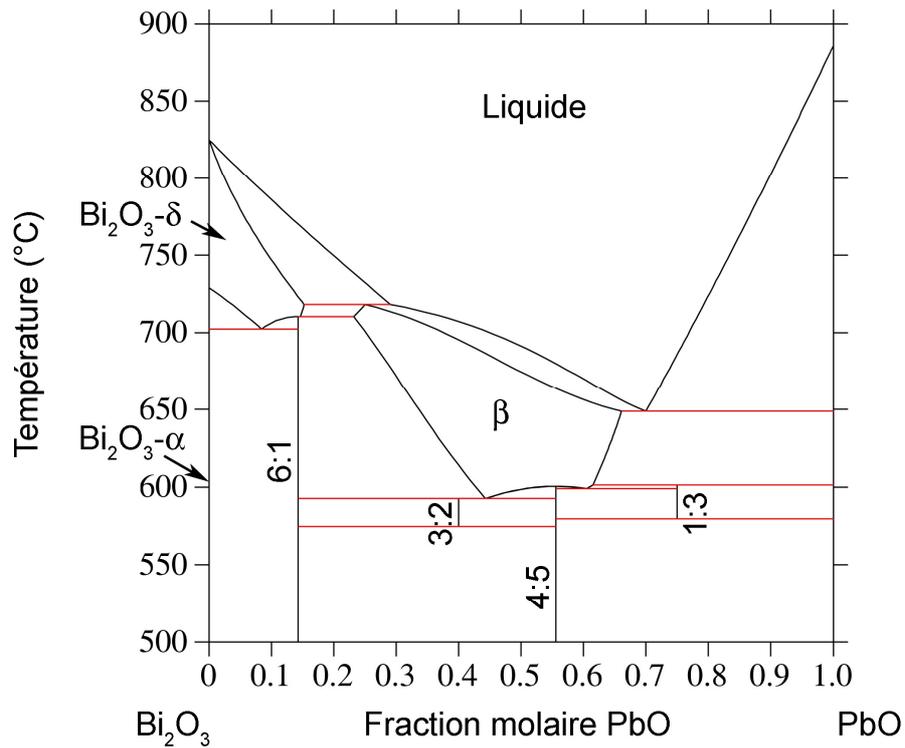


Figure 2 : Diagramme de phases calculé du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4-2. Initiation de la modélisation thermodynamique du système pseudo ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$.

A partir des descriptions des trois bordures binaires qui ont été précédemment établies (en 2005 et 2006), il est possible d'effectuer une première prévision des équilibres entre phases dans le système pseudo-ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$. La figure suivante représente la coupe isotherme à 600°C (température des points chauds du réacteur MEGAPIE).

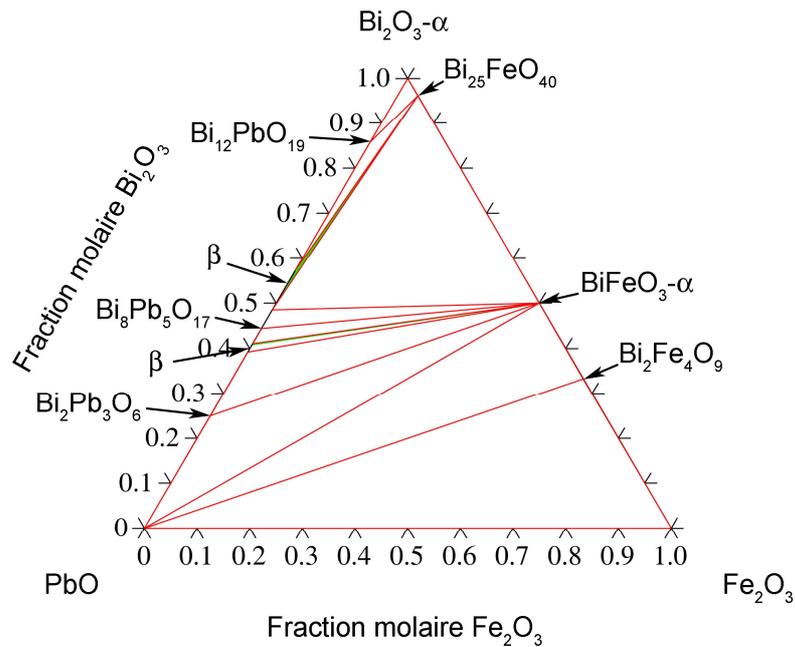


Figure 3 : Coupe isotherme calculée à 600 °C du système Bi₂O₃-PbO-Fe₂O₃

A ce stade, la modélisation ainsi établie permettra de cibler les futures expériences indispensables à sa validation et plus particulièrement celles visant à vérifier la présence ou non d'éventuels composés intermédiaires à bas point de fusion, ce qui ne peut être fait uniquement par la modélisation.

5/ Objectifs pour l'année 2007 :

La poursuite de notre activité au sein du GDR « Gédépéon » se fera par l'intermédiaire de la thèse de M. Ibra Diop que nous avons décidé de financer sur fonds propres en octobre 2005. Le sujet de ce travail de doctorat est basé sur les deux derniers thèmes annoncés au début de la partie bilan de ce document (*Partie 4 - ii et iii*).

A. L'étude que nous proposons de réaliser au cours de l'année 2007 s'inscrit dans la continuité de nos actions et son programme prévisionnel reprend les items de la demande 2006. Ainsi, les bases de données thermodynamiques relatives au système quinaire *Bi-Fe-Hg-O-Pb* seront complétées en suivant les trois étapes suivantes :

- 1) Les études expérimentales (thermodynamique et diagrammatique) menées sur les divers sous-systèmes faisant intervenir les éléments Bi-O-Pb-Fe seront poursuivies. Dans le cas de Bi-O-Pb, il sera nécessaire de vérifier les températures des invariants répertoriées par Biefeld et notamment, de confirmer les faibles écarts de température entre certains paliers. La première modélisation du système Bi₂O₃-PbO-Fe₂O₃ sera utilisée pour dégager des compositions

particulières destinées à des maintiens isothermes à haute température de façon à vérifier la validité des données calculées (existence ou non de phases quaternaires) ;

- 2) Dans un second temps, la description thermodynamique de ces systèmes à l'aide du logiciel « Thermocalc™ » pourra éventuellement être revue. Elle s'appuiera sur les données précédemment obtenues ainsi que sur les données thermodynamiques portées dans la littérature pour ce système.
- 3) Enfin, la modélisation du système quaternaire pourra être affinée. Cette approche calculatoire devra permettre de prévoir la présence ou non de phases à bas points de fusion à l'interface matériau de container/cible liquide, ces phases étant susceptibles d'entraîner une dégradation du réacteur MEGAPIE.

B. Les travaux de Ibra Diop, relatifs à l'étude de la résistance à la corrosion des matériaux en milieu Pb-Bi liquide, permettront de poursuivre l'étude de la protection de l'acier T91 par divers revêtements de carbure en collaboration avec le CNRS- LMPGM de Lille. Le descriptif du travail envisagé en 2007 est reporté ci-dessous et est repris par la demande de soutien des partenaires lillois.

Au LCSM :

- La technique d'oxydation en atmosphère contrôlée (décrite en annexe de ce document et résultant de l'activité GEDEPEON 2006) sera appliquée de façon étendue afin d'imposer d'autres conditions de milieux : choix de deux autres pressions d'oxygène à 300 et 600°C.
- L'élaboration des revêtements utilisera les deux techniques pack et PVD successivement. 1^{ère} étape : packcémentation pour élaborer des couches épaisses adhérentes car formées par diffusion et contenant un élément actif nécessaire à la protection, comme Cr, Al, Si, B. 2^{ème} étape : recuit dans les cas de Cr et Si pour retrouver les caractéristiques mécaniques de T91. 3^{ème} étape : dépôt PVD d'une couche de céramique fine et donc adhérente au substrat pré-revêtu par l'étape 1, de AlN et/ou Al₂O₃, de Cr₂₃C₆ et/ou CrN, de SiC et/ou de Si₃N₄, B₄C et/ou BN sur des substrats respectivement aluminisés, chromisés, siliciurés et borurés.
- Les revêtements seront testés en conditions oxydantes en présence de PbBi dans l'état « as-coated » et pré-oxydé (800°C pendant 1h par exemple)

Au LMPGM : le comportement de l'acier T91 revêtu en contact avec l'eutectique Pb-Bi et sous sollicitation mécanique sera caractérisé à partir tout d'abord d'essais de Small Punch Test, puis pour les revêtements les plus prometteurs sous sollicitations cycliques (essais de fatigue oligocyclique à déformation imposée à 300°C en métal liquide)

C. Dans le cadre de la collaboration avec le CNRS-LSPCTS de Limoges, le travail de l'équipe nancéienne a été centré sur la calorimétrie haute température et pris en charge par Jean-Claude Gachon. Le bilan des résultats est donné dans la demande de soutien GEDEPEON 2007 du partenaire de Limoges. L'étude thermodynamique expérimentale des sous-systèmes (Ti, Zr)-C-O se poursuivra au cours de l'année 2007. Elle portera plus précisément sur :

- 1) la définition d'un protocole de synthèse d'une poudre de dioxyde de titane par voie sol-gel (Laboratoire SPCTS) ;
- 2) la synthèse contrôlée des phases ZrO_xC_y et TiO_xC_y par voie de carboréduction en utilisant les poudres nanométriques élaborées par voie de chimie douce (Laboratoire SPCTS) ;
- 3) une détermination plus systématique des caractéristiques thermodynamiques (enthalpie de formation, Cp) des phases oxycarbures de titane et de zirconium (Laboratoire LCSM) ;
- 4) l'établissement expérimental de la section isotherme à 1500°C du système Zr-O-C et à 1400°C du système Ti-O-C (Laboratoire LCSM) ;

6/ Equipement mis en œuvre :

- Microscopie électronique à balayage pour l'étude morphologique des échantillons après traitement ;
- Diffraction des rayons X (acquisition en température ou à température ambiante) : identification des phases formées ;
- Microsonde électronique : analyse chimique des phases ;
- Calorimétrie différentielle (ou DSC) pour des températures d'étude inférieures à 1500°C sous air ou sous atmosphère contrôlée (oxygène, argon...) ;
- Mise en œuvre des piles électrochimiques pour la détermination des données thermodynamiques pour un système multiconstitué (activités, enthalpie de mélange) ;
- Modélisation des diagrammes de phases à l'aide du logiciel Thermocalc™.

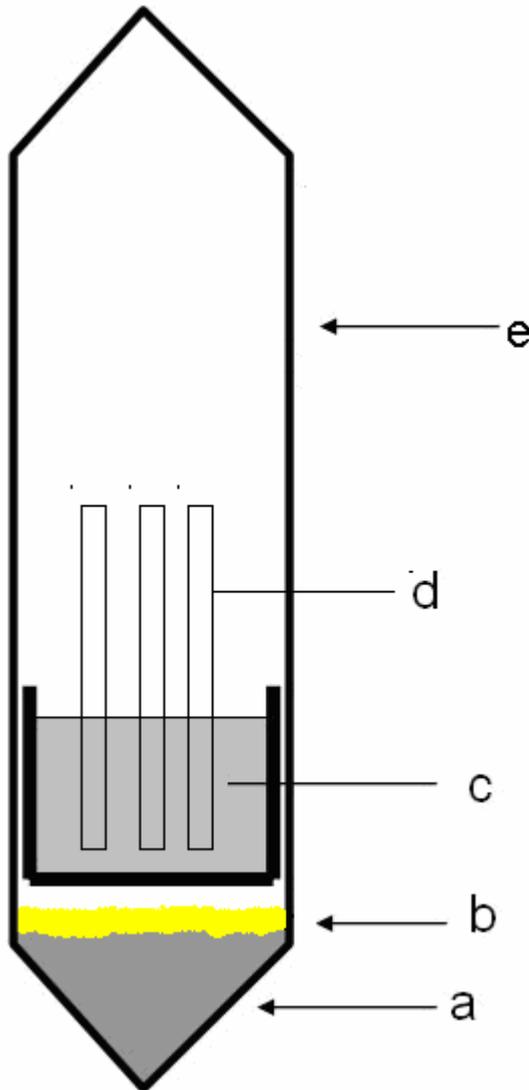
7/ Soutien financier demandé pour l'année 2007 :

Dépenses prévues du laboratoire de Chimie du Solide Minéral – Université Henri Poincaré de Nancy I.

Désignation	Montant en euros (HT)
Matières consommables, produits chimiques, tubes de silice, creusets et fils en platine pour l'étude calorimétrique (réalisation de piles calorimétriques), prestations extérieures (analyses microsonde électronique, observations MEB)	
Activité A	4500
Activité B – collaboration Lille	5400
Activité C – collaboration Limoges	2700
D/ Frais de gestion (10% de la somme totale)	1400
TOTAL pour l'année 2007	14000

ANNEXE

Mise au point d'un dispositif expérimental pour caractériser le comportement de l'acier T91 nu et revêtu en conditions d'oxydation dans le plomb-Bismuth liquide et soumis à différentes pressions partielles d'oxygène. Chaque essai permet de caractériser simultanément les actions de la phase gazeuse et de la phase liquide Pb-Bi.



a et b : le métal (gris) recouvert de son oxyde (jaune) est un tampon de PO_2 fixant la pression partielle de PO_2 en fonction de la température

c : creuset d'alumine contenant l'eutectique Pb-Bi.

d : Trois échantillons de T91 revêtus. Immersion d'une partie de l'échantillon pour vérifier simultanément la corrosion par l'atmosphère et par le plomb liquide.

Les échantillons :

T91 non revêtu et revêtu.

Revêtements testés : carbure, carbure ayant subi le traitement de recuit, aluminures (2006)

e : Ampoule de silice ; les tests seront faits à $600^\circ C$.

Les ampoules sont préalablement vidées jusqu'à 10^{-7} atm.

-
- ¹ A.J. Mountvala, S.F. Ravitz, "Phase relations and structures in the system PbO-Fe₂O₃", *Journal of the American Ceramic Society*, 45, 285-288 (1962)
- ² M. Nevriva, K. Fischer, "Contribution to the binary phase diagram of the system lead oxide-iron oxide (PbO-Fe₂O₃)", *Materials Research Bulletin*, 21(11), 1285-1290 (1986)
- ³ J.L. Rivolier, M. Ferriol, R. Abraham, M.T. Cohen-Adad, "Study of the lead monoxide-ferric oxide system", *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 30(7-8), 727-739 (1993)
- ⁴ R.M. Biefeld, S.S. White, "Temperature/composition phase diagram of the system bismuth trioxide-lead(II) monoxide", *Journal of the American Ceramic Society*, 64(3), 182-4 (1981)
- ⁵ Z. Shao, K. Liu, B. Meng, Y. Li, Y. Yang, "Phase diagram of Bi₂O₃-PbO system", *Wuji Cailiao Xuebao*, 11(3), 570-572 (1996)