



EDSMRE



Université de Lille

ED 104 SMRE

Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Unité de Catalyse et Chimie du Solide

Thermochimie haute température des produits de fission platinoïdes (Pd, Rh, Ru) en interaction avec l'uranium ou le molybdène.

Thèse préparée pour obtenir le grade de

Docteur en Chimie des Matériaux

par

Théo CROZE

Soutenue publiquement le 18/12/2023, devant un jury composé de :

Dr. Annie Antoni-Zdziobek	SIMaP / Grenoble INP	Rapportrice
Dr. Olivier Dezellus	LMI / Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteur
Dr. Ingrid Proriol-Serre	UMET / Université de Lille	Examinatrice
Pr. Jean-Marc Fiorani	IJL / Université de Lorraine	Examinateur / Président du Jury
Dr. Pierre Benigni	IM2NP / Université Aix-Marseille	Examinateur
Dr. Norma Machado	Orano	Invitée
Pr. Olivier Tougait	UCCS / Université de Lille	Directeur de Thèse
Dr. Stéphane Gossé	ISAS / CEA Saclay	Directeur de Thèse

À mes parents et à ma sœur,

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné lors de mes trois années de doctorat et sans qui ce travail n'aurait pas pu être entrepris.

Tout d'abords, je remercie Stéphane Gossé qui a été à l'initiative de ce projet et Olivier Tougait qui a accepté de prendre la direction de la thèse. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordé, pour les connaissances du domaine nucléaire qu'ils m'ont transmises et aussi pour l'aide qu'ils m'ont apporté dans le développement de mes compétences expérimentales et de modélisation.

Je remercie également Christophe Bonnet qui m'a formé sur la plupart des outils expérimentaux que j'ai eu à utiliser et qui m'a aussi aidé dans la mise en œuvre de mes expérimentations. Je le remercie aussi pour sa bonne humeur permanente. Ce fut un plaisir de travailler avec lui.

Je remercie Alexandre Simonin qui m'a aidé dans la gestion expérimentale des échantillons réalisés à l'UCCS et qui a poursuivi leur préparation et leur caractérisation lorsque je suis retourné au LM2T. Je joins à ces remerciement Matthieu Touzin pour son aide dans la mise en œuvre du microscope électronique et les analyses EBSD qu'il a réalisé, ainsi que Séverine Bellayer pour ses analyses microsonde qui m'ont été précieuses.

J'adresse un grand remerciement à tous mes collègues du LM2T, de l'UCCS et ceux d'autres laboratoire que j'ai rencontré lors de ces trois dernières années.

D'une part je remercie les permanents du LM2T pour leur bienveillance et pour toutes les discussions intéressantes que l'on a pu avoir, qu'elles aient été professionnelles ou informelles, scientifiques ou non. L'ambiance de travail est restée plaisante et motivante malgré les périodes de semi-confinement. En particulier, j'aimerais remercier Sylvie Chatain pour la gestion de la matière, mais surtout pour sa gentillesse : elle s'est toujours rendue disponible lorsque j'ai sollicité son aide, malgré son emploi du temps chargé.

D'autre part, je remercie tous mes collègues doctorants ou anciens doctorants avec qui j'ai passé d'agréables moments au laboratoire et en dehors. Ce fut un plaisir d'évoluer dans une ambiance saine, d'entraide et de partage.

Enfin, j'aimerais remercier mes proches, famille et amis qui m'ont soutenu pendant ces trois années et qui ont fait preuve de patience lors de la période de rédaction.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : Introduction générale	11
I.1. Présentation de la filière nucléaire	12
I.1.1. Le nucléaire électrogénérateur	12
I.1.2. L'apport des réacteurs à spectre rapide.....	13
I.2. Le cas des produits de fission métalliques	14
I.2.1. Cas général dans les combustibles oxydes	14
I.2.2. Comportement du combustible en conditions incidentelles pour un RNR-Na	16
I.2.3. Problème des métaux nobles dans la gestion des déchets nucléaires.....	16
I.3. La méthode CalPhaD	17
I.3.1. Philosophie CalPhaD	17
I.3.2. Construction de bases de données par complexité croissante	17
I.3.3. Stratégie de développement d'un modèle semi-empirique.....	18
I.3.4. Intérêts et limitations de la méthode CalPhaD.....	19
I.4. Objectif du projet de recherche	20
I.5. Références Chapitre I	21
CHAPITRE II :	
Méthodes expérimentales & modèles thermodynamiques	23
II.1. Méthodes expérimentales	24
II.1.1. Sécurité dans les laboratoires et gestion du risque.....	24
II.1.2. Synthèse des échantillons.....	25
II.1.3. Analyses Thermiques	25
II.1.3.a. Arrêts thermiques simples avec suivi pyrométrie.....	25
II.1.3.b. Analyses thermiques différentielles.....	26
II.1.4. Traitements thermiques.....	28
II.1.5. Analyses post-traitement.....	30
II.1.5.a. Préparation des échantillons.....	30
II.1.5.b. Microscopie électronique à balayage.....	30
II.1.5.c. Diffraction des rayons-X.....	31
II.1.5.d. Analyses élémentaires et microstructurales.....	32
II.2. Modèles thermodynamiques	33
II.2.1. Modèle pour les éléments purs et les phases stœchiométriques.....	33
II.2.2. Les solutions solides de substitution	34
II.2.3. Le Compound Energy Formalism (CEF)	34
II.2.4. Modèle thermodynamique pour la phase σ	35

II.2.5. Modèle de mise en ordre des phases <i>fcc</i> et <i>hcp</i>	37
II.3. Résultats DFT et DFT-SQS.....	38
II.4. Références Chapitre II.....	39
CHAPITRE III : Les binaires Mo-Pd, Mo-Rh, Mo-Ru.....	41
III.1. Binaire Mo-Pd	42
III.1.1. Revue critique de la littérature (Mo-Pd).....	42
III.1.2. Résultats expérimentaux (Mo-Pd).....	45
III.1.2.a. <i>Analyses thermiques</i>	45
III.1.2.b. <i>Traitements thermiques et analyses métallographiques</i>	48
III.1.3. Modélisation thermodynamique (Mo-Pd).....	51
III.2. Binaire Mo-Rh	55
III.2.1. Revue critique de la littérature (Mo-Rh).....	55
III.2.2. Résultats expérimentaux (Mo-Rh)	56
III.2.2.a. <i>Analyses thermiques différentielles</i>	56
III.2.2.b. <i>Traitements thermiques et analyses métallographiques</i>	58
III.2.3. Modélisation (Mo-Rh)	61
III.3. Binaire Mo-Ru	64
III.3.1. Revue critique de la littérature (Mo-Ru).....	64
III.3.2. Modélisation (Mo-Ru)	67
III.4. Conclusion sur les binaires Mo-platinoïdes.....	70
III.5. Références Chapitre III.....	71
CHAPITRE IV : Le quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru.....	73
IV.1. Le ternaire Pd-Rh-Ru	74
IV.2. Etude expérimentale de la phase σ ternaire.....	77
IV.3. Modélisation du ternaire Mo-Pd-Rh.....	80
IV.4. Modélisation du ternaire Mo-Pd-Ru.....	83
IV.5. Modélisation du ternaire Mo-Rh-Ru.....	87
IV.6. Validation du modèle Mo-Pd-Rh-Ru et conclusion.....	90
IV.7. Références Chapitre IV	93
CHAPITRE V : Les systèmes uranium-platinoïdes.....	95
V.1. Binaire Pd-U	96
V.1.1. Revue critique de la littérature (Pd-U).....	96
V.1.2. Résultats expérimentaux (Pd-U).....	99

V.1.2.a. Analyses métallographiques (Pd-U).....	99
V.1.2.b. Analyses Thermiques.....	103
V.1.2.c. Discussion des nouveaux résultats Pd-U.....	104
V.2. Binaire Rh-U	106
V.2.1. Revue critique de la littérature (Rh-U).....	106
V.2.2. Résultats expérimentaux (Rh-U)	108
V.2.2.a. Mesures d'arrêts thermiques (Rh-U).....	108
V.2.2.b. Analyses métallographiques (Rh-U).....	109
V.2.2.c. Discussions des nouveaux résultats Rh-U.....	111
V.3. Binaire Ru-U	112
V.3.1. Revue critique de la littérature (Ru-U).....	112
V.3.2. Résultats expérimentaux (Ru-U)	114
V.3.2.a. Analyses métallographiques (Ru-U).....	114
V.3.2.b. Discussions des nouveaux résultats Ru-U.....	116
V.4. Les autres systèmes uranium-platinoïdes	117
V.4.1. Revue critique de la littérature.....	117
V.4.2. Résultats expérimentaux ternaires Pd-Ru-U et Rh-Ru-U	119
V.4.2.a. Résultats expérimentaux (Rh-Ru-U).....	119
V.4.2.b. Résultats expérimentaux (Pd-Ru-U).....	120
V.4.3. Discussion	122
V.5. Conclusion sur l'étude du système Pd-Rh-Ru-U.....	123
V.6. Références Chapitre V	124
CHAPITRE VI : Conclusion Générale.....	127
CHAPITRE VII : Annexes.....	131
VII.1. Résumé du choix de modèles pour les phases du système Mo-Pd-Rh-Ru	132
VII.2. Modèle Mo-Pd-Rh-Ru : copie du fichier .TDB.....	133
VII.3. Analyses pyrométriques : système Mo-Pd.....	143
VII.4. Clichés d'échantillons Mo-Rh monphasés.....	145
VII.5. Analyses DRX des échantillons σ ternaires	146
VII.6. Analyses DRX échantillon Pd77U23	147
VII.7. Analyses DRX échantillon Pd80U20	148
VII.8. Analyses DRX échantillon Pd82U18	149
VII.9. Analyses DRX échantillon Pd60U40	150
VII.10. Analyses pyrométriques : système Pd-U	151

VII.11. Analyses pyrométriques : système Rh-U	152
VII.12. Analyses DRX échantillon Rh80U20.....	153
VII.13. Analyses DRX échantillon Rh70U30.....	154
VII.14. Analyses DRX échantillon Rh ₂ U.....	155
VII.15. Analyses DRX échantillon Ru60U40.....	156
VII.16. Analyses DRX échantillon Ru40U60.....	157
VII.17. Analyses DRX échantillon Rh40Ru45U15	158
VII.18. Analyses DRX échantillon Rh45Ru25U30	159
VII.19. Analyses DRX échantillon Rh30Ru35U35	160
VII.20. Analyses DRX échantillon Pd45Ru25U30	161
VII.21. Diffractogrammes uranium-platinoïdes inexploités.....	162

CHAPITRE I :

INTRODUCTION GENERALE

Avec la prise de conscience du dérèglement climatique, une volonté croissante de réduire les émissions de CO₂ est apparue dans le monde. Le nucléaire civil électrogénérateur fait partie des technologies les plus capables de produire de l'énergie avec une faible empreinte carbone. Cependant, l'accident de Fukushima Daiichi en 2011 a relancé les débats sur le risque que représente l'industrie nucléaire pour les populations et l'environnement. Dans ce contexte, de nombreux projets ont vu le jour pour développer des concepts de réacteurs nucléaires à la sûreté accrue et des matériaux de cœur plus résistants en cas de perte du réfrigérant primaire. En parallèle, le projet TAF-ID [1] a été créé en 2013. Porté par l'AEN de l'OCDE, il a pour objectif de construire une base de données CalPhaD décrivant la thermochimie des éléments constitutifs des combustibles (irradiés) et des matériaux du cœur des réacteurs de nouvelle génération. Le travail mené lors de cette thèse s'intègre dans cette même volonté d'amélioration de la description des propriétés thermodynamiques des éléments chimiques constitutifs du combustible nucléaire et de ses interactions avec les produits de fission. Dans ce cadre, l'étude se focalise sur les phases métalliques contenant des métaux nobles palladium, rhodium, ruthénium, que l'on trouve sous la forme de précipités, en interaction avec le molybdène, dans le combustible en fonctionnement nominal ou dans certains cas incidentels en interaction avec l'uranium.

Dans ce chapitre, la première partie présentera succinctement la filière électronucléaire et ses enjeux. Puis, la seconde partie expliquera l'intérêt porté aux produits de fissions métalliques et leur comportement à différentes étapes de la vie du combustible. Enfin, la dernière partie expliquera le formalisme et la méthodologie CalPhaD ainsi que les objectifs du travail de thèse.

I.1. Présentation de la filière nucléaire

I.1.1. Le nucléaire électrogénérateur

Après la fin de la Seconde Guerre Mondiale et les débuts du développement du nucléaire pour les applications militaires, les premières applications civiles ont vu le jour, notamment sous la forme de réacteurs nucléaires électrogénérateurs. Bien que de nombreux types de réacteur de production d'électricité existent, tous, pour l'heure, utilisent le même principe de fonctionnement : ils entretiennent une réaction en chaîne de fission de noyaux lourds pour en extraire la chaleur qui est convertie successivement en énergie cinétique, puis mécanique et enfin en électricité. Les différents types de réacteurs sont classés en différentes filières technologiques qui se distinguent généralement par la nature des éléments qui composent l'architecture du cœur : nature des isotopes fissiles (naturels ou artificiels), état chimique du combustible (métallique, oxyde, ...), état et nature du caloporteur (gaz, eau, vapeur, métal liquide) et spectre neutronique (thermique ou rapide). Les différents types de réacteurs électronucléaires sont aussi classés par générations, qui correspondent à l'implantation des filières nucléaires dans leur époque [2].

La génération 1 (Gen1) correspond aux premiers prototypes et pilotes de taille suffisante pour être utilisés dans un but commercial. Ces réacteurs utilisaient principalement de l'uranium naturel (contenant 0,72 % d'uranium 235 qui est l'isotope fissile le plus abondant de l'uranium) comme combustible car peu de pays maîtrisaient alors les technologies d'enrichissement de l'uranium. **La génération 2** (Gen2), comprend des réacteurs conceptualisés en même temps que les réacteurs de Gen1. Ils ont cependant profité du retour d'expérience de la première génération ainsi que de la démocratisation des procédés d'enrichissement. Ce sont des réacteurs plus performants et plus rentables que les réacteurs de Gen1. Puis, **la génération 3** (Gen3) présente des moyens de mitigations plus performants pour répondre à de nouvelles contraintes de sécurité. Après les accidents américain (Three Mile Island, 1979) et soviétique (Tchernobyl, 1986), la filière nucléaire a dû faire face à de fortes critiques de l'opinion publique et de nouvelles garanties de sûreté ont été développées. De même, après les attentats du 11 septembre 2001, les installations nucléaires ont implémenté des mesures de sûreté et de sécurité accrues contre les actes de malveillance. **La génération 4** (Gen4) est en cours de développement, elle devra répondre à des standards de sécurité encore plus exigeants. Pour certains pays, comme la France, la Gen4 est aussi l'occasion de fermer le cycle du combustible nucléaire. C'est-à-dire d'avoir des réacteurs pouvant fonctionner en utilisant de la matière fissile issue du retraitement et de la valorisation de combustibles usés [2].

Actuellement en France, la totalité du parc électronucléaire est constitué de réacteurs à eau pressurisée (REP) qui sont des réacteurs Gen2. Un réacteur Gen3 est en cours de construction ; initialement European Pressurised water Reactor puis Evolutionary Power Reactor (EPR) de Flamanville, et de nouveaux réacteurs EPR-2 sont en projet suite aux derniers Conseils de Politiques Nucléaires (CPN), informations également relayées par EDF [3]. Ces réacteurs utilisent du combustible oxyde qui se présente sous forme de pastilles céramiques cylindriques pesant une dizaine de grammes. Parmi les réacteurs du parc Français, les premiers REP n'utilisaient que de l'oxyde d'uranium (UO_2) enrichi. Maintenant, la moitié du parc français peut utiliser du combustible mixte : mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium appelé MOx. Le MOx tire avantage du recyclage des combustibles usés pour valoriser le plutonium. Les technologies de recyclage actuelles ne permettent cependant pas de recycler le combustible MOx.

I.1.2. L'apport des réacteurs à spectre rapide

En France, les projets de conception de réacteurs de nouvelle génération (Gen4) se sont principalement concentrés sur des technologies de réacteur à neutrons rapides (RNR). La technologie des réacteurs à neutrons rapides tire avantage des neutrons directement issus de la fission sans perte liée à la thermalisation nécessaire dans les réacteurs à eau (lourde ou légère). [4]

Les concepts technologiques les plus aboutis ont amené à la construction de réacteurs à neutrons rapides refroidis par des métaux liquides tel que le sodium ou le plomb. Les Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium liquide (RNR-Na) sont une technologie mature, plusieurs de ces réacteurs ont déjà fonctionné en France, comme Rapsodie, Phénix et Superphénix, ou sont en exploitation tels BN600 et BN800 en Russie. Leur principal avantage est leur efficacité d'utilisation de l'inventaire nucléaire qui permet le multi-recyclage. La technologie RNR permet de piloter le flux neutronique pour valoriser l'ensemble des noyaux lourds et ainsi tirer pleinement avantage de l'uranium 238 (isotope présent à plus de 99,2 % dans l'uranium naturel) ainsi que de certains isotopes du plutonium par exemple. Un bilan de régénération équilibré permet d'avoir des combustibles dont la teneur en Pu varie peu en conditions nominales, puisque le plutonium est formé par transmutation de l' ^{238}U et disparaît par fission. La ressource principalement consommée est alors l' ^{238}U , naturellement plus de cent fois plus abondant que l' ^{235}U . Enfin, les réacteurs à neutrons rapides peuvent aussi servir à transmuter des actinides mineurs (neptunium, américium et curium) qui sont présents dans les déchets issus du recyclage du combustible usagé. Cette étape de transmutation dans le cycle du combustible permettrait de diminuer la durée pendant laquelle les déchets nucléaires de haute activité à vie longue sont radiotoxiques, et faciliterait leur stockage, notamment en diminuant le flux de chaleur produit. [4]

Cependant, pour fonctionner les RNR imposent quelques contraintes. Le fluide caloporteur ne doit pas absorber les neutrons (pour ne pas devenir sous-critique), il ne doit pas non plus les ralentir (pour garder un spectre rapide). La plupart des caloporteurs testés (sodium, eutectiques sodium-potassium, plomb-bismuth, hélium, sels fondus) sont difficiles à mettre en œuvre, peu abondants et chers. Dans les RNR-Na, le fluide caloporteur est du sodium liquide. Il dispose des bonnes propriétés neutroniques, présente peu de risques de corrosion pour les matériaux du cœur et a une très bonne conductivité thermique. En revanche, il est très instable à l'air et en présence d'eau (formation d' H_2 , risques d'incendies) ce qui complique sa mise en œuvre, sa maintenance et son démantèlement.

En France, les orientations futures visent à maintenir un parc avec de nombreux REP en fonctionnement et d'intensifier le déploiement d'EPR (EPR-2). Ces deux technologies fonctionnent avec du combustible oxyde ; UO_2 ou MOx . Parmi les options envisagées pour le futur, les RNR-Na fonctionnant avec du combustible oxyde MOx restent une solution plausible.

I.2. Le cas des produits de fission métalliques

I.2.1. Cas général dans les combustibles oxydes

Au cours du fonctionnement d'un réacteur nucléaire, la réaction de fission des noyaux lourds (principalement ^{235}U , ^{239}Pu et ^{241}Pu) entraîne la formation de deux radionucléides plus légers (fragments de fission). Ces derniers peuvent encore être transmutés par la suite de captures neutroniques et de désintégrations, ce qui mène à la création d'une très grande variété de noyaux (une trentaine) que l'on appelle les produits de fission. Ce grand nombre d'éléments rend la chimie du combustible nucléaire très complexe.

Certains produits de fission sont volatils (comme le krypton ou le xénon) et passent rapidement à l'état gazeux, dont l'accumulation forme des bulles dans la matrice combustible. Ces bulles peuvent migrer selon les conditions de température et le taux de combustion, ce qui mène parfois à la formation de canaux entre les grains de la céramique combustibles [5]. D'autres produits de fission sont miscibles dans la matrice oxyde et restent donc au sein de la céramique nucléaire (comme les terres rares). Ces phénomènes n'empêchent pas d'observer des gradients de composition entre le cœur et la périphérie des pastilles, en fonction de la température et du taux de combustion. Enfin, d'autres produits de fission forment des précipités, qui peuvent être métalliques. C'est le cas des éléments platinoïdes – palladium, rhodium et ruthénium – qui forment avec d'autres éléments d'alliage (molybdène et technétium) des nodules métalliques dans la matrice combustible. Ces précipités parfois appelés « *white inclusions* » [6] ou phases blanches en français peuvent migrer vers les joints de grain de la céramique combustible. La Figure I-1 est un cliché de la fracture d'une pastille MOx RNR irradiée présentant des nodules métalliques à la surface des grains de la céramique. L'accumulation du gaz et des précipités en certains endroits de la pastille modifie ses propriétés mécaniques ainsi que ses propriétés physicochimiques [5].

Les produits de fissions peuvent aussi diffuser jusqu'à la périphérie des pastilles et atteindre la zone d'interaction entre le combustible et la gaine. A cet endroit, la température plus basse favorise la précipitation et l'accumulation des produits de fission. Les gaines combustibles, en Zircaloy® (REP et EPR) ou en acier inoxydable (RNR-Na) subissent une corrosion liée aux interactions entre la céramique oxyde et des produits de fission. Ces produits de corrosion migrent ensuite vers la périphérie de la pastille au contact de la gaine. Récemment, des inclusions composées des éléments Mo, Pd, Rh, Ru et Tc ont été observées dans la couche d'oxyde de zirconium formée à l'interface combustible-gaine (REB). Les clichés *Figure I-2* présentent la morphologie de ces précipités. Ils se présentent sous la forme de nodules sphériques entourés d'une phase diffuse – « d'un nuage » – riche en uranium. Leur présence questionne sur les mécanismes de leur apparition et leur rôle dans les phénomènes de corrosion de la gaine par le combustible.

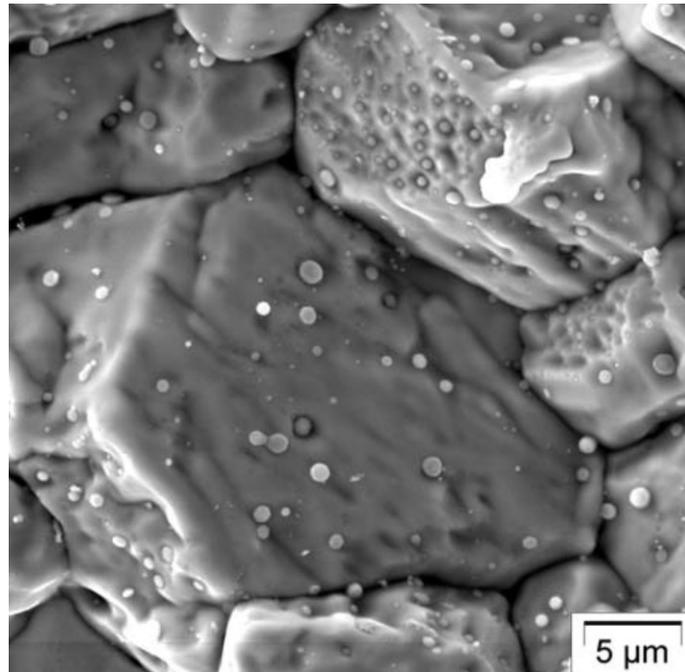


Figure I-1 : Cliché MEB d'un combustible MOx irradié tiré d'une monographie CEA [5]
Les sphères présentes à la surface des grains sont des nodules de phases blanches

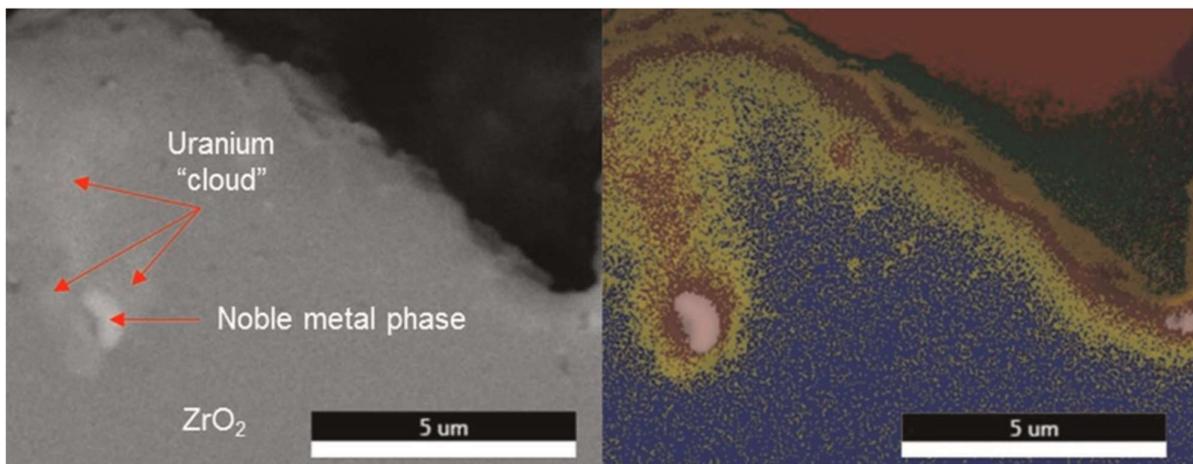


Figure I-2 : Clichés d'un précipité de phases blanches observé dans la couche d'oxyde de zirconium entre un combustible UO₂ et la gaine. Tiré de Clark et al. [7]
Cliché MEB-BSE (gauche) et Cartographie EDS (droite)

I.2.2. Comportement du combustible en conditions incidentelles pour un RNR-Na

Dans les RNR-Na, le combustible utilisé est du MO_x (U,Pu) O_2 . Le fluide caloporteur qui circule dans le cœur et entre les assemblages combustibles est du sodium liquide. Un scénario d'accident possible est la formation d'une brèche ou la rupture d'une gaine dans laquelle se trouvent les pastilles combustibles. Ce type d'évènement est rare dans un RNR-Na. Bien que sa gestion nuise aux performances du réacteur, cela ne représente pas un risque critique, dans le sens où il ne nécessite pas la mise à l'arrêt immédiate du réacteur.

Les incidents de rupture de gaine dans les RNR-Na entraînent la pénétration du fluide caloporteur (sodium liquide) dans la gaine. Le sodium étant très réducteur, il réagit avec la céramique oxyde et forme des oxydes mixtes complexes $Na_3(U,Pu)O_4$ ou $Na(U,Pu)O_3$ [8]. En parallèle, le potentiel d'oxygène chute à l'intérieur du combustible et les équilibres thermodynamiques sont modifiés. Notamment, une partie de l'uranium et du plutonium se retrouve à l'état métallique et interagit avec les phases blanches Mo-Pd-Rh-Ru-Tc. Il en résulte la formation de phases intermétalliques de formule $(U,Pu)M_3$ ou $(U,Pu)_3M_4$ avec $M = (Pd,Rh,Ru)$ [9] et des phases blanches appauvries en Pd, Rh et Ru. Des études ont déjà été menées sur la chimie des oxydes mixtes de sodium-actinide [10], mais la connaissance et la modélisation de la thermochimie des phases uranium-platinoïdes peuvent encore être améliorées.

I.2.3. Problème des métaux nobles dans la gestion des déchets nucléaires

La radiotoxicité des déchets de la filière électronucléaire est liée à l'inventaire des isotopes qui les composent. En France, le combustible usé est retraité dans l'objectif de recycler l'uranium et le plutonium, mais, il reste dans les solutions de retraitement de nombreux actinides mineurs (Np, Am, Cm). Ce sont les principaux responsables de la haute radiotoxicité des déchets nucléaires dits « haute activité longue vie » (HAVL). Si une filière RNR est développée, il sera alors possible de transmuter les actinides mineurs, ce qui faciliterait la gestion de ces déchets [4].

En France, les déchets HAVL sont vitrifiés dans l'optique d'un stockage géologique. Le but de la matrice vitreuse est de résister aux effets de la radioactivité des radionucléides et d'empêcher leur dispersion dans l'environnement. Le verre de stockage doit donc respecter un cahier des charges avec des critères stricts.

Or, lors de l'étape de dissolution des combustibles usés, puis lors de la vitrification, les phases blanches Mo-Pd-Rh-Ru-Tc, forment des précipités indésirables qui peuvent nuire au bon déroulement des procédés de retraitement. Dans le verre R7T7, Pd et Rh forment des phases métalliques avec des éléments chalcogènes (Se, Te) tandis que Mo et Ru forment plutôt des oxydes comme $CaMoO_4$ et Na_2MoO_4 ou RuO_2 [11]. Dans le cas d'une augmentation du taux de charge des déchets, la précipitation de ce type de phases peut modifier la viscosité de la fonte verrière ainsi que sa conductivité électrique. La variation de ces paramètres peut engendrer des difficultés lors des étapes successives de la vitrification ; elle implique également de mieux maîtriser la thermochimie de ces éléments chimiques.

I.3. La méthode CalPhaD

I.3.1. Philosophie CalPhaD

CalPhaD signifie « *Calculation of Phase Diagrams* ». Ce formalisme désigne une méthode de modélisation des propriétés thermodynamiques des systèmes chimiques qui s'est développée avec la démocratisation des moyens de calcul numérique [12]. Le principe de la méthode CalPhaD repose sur l'évaluation de l'enthalpie libre de chacune des phases qui peuvent exister dans un système chimique. Pour un système métallique, les différentes phases sont généralement le liquide, le gaz, une ou plusieurs solutions solides et un ou plusieurs intermétalliques. L'intérêt de cette méthode est qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques du système à partir de son enthalpie libre (molaire). Il est aussi possible de calculer des équilibres chimiques pour des compositions, températures et pressions choisies, et donc de tracer des diagrammes de phases [12]. La méthode CalPhaD a deux particularités qui vont dicter la manière d'aborder la construction d'un modèle thermodynamique. D'une part la construction des modèles se fait par complexité croissante, c'est-à-dire qu'il est nécessaire d'évaluer les systèmes de faible complexité avant de passer à des systèmes multiéléments. D'autre part, les équations utilisées pour décrire l'enthalpie libre des phases sont paramétrées et nécessitent des données expérimentales pour sélectionner la valeur des paramètres, ce qui en fait une méthode semi-empirique.

I.3.2. Construction de bases de données par complexité croissante

L'expression « base de données thermodynamiques » est en fait un abus de langage utilisé pour nommer un modèle thermodynamique contenant la description d'un ou plusieurs systèmes chimiques avec un nombre généralement élevé d'éléments.

Les équations décrivant l'enthalpie libre de systèmes complexes dépendent des propriétés thermodynamiques des sous-systèmes, c'est pour cela que l'on parle de construction par complexité croissante. Les modèles les plus complexes sont construits par extrapolation des propriétés des sous-systèmes qui les composent. Pour modéliser un système multiélément, il est toujours nécessaire d'évaluer les sous-systèmes unaires (éléments purs) et binaires (deux éléments). Il est généralement pertinent d'aussi évaluer les systèmes jusqu'aux ternaires (trois éléments). Et s'il existe des phases dans le système complet qui ne sont pas déjà modélisée dans les binaires ou ternaires, il convient aussi d'évaluer ces phases en particulier.

Pour construire une base de données thermodynamique, le choix des modèles unaires est donc très important. Cette base va constituer le socle sur lequel le modèle sera construit. De plus, la définition des éléments purs est aussi l'un des principaux critères de compatibilité entre différentes bases de données. Ensuite, pour chaque phase identifiée dans le système, il est nécessaire de choisir la forme de modèle mathématique qui convienne, en effet, les descriptions thermodynamiques d'un intermétallique stœchiométrique, d'une solution solide ou d'un gaz ne sont pas les mêmes (ce point est détaillé dans une partie dédiée : cf. *Chapitre II.2*). Le choix du modèle se base sur les propriétés structurales de la phase et sur la quantité d'information disponible ; il peut être compliqué d'utiliser une description trop complexe si peu de données sont connues.

Les descriptions mathématiques utilisées sont constituées d'équations paramétrées. Une fois le choix de modèle fait, il convient alors d'ajuster la valeur de ces paramètres, comme expliqué ci-après.

I.3.3. Stratégie de développement d'un modèle semi-empirique

Lors du développement d'une base de données thermodynamique, l'ajustement des paramètres nécessite d'avoir accès à des données de diagramme de phases ou des données de propriétés thermodynamiques. Il est ensuite possible d'utiliser des algorithmes de minimisation d'erreur qui vont aider à optimiser le choix des paramètres de façon à ce que le modèle reproduise au mieux les propriétés observées.

La méthode CalPhaD demande donc d'avoir un nombre conséquent de données en amont de la modélisation. Cette méthodologie impose une stratégie particulière pour l'étude des systèmes thermodynamiques qui est décrite dans la *Figure I-3*. Dans un premier temps, il est nécessaire de recueillir un maximum de données dans la littérature. Ces données doivent être critiquées et triées pour définir quelles sont les propriétés bien connues et les résultats qui sont moins fiables. Si les données de la littérature sont considérées insuffisantes pour mener à bien l'évaluation du système, on tombe alors dans la boucle I du schéma *Figure I-3*. Il est alors possible de réaliser des investigations expérimentales ou des calculs atomistiques pour étoffer les connaissances sur le système chimique étudié. Quand les données disponibles deviennent suffisantes, il faut les hiérarchiser en fonction de leur fiabilité. Ces étapes permettent de faire un choix éclairé sur les modèles mathématiques qui vont être utilisés pour modéliser les différentes phases du système. Comme écrit précédemment, il n'est pas judicieux d'utiliser un modèle très complexe pour modéliser une phase dont peu de propriétés sont connues, même si sa structure cristalline complexe pourrait y inciter. Enfin, l'étape d'optimisation des paramètres permet de façon itérative de faire évoluer le modèle jusqu'à obtenir un modèle satisfaisant au regard des données sélectionnées (boucle II du schéma *Figure I-3*). Parfois, les difficultés rencontrées pour concilier une bonne description de toutes les données imposent de revoir la hiérarchisation qui a été faite. Et si l'on se rend compte que l'optimisation n'aboutit pas à une évaluation satisfaisante, il est possible de revenir sur les choix de modèles mathématiques ou de refaire des investigations pour améliorer les connaissances du système.

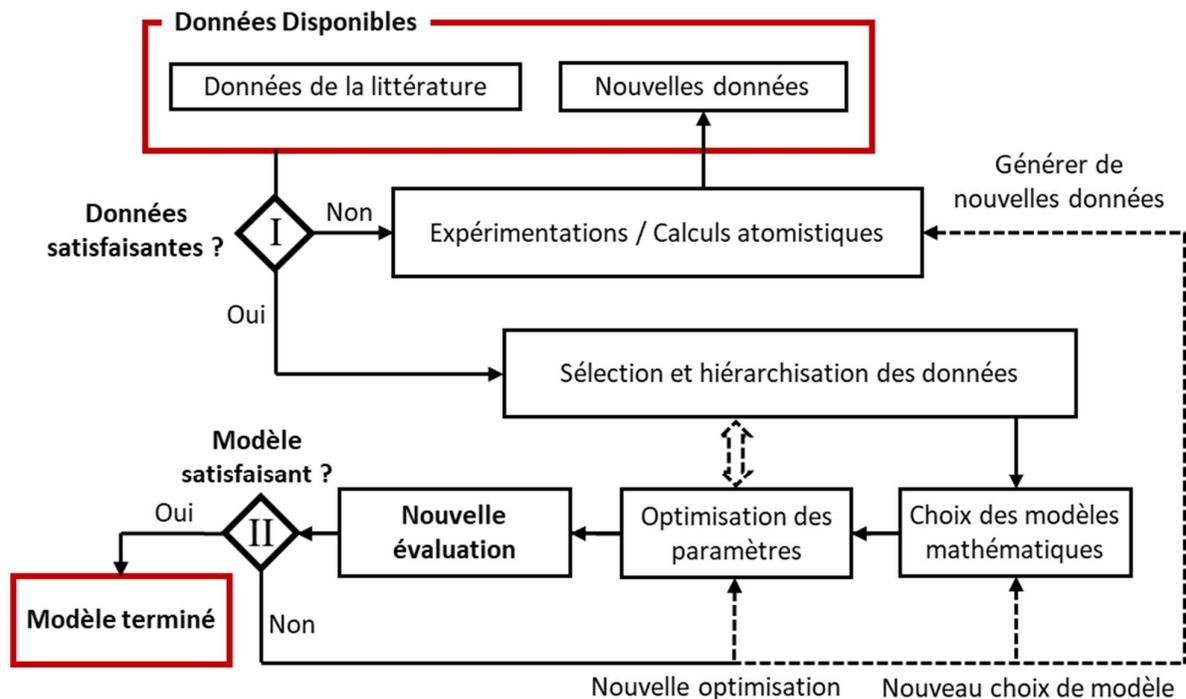


Figure I-3 : Schéma fonctionnel de la stratégie de développement d'un modèle thermodynamique

I.3.4. Intérêts et limitations de la méthode CalPhaD

La modélisation CalPhaD est employée pour de nombreuses applications industrielles, les plus évidentes étant la métallurgie et la conception de nouveaux alliages. Cependant, la possibilité de calculer les propriétés thermodynamiques d'un système complexe avec une puissance de calcul limitée permet aussi d'utiliser les modèles thermodynamiques pour alimenter des codes de calculs. Les modèles CalPhaD sont puissants dans leurs capacités prédictives ; il est possible de prédire de façon satisfaisantes les propriétés thermodynamiques d'un système multiélément complexe à partir de l'évaluation des systèmes binaires et ternaires. Enfin, comme la description de l'enthalpie libre de chacune des phases est généralement définie pour tout le domaine de composition et de température (et non seulement le domaine où la phase est stable), il est alors possible de calculer des propriétés de phase métastable ou même de tracer des diagrammes de phases métastables. Ces calculs peuvent avoir un intérêt pour l'interprétation de certains phénomènes hors équilibre.

En contrepartie, la méthode CalPhaD est une méthode semi-empirique qui peut nécessiter de nombreuses données expérimentales ou issues de calculs atomistiques. La multiplication des données est très chronophage ; elle est également source d'erreur. Or si deux jeux de données sont incompatibles, le choix revient au modélisateur de décider quel jeu de données sera reproduit au détriment de l'autre. Les modèles peuvent alors parfois être dépendants de choix arbitraires.

I.4. Objectif du projet de recherche

L'objectif de cette étude est la modélisation des propriétés thermodynamiques des systèmes Mo-Pd-Rh-Ru et Pd-Rh-Ru-U. Son objectif est d'apporter une meilleure compréhension de la thermochimie des précipités métalliques, appelés phases banches Mo-Pd-Rh-Ru-Tc, en conditions nominales et en conditions incidentelles. Compte tenu des contraintes expérimentales et d'approvisionnement en Pu et Tc, l'étude se limitera aux systèmes Mo-Pd-Rh-Ru (sans le technétium) et Pd-Rh-Ru-U (sans le plutonium).

Ces systèmes ont déjà été évalués par Kaye [13,14] (Mo-Pd-Rh-Ru) et Wang [15,16] (Pd-Rh-Ru-U). Cependant, plusieurs paramètres ont incité à réévaluer ces systèmes. Tout d'abord, les deux auteurs n'utilisent pas la même base de données de référence pour les éléments purs que de la plupart des bases de données européennes, comme la TAF-ID [1]. Ce référentiel pose des problèmes de compatibilité et comme les systèmes unaires sont à la base des modèles thermodynamiques, cela impose de réévaluer l'ensemble des systèmes. D'autre part, ces auteurs modélisent les phases intermétalliques comme des composés définis stœchiométriques, ce qui pose des problèmes lorsque les intermétalliques présentent des domaines de solubilité, notamment lors des extrapolations aux systèmes ternaires ou supérieurs.

Le manuscrit est organisé en six chapitres, le chapitre actuel dédié à la contextualisation de l'étude et à l'explication de la méthodologie CalPhaD. **Le Chapitre II** est dédié à la présentation des méthodes expérimentales ainsi qu'aux descriptions mathématiques utilisées pour la modélisation CalPhaD. **Le Chapitre III** est consacré à l'étude des systèmes binaires Mo-Pd, Mo-Rh et Mo-Ru pour la modélisation du système des phases blanches. Il comprend l'étude bibliographique de chacun des systèmes, la présentation des résultats des études expérimentales menées sur Mo-Pd et Mo-Rh ainsi que la réévaluation des modèles thermodynamiques. **Le Chapitre IV** concerne la modélisation du quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru, avec une discussion sur le choix du modèle Pd-Rh-Ru, une étude expérimentale de la phase σ dans les ternaires Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru ainsi que l'étude bibliographique et la réévaluation des ternaires Mo-platinoïdes. **Le Chapitre V** est dédié au système Pd-Rh-Ru-U. Il comprend une étude bibliographique du système, les résultats expérimentaux concernant les binaires Pd-U, Rh-U et Ru-U ainsi que les résultats des études expérimentales des ternaires Pd-Ru-U et Rh-Ru-U. La modélisation de ce système n'a pas pu être réalisée. Enfin, **le Chapitre VI** est une conclusion générale proposant des perspectives d'amélioration et de poursuite du travail qui a été engagé.

Ce plan d'étude est en adéquation avec les principes de la méthode CalPhaD et de la modélisation thermodynamique puisqu'il y a une double organisation de l'étude. D'une part, la construction pyramidale des modèles thermodynamiques avec l'étude des binaires puis des ternaires avant de modéliser le système complet. Et d'autre part l'application de la méthodologie semi-empirique avec pour chaque sous-système chimique une étude bibliographique suivie si nécessaire d'études expérimentales et d'une réévaluation du modèle thermodynamique.

I.5. Références Chapitre I

- [1] C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger, M. Kurata, S. Gossé, E. Corcoran, A. Quaini, R. Hania, A.L. Smith, M.H.A. Piro, T. Besmann, P.E.A. Turchi, J.C. Dumas, M.J. Welland, T. Ogata, B.O. Lee, J.R. Kennedy, C. Adkins, M. Bankhead, D. Costa, *Calphad* 72 (2021) 102212.
- [2] CEA, *Les Réacteurs Nucléaires, de La Fission à La Production d'électricité*, [Paris] Gif-sur-Yvette, 2016.
- [3] EDF, *Communiqué de Presse Du 07 Juin 2022*, n.d.
- [4] CEA, *Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium*, [Paris] Gif-sur-Yvette, 2014.
- [5] CEA, *Les combustibles nucléaires*, [Paris] Gif-sur-Yvette, 2008.
- [6] J.I. Bramman, R.M. Sharpe, D. Thom, G. Yates, *Journal of Nuclear Materials* 25 (1968) 201–215.
- [7] R.A. Clark, M.A. Conroy, T.G. Lach, E.C. Buck, K.L. Pellegrini, B.K. McNamara, J.M. Schwantes, *Npj Materials Degradation* 4 (2020) 4.
- [8] M.A. Mignanelli, P.E. Potter, *Journal of Nuclear Materials* 125 (1984) 182–201.
- [9] H. Kleykamp, *Journal of Nuclear Materials* 248 (1997) 209–213.
- [10] A.L. Smith, C. Guéneau, J.-L. Flèche, S. Chatain, O. Beneš, R.J.M. Konings, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 114 (2017) 93–115.
- [11] P.B. Rose, D.I. Woodward, M.I. Ojovan, N.C. Hyatt, W.E. Lee, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 2989–3001.
- [12] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*, Cambridge University Press, 2007.
- [13] M.H. Kaye, *A Thermodynamic Model for Noble Metal Alloy Inclusions in Nuclear Fuel Rods And Application to Study of Loss-of-Coolant Accidents*, Queen's University, 2001.
- [14] M.H. Kaye, B.J. Lewis, W.T. Thompson, *Journal of Nuclear Materials* 366 (2007) 8–27.
- [15] L.C. Wang, *Developing a Thermodynamic Model for the U-Pd-Rh-Ru Quaternary System for Use in the Modelling of Nuclear Fuel*, University of Ontario Institute of Technology, 2018.
- [16] L.-C. Wang, M.H. Kaye, *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science* 7 (2021) 011601.

CHAPITRE II :

METHODES EXPERIMENTALES &

MODELES THERMODYNAMIQUES

Ce chapitre est dédié à la présentation des différents moyens expérimentaux et méthodes de modélisation qui ont été employés dans cette thèse. Dans un premier temps, seront présentées les méthodes expérimentales mises en œuvre : synthèse des échantillons, différents types de traitements thermiques et de méthodes d'analyse. La seconde partie est dédiée à l'application de la méthode CalPhaD et donc à la présentation des modèles mathématiques servant à la modélisation thermodynamique des systèmes chimiques d'intérêt pour l'étude. Enfin, dans la dernière partie, sont présentés les résultats de calculs d'enthalpies de mélanges dans les solutions solides par DFT + SQS issus d'une collaboration antérieure avec l'ICMPE (CNRS, Thiais). Ces résultats n'avaient pas totalement été exploités jusqu'à présent et ont été très bénéfiques lors de l'optimisation des modèles binaires et ternaires associés au quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru.

II.1. Méthodes expérimentales

II.1.1. Sécurité dans les laboratoires et gestion du risque

L'étude expérimentale des systèmes Mo-Pd-Rh-Ru et Pd-Rh-Ru-U expose le manipulateur à trois principaux risques : le risque chimique, le risque radiologique et le risque haute température.

Dans le cas de cette étude, les risques chimiques sont principalement liés à la manipulation d'échantillons métalliques et donc à l'exposition à des poussières ou des particules qui peuvent être inhalées ou ingérées. Pour se protéger, les équipements collectifs (sorbonne, boîte à gants) et individuels de protection classiques (blouse, gants, lunettes) ont été utilisés. Toutes les manipulations ont été réalisées dans des conditions minimisant l'exposition aux poussières et particules fines. La préparation des échantillons est effectuée dans un four à arc dont l'enceinte est pompée après fusion, avant ouverture. Durant les recuits, les échantillons sont enfermés dans des creusets vissés qui, une fois cette étape terminée, sont ouverts sous sorbonne. Enfin, le découpage et le polissage sont réalisés avec des fluides de lubrification (eau ou autres solutions aqueuses) qui limitent les émissions de poussières. Dans le cas des échantillons uranifères, découpes et polissage sont réalisés sous sorbonne.

En ce qui concerne les risques radiologiques, la manipulation d'uranium naturel (0,71 at.% ^{235}U) expose principalement à l'émission de particules α [1] qui sont facilement arrêtées par la moindre barrière (la paroi d'un gant ou 5 cm d'air). Le principal risque est donc la contamination : externe (particules en contact avec la peau, les vêtements, les cheveux) ou interne (ingestion de particules par les voies respiratoires principalement). Pour se protéger des contaminations, les gestes à appliquer sont essentiellement les mêmes que pour se prémunir des risques chimiques : équipements de protection individuels (blouse, gants, lunettes, masques antipoussières, manchettes) et travail en enceinte close ou sous légère dépression (boîte à gants, sorbonne, hotte à flux laminaire, four avec enceinte close et atmosphère contrôlée).

Enfin, les principaux dangers liés aux manipulations à haute température proviennent des risques incendie et des risques de brûlures. Tous les fours utilisés, montant à très haute température, sont munis de circuits de refroidissement pour protéger les éléments internes de la chaleur, ainsi que de plusieurs sécurités dite 'surchauffe' coupant l'alimentation en courant en cas de dépassement de la consigne de température prévue pour l'expérience. Pour se prémunir des brûlures, les échantillons traités restent ensuite à refroidir dans le four ou sont trempés dans un seau d'eau. Toutes les manipulations qui doivent être faites sur des fours en marche sont réalisées avec des gants thermiques (et équipé d'une visière pour se protéger des projections lors les trempes).

Les risques anoxie et inondation ne sont pas détaillés ici, car leur gestion relève principalement de l'entretien des équipements de protection collectifs. L'action directe du manipulateur est principalement de penser à fermer les arrivées de flux (argon, azote, eau) après utilisation.

A la gestion des risques expérimentaux, s'ajoute celle de la matière nucléaire. Travailler avec des échantillons uranifères demande des installations avec des habilitations particulières. A ce titre, il est donc parfois compliqué d'accéder aux moyens de caractérisation qui nous intéressent. Quand bien même, des installations spécialisées sont disponibles, la gestion du transport de matière nucléaire peut être une étape rédhibitoire. Pour cela, de nombreux échantillons ont été synthétisés en double (un au S2CM au CEA Saclay et l'autre à l'UCCS à Lille) pour limiter les contraintes de transport d'échantillons. En contrepartie, c'est l'expérimentateur qui doit se déplacer ; quatre missions d'une semaine ont été organisées pour synthétiser, préparer et caractériser des échantillons uranifères à Lille.

II.1.2. Synthèse des échantillons

Les précurseurs utilisés pour synthétiser les échantillons proviennent de chez GoodFellow pour le molybdène (99,99%), le palladium (99,95%), le rhodium (99,95%) et le ruthénium (99,95%). L'uranium est issu de stocks historiques du CEA, des analyses ICP-MS ont été réalisées par Quaini *et al.* [2] pour évaluer les impuretés présentes. Pour un gramme d'uranium analysé, les résultats donnent moins de 360 µg d'éléments étrangers soit une pureté de l'ordre de 99.96 %. Les impuretés majoritaires étaient W : 150 µg, Pb : 60 µg, Mo : 30 µg, Fe : 25 µg, Cr : 20 µg, Si : 20 µg, Al : 15 µg et Cu : 10 µg.

Les échantillons sont synthétisés dans un four à arc (Edmund Bühler MAM-1), sous atmosphère d'argon ultra pur (Ar BIP 6.0). Le four est muni d'un système de pompage primaire qui permet après le chargement des échantillons de vider l'air de l'enceinte et de la remplir avec l'argon. Cette action est généralement répétée trois fois pour limiter la présence d'espèce oxydante dans l'atmosphère du four (O₂, H₂O, CO₂). Avant de commencer les synthèses, un getter de zirconium est fondu pour absorber l'oxygène résiduel dans la chambre. Chaque échantillon est fondu plusieurs fois, en le retournant entre chaque fusion pour l'homogénéiser au mieux et éviter les infondus. Les échantillons synthétisés ont une forme de bille (ou d'ovoïde aplatie aux pôles pour les plus gros) dont la taille varie de 3 à 8 mm de diamètre selon la masse totale de l'échantillon et de la densité des éléments qui le constituent.

La fusion à l'arc se base sur l'effet Joule pour amener les échantillons à la fusion. Elle est donc limitée aux échantillons conducteurs électrique. Le four à arc MAM-1 peut chauffer des échantillons jusqu'à 3500 K (limité par sa cathode en tungstène) ce qui est largement suffisant pour fondre les éléments les plus réfractaires de cette étude Mo ($T_f = 2896$ K) et Ru ($T_f = 2607$ K).

II.1.3. Analyses Thermiques

II.1.3.a. Arrêts thermiques simples avec suivi pyrométrique

Les alliages molybdène-platinoïdes peuvent avoir des températures de solidus supérieures à 2000 K ce qui rend les mesures de température compliquées. Notamment, avec des fours d'analyses thermiques commerciaux dont les éléments internes (principalement les protections internes, les thermocouples de mesure) vont se détériorer à ces températures. Il a donc été décidé d'utiliser le banc de mesure mis en place par Brunel [3], qui permet de coupler un système de chauffage par arc électrique avec un pyromètre pour effectuer un suivi de température (*Figure II-1*).

Les échantillons sont fondus et leur température maintenue constante pendant quelques secondes avant de couper l'arc et de laisser les échantillons refroidir. Le thermogramme mesuré par le pyromètre est ensuite analysé. Lorsqu'une transition de phase se produit, l'échantillon va libérer, ou emmagasiner, de la chaleur selon si la réaction est exothermique, ou endothermique. Ces comportements vont engendrer des anomalies sur le thermogramme. L'analyse de ces accidents thermiques fournit des informations sur la nature des transitions qui ont lieu et sur la température à laquelle elles se produisent.

Le chauffage par arc électrique est très rapide mais trop instable pour mesurer les thermogrammes durant la montée en température ; seules les courbes de refroidissement sont analysées. Au refroidissement, la réaction de solidification est exothermique, la chaleur latente emmagasinée provoque des accidents thermiques, sous la forme de rebonds thermiques. Lorsque le premier solide apparaît lors d'une fusion congruente, ou lors d'une réaction invariante, le rebond thermique est généralement assez intense pour qu'un plateau soit observé. Au contraire, les transitions liquidus sont énergétiquement moins intenses et seulement un épaulement est observé.

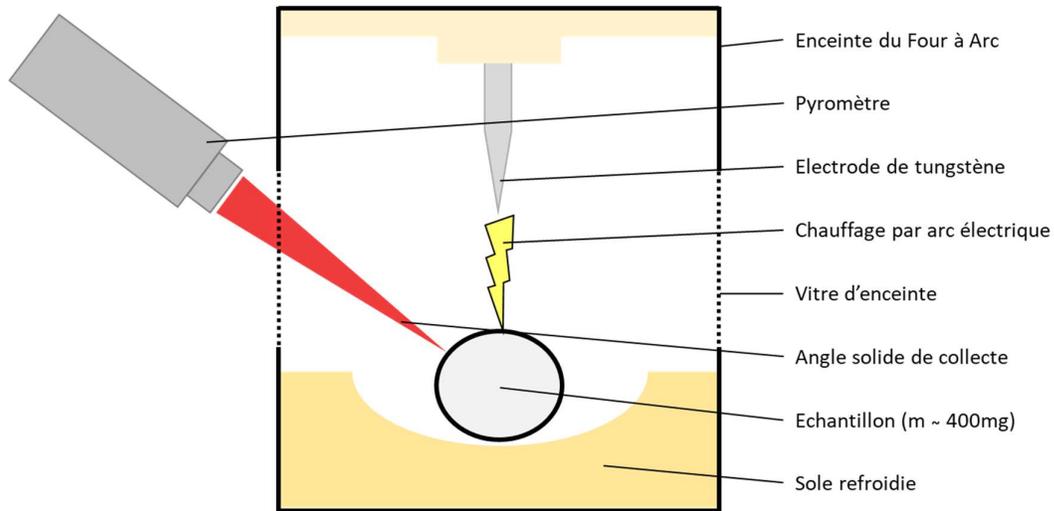


Figure II-1 : Schéma de principe du dispositif de mesure d'arrêt thermique par suivi pyrométrique en four à arc

Le pyromètre utilisé est un SensorTherm METIS M311 bichromatique ($\lambda_1=0.87 \mu\text{m}$; $\lambda_2=0.99 \mu\text{m}$), avec un ajustement focal réalisé à l'aide d'une diode laser. Ses caractéristiques « constructeur » indiquent qu'il peut mesurer des températures de 1400 à 3500 K, avec une erreur de mesure théorique de 0,5% ($\pm 10 \text{ K}$ à 2000 K). Cependant, l'échantillon étant confiné dans le four à arc, le rayonnement qu'il émet doit traverser la vitre de l'enceinte, ce qui fausse la mesure. Pour pallier ce problème, une courbe d'étalonnage a été réalisée par Brunel [3]. Les transitions choisies pour l'étalonnage sont les points de fusion de métaux purs (Fe, Zr, Rh, Ru, Nb, Mo) ou des eutectiques binaires connus (C-Rh, C-Ru). La courbe d'étalonnage permet d'obtenir une température corrigée T_{cor} (convertie en Kelvin), à partir de la température mesurée T_{mes} (retournée en degrés Celsius par le pyromètre) selon l'équation (1):

$$T_{cor} (K) = 0,7973 * T_{mes} (^{\circ}C) + 247,21 + 273,15 \quad (1)$$

Un intervalle de confiance à 95% de la courbe d'étalonnage a été déterminé par Brunel [3] en appliquant une loi de Student [4] aux résultats des mesures sur les métaux et carbures de référence. A 2000 K, l'incertitude sur la valeur de température corrigée est de $\pm 70 \text{ K}$.

II.1.3.b. Analyses thermiques différentielles

Deux thermobalances commerciales sont utilisées pour les analyses thermiques différentielles (ATD), une SETARAM Setsys pour les échantillons à base de molybdène et une METTLER (TGA/DSC 1) – en boîte à gants – pour les échantillons uranifères. Dans les deux cas, les appareils sont constitués d'une enceinte chauffante isotherme dans laquelle se trouve une canne de mesure avec deux porte-échantillons. L'un d'eux accueille l'échantillon dans son creuset, l'autre accueille une référence. Sous chaque plateau se trouve un thermocouple qui mesure la température de l'échantillon et de la référence durant l'essai. Une rampe linéaire en température (croissante ou décroissante) est appliquée à l'ensemble de l'enceinte. Lorsque que l'échantillon subit une transformation, la réaction associée est exothermique ou endothermique, et sa température ne suit plus la rampe imposée. Il est donc possible de détecter la transition de phase en comparant la température de l'échantillon à celle du creuset de référence du même matériau que celui utilisé pour contenir l'échantillon. Cette méthode différentielle permet de s'affranchir des contributions liées aux matériaux de creuset.

Les creusets utilisés pour les mesures sont fermés par un couvercle afin de limiter la pollution du four de la thermobalance en cas de vaporisation des échantillons. Ces essais sont réalisés sous atmosphère inerte (Argon BIP 6.0) pour protéger les éléments internes des fours et les échantillons de tout phénomène d'oxydation. Pour les échantillons à base de molybdène (Mo-Pd et Mo-Rh), les analyses ATD sont réalisées dans des creusets en alumine. Pour les analyses avec de l'uranium, dans un premier temps, des tests de compatibilité ont été réalisés avec des échantillon U-Pd (35 at.% U), sur des creusets en alumine, en oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et en nitrure de bore (BN). Le fond du creuset en alumine a été attaqué par l'uranium, bien qu'allié à 65 at.% Pd ; l'intégrité du creuset est remise en cause et l'échantillon est pollué. Pour le creuset en Y_2O_3 , une couche d'oxyde mixte (O-U-Y) s'est formée entre le creuset et l'échantillon. L'échantillon ne semble pas avoir été pollué, mais sa composition s'est appauvrie en uranium. Pour le creuset en BN, aucune interaction n'a été observée. Le choix a donc été fait de réaliser les ATD des échantillons uranifères avec des creusets en nitrure de bore.

Trois protocoles différents sont utilisés en fonction des systèmes étudiés. Le cas classique consiste à effectuer des cycles de chauffage/refroidissement successifs à différentes vitesses. Généralement, un premier cycle chauffage/refroidissement est toujours effectué pour homogénéiser l'échantillon. Ce traitement permet principalement de supprimer les artéfacts thermiques issus de la synthèse à l'arc, durant laquelle les échantillons passent très rapidement de l'état liquide à solide. Le cycle d'homogénéisation est réalisé à haute température en veillant à ne pas passer le solidus. Les cycles d'analyses sont réalisés sur des gammes de température centrées autour de la température de la transition à observer, si une première approximation est connue. Les cycles rapides donnent des signaux plus intenses, donc plus facile à détecter et à analyser. En revanche, le début des transitions sont décalées vers des valeurs plus hautes ou plus basses selon que la mesure soit faite durant le chauffage ou le refroidissement. A l'inverse, les cycles lents donnent des signaux plus aplatis, moins faciles à détecter et à analyser. En contrepartie, la température de début de transition est moins décalée. Un compromis doit être trouvé entre l'erreur due à l'analyse du signal et l'erreur due à la cinétique. Dans l'étude présente, les vitesses utilisées sont ± 10 K/min, ± 5 K/min et ± 3 K/min. La température de transition est estimée par extrapolation à vitesse nulle des températures de transition mesurées sur les trois cycles. Cela permet de diminuer l'erreur liée à la cinétique.

Pour des transitions à basse température dans des échantillons très réfractaires (cas des alliages Mo-platinoïdes), il est possible que la cinétique de formation de l'état d'équilibre à basse température soit trop lente par rapport au temps de l'analyse. Pour pallier ce problème, il est possible de recuire les échantillons avant d'effectuer l'ATD. Dans ce cas précis, le cycle d'homogénéisation n'est pas effectué et un seul cycle d'analyse est réalisé (avec une vitesse de ± 5 K/min).

Enfin, les échantillons uranifères s'oxydent durant les analyses, bien qu'elles soient réalisées sous atmosphère inerte. Seulement deux cycles sont réalisés, un cycle d'homogénéisation, dont la température maximum est limitée et un cycle d'analyse avec une vitesse relativement rapide (± 15 K/min) pour diminuer le temps passé à haute température. Pour ces deux dernières méthodes, il n'y a pas d'extrapolation à vitesse nulle puisqu'un seul cycle d'analyse est réalisé.

II.1.4. Traitements thermiques

Dans le cadre de cette étude, les traitements thermiques ont pour but d'amener les échantillons vers leur état d'équilibre thermodynamique à la température choisie. Pour que les échantillons puissent atteindre cet état, il est nécessaire de les chauffer afin d'activer la mobilité atomique. Si le recuit est réalisé à une température trop basse, il est possible que la diffusion soit trop faible, donc que le recuit prenne un temps trop long ; on dit alors que le traitement thermique est cinétiquement bloqué. Ce problème est très présent dans les systèmes chimiques réfractaires comme les alliages Mo-Pd-Rh-Ru, mais il est moins marqué dans les alliages Pd-Rh-Ru-U.

Pour analyser l'équilibre de phases, il est nécessaire de ramener l'échantillon à température ambiante tout en conservant l'état thermodynamique dans lequel il était lors du recuit. Pour cela on effectue une trempe, dans de l'eau pour les échantillons à base de molybdène ou à l'air dans le cas des échantillons uranifères (pour des raisons de risque chimique et radiologique). On suppose que le refroidissement est suffisamment rapide pour bloquer cinétiquement les échantillons dans leur état de recuit.

Lors des traitements thermiques à haute température, les alliages métalliques sont très sensibles aux contaminations (notamment à l'oxydation). Il est donc nécessaire de prendre des mesures de précaution pour éviter que les échantillons soient altérés. Les recuits peuvent être réalisés sous atmosphère inerte (argon) ou sous vide primaire, soit en plaçant les échantillons dans des ampoules scellées, ou en utilisant un four avec enceinte sous vide. Il est aussi possible d'utiliser des *getters*, qui sont des métaux réactifs à haute température, qui absorbent certaines pollutions présentes dans l'atmosphère. Le titane et le zirconium peuvent servir de *getter* à oxygène. Le titane a l'avantage d'absorber aussi l'hydrogène et l'azote, tandis ce que le zirconium a l'avantage de moins se vaporiser à haute température.

Pour cette étude, les traitements thermiques sont réalisés sur des échantillons de masse comprise entre [200 – 400] mg, synthétisés au préalable dans un four à arc. Trois moyens différents ont été disponibles pour recuire les échantillons de cette étude.

Les traitements thermiques « haute température » réalisés au LM2T :

Ils sont réalisés dans des fours tubulaires verticaux pouvant effectuer des recuits jusqu'à 2000 K. Les échantillons sont placés dans des creusets en alumine, eux-mêmes disposés dans des cellules en tungstène fermées par un couvercle vissé. Lorsque les échantillons contiennent de l'uranium, un feuillard de tungstène y est ajouté pour éviter les interactions entre l'alumine et l'uranium. La cellule est suspendue dans le four via une tige en alumine vissée dans son couvercle. Le montage est présenté *Figure II-2*. Les trempes sont réalisées en libérant la tige en alumine de son accroche alors l'ensemble tige-cellule tombe. Pour les échantillons à base de molybdène, le fond du four est préalablement ouvert. Un seau d'eau disposé sous l'ensemble permet de faire tomber la cellule dans l'eau. Pour les échantillons uranifères, le four ne peut pas être ouvert en fonctionnement, alors l'ensemble tombe dans un panier au fond du four, situé au niveau du circuit de refroidissement.

Pour éviter l'oxydation, les recuits sont réalisés avec un flux d'argon purifié (Ar, Bip 6.0). Comme les recuits peuvent être long, pour diminuer au maximum la quantité d'oxygène à laquelle l'échantillon est exposé, l'argon passe dans un système de purification Zirox-SGM5. De plus, un getter en zirconium est ajouté dans la cellule pour absorber l'oxygène à proximité de l'échantillon.

Les traitements thermiques « hautes températures » réalisés à l'UCCS :

Ces recuits concernent essentiellement des échantillons uranifères. Ils sont réalisés dans des fours tubulaires horizontaux jusqu'à 1950 K. Un balayage d'argon (Ar 5.0 Alphagaz 1) est réalisé tout au long

du traitement thermique pour limiter l'oxydation. Les échantillons sont disposés dans des creusets en tantale, dans une barquette en alumine qui est glissée jusqu'à la zone isotherme au centre du four.

Les traitements thermiques « basse température » :

Pour ces essais, les échantillons sont placés dans des ampoules de silice évacuées qui les protègent de l'atmosphère ambiante. Cette configuration permet d'effectuer des recuits dans des fours qui ne sont pas équipés de système de balayage d'argon. En contrepartie, la température maximum de recuit est plus basse, de l'ordre de 1300 K. Au-dessus de cette limite, les ampoules deviennent trop perméables à l'azote [5]. Les échantillons uranifères sont enveloppés dans des feuillards de tungstène pour éviter les interactions avec la silice. Cette méthode permet de réaliser des recuits très longs en minimisant les problèmes d'oxydation. Pour effectuer la trempe, il est possible de sortir les ampoules du four et de les laisser refroidir à l'air. Pour les échantillons à base de molybdène, les ampoules sont plongées dans l'eau et brisées sous l'eau.

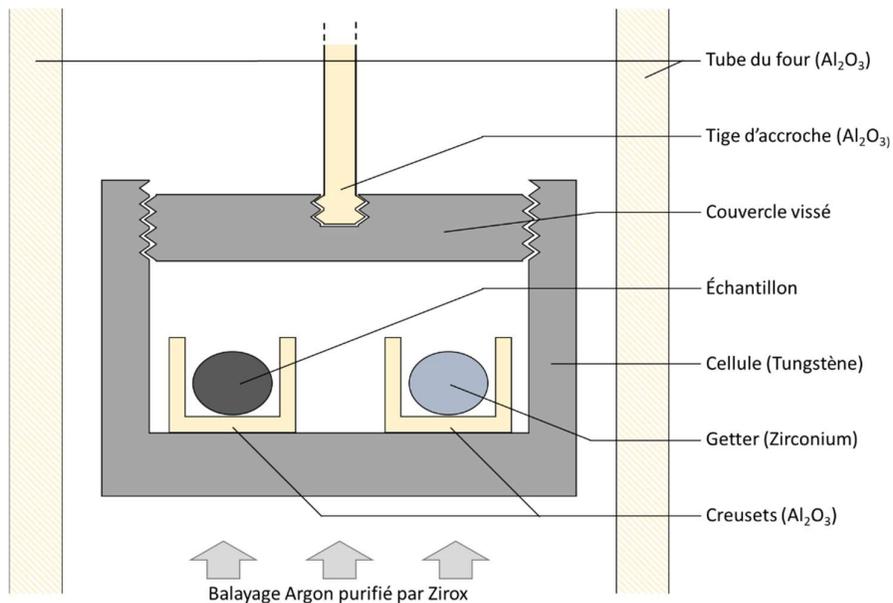


Figure II-2 : Montage et disposition des échantillons dans les fours verticaux du LM2T

II.1.5. Analyses post-traitement

II.1.5.a. Préparation des échantillons

Les traitements thermiques sont généralement une étape préliminaire avant de réaliser les analyses métallographiques et structurales. Après avoir été recuits, les échantillons doivent être préparés pour les analyses. Chaque méthode d'analyse demande une préparation particulière.

Pour les analyses microstructurales par microscopie électronique à balayage, les surfaces des échantillons doivent être polies « miroir ». Dans un premier temps, ils sont enrobés dans de la résine chargée de particules de carbone pour la rendre conductrice électriquement. Ces plots de résine, en forme de cylindre de 20 mm de diamètre et d'approximativement 15 mm de hauteur, sont tronçonnés ou poncés pour rendre apparent une tranche de l'échantillon. La surface rendue apparente doit être suffisamment grande pour les analyses et suffisamment proche du centre de la bille pour être représentative de l'ensemble de l'échantillon. La face visible de l'échantillon est ensuite polie à l'aide d'une polisseuse à plateau tournant. Le prépolissage est réalisé avec des papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) de granulométrie de plus en plus fine p1000, p2000 et p4000. A cette étape, les disques de polissage sont abondamment lubrifiés avec de l'eau pour évacuer les morceaux d'échantillon ou de SiC et pour éviter la dispersion de poussière. Le polissage est fini avec des solutions diamantées de plus en plus fines 6 μm , 3 μm , 1 μm et $\frac{1}{4}$ μm . A cette étape, un lubrifiant à base aqueuse ou organique peut être utilisé en faible quantité, pour limiter la consommation de solution diamantée.

Pour les analyses chimiques, par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ou par microsonde de Castaing (abrégée microsonde) la préparation est la même que pour les analyses MEB. En revanche, pour les analyses microstructurales par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), la préparation est un peu plus contraignante car cette méthode d'analyse est sensible à l'état de surface des échantillons. Après le polissage jusqu'à la solution diamantée $\frac{1}{4}$ μm , l'échantillon est poli sur une table vibrante dans un bain de silice colloïdale (OPS - 0,05 μm), ce qui permet de retirer l'érouissage de surface lié au polissage de l'échantillon. Puis, juste avant analyse, l'échantillon est décapé avec un canon à ions (ions Ar) pour supprimer une potentielle couche d'oxyde qui se serait formée.

Les échantillons qui doivent être analysés en Diffraction des Rayons-X (DRX) sont généralement coupés en deux ou cassés dans un mortier. Une partie des morceaux est mise de côté, l'autre partie est broyée dans un mortier sous quelques gouttes d'éthanol pour éviter la dispersion de poussières et la production d'étincelles. La poudre obtenue est broyée très finement, puis elle est déposée sur une plaquette en verre ou en plexiglass à l'aide d'une pipette pasteur. Entre chaque goutte déposée, un temps d'attente est marqué pour que l'éthanol s'évapore.

II.1.5.b. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB), est une méthode d'imagerie utilisant un canon à électron pour sonder la surface des échantillons. Deux méthodes d'imagerie sont souvent utilisées, l'analyses des électrons secondaires (SE) ou l'analyses des électrons rétrodiffusés (BSE). La première permet d'obtenir un contraste principalement topologique, cette technique n'a pas vraiment d'intérêt pour la présente étude puisque les échantillons analysés sont polis miroir. La deuxième méthode permet d'obtenir un contraste principalement chimique, ce qui est bien plus intéressant dans le cadre de cette étude car l'objectif est de distinguer et caractériser des phases, de compositions différentes, présentes dans les échantillons.

Lorsqu'un électron est projeté vers la cible, il subit un grand nombre d'interactions avant que son énergie soit dissipée. Ces interactions donnent lieu à l'émission de différents rayonnements, électroniques (électrons secondaires, rétrodiffusés ou Auger) ou photoniques (rayons-X).[6]

Les électrons rétrodiffusés (BSE) sont des électrons issus du faisceau incident qui après avoir interagit avec la matière sont émis par l'échantillon avec une plus faible énergie. La dispersion d'énergie d'un faisceau d'électrons rétrodiffusés est dépendante du numéro atomique des éléments constituant la cible. La dispersion d'énergie des électrons rétrodiffusés dépend aussi de l'orientation de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau incident. Dans le cas d'échantillons plans cette contribution est négligeable. Ainsi, l'analyse des électrons rétrodiffusés permet l'imagerie en contraste chimique.

Le volume dans lequel les électrons incidents peuvent évoluer avant d'être rétrodiffusés est généralement assimilé à un cône de $0,5 \mu\text{m}$ de profondeur et de $1 \mu\text{m}$ de diamètre maximum [6]. Pour des éléments lourds (comme peuvent l'être Mo, Pd, Rh, Ru et surtout U), ce volume est généralement moins profond. Du fait de cette poire d'interaction relativement grande, la résolution spatiale de l'imagerie BSE est limitée à des détails de l'ordre du micromètre (contre une dizaine de nanomètres pour l'imagerie SE).

II.1.5.c. Diffraction des rayons-X

La Diffraction des Rayons-X (DRX) permet d'étudier la structure cristalline des échantillons. Lorsqu'un rayon-X monochromatique interagit avec un atome, un rayonnement de même longueur d'onde que le faisceau incident est réémis dans toutes les directions. Ce rayonnement interfère avec les ondes réémises par les autres atomes de l'échantillon et forment des figures d'interférences constructives ou destructives selon l'angle de réémission. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives forment des cônes coaxiaux. D'après la loi de Bragg [7,8], les angles au sommet des cônes d'interférences constructives dépendent de la longueur d'onde du signal incident (fixé par la source monochromatique des rayons-X) et de la distance entre les plans parallèles du cristal (qui dépendent des symétries et des paramètres de maille). Ainsi, l'analyse des figures de diffraction permet de recueillir de l'information sur la structure cristalline de l'échantillon.

Les analyses DRX sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre *Bruker d8 Advance* en configuration Bragg-Brentano avec comme source de rayons-X une anticathode de cuivre (rayonnement filtré $\text{Cu } K\alpha$). Les mesures sont réalisées sur des échantillons en poudre, avec un porte échantillon en verre ou en plexiglass, dans les conditions suivantes : une acquisition pas à pas avec une avancée de $0,02^\circ/\text{pas}$, un temps d'acquisition de $0,5 \text{ s/pas}$ et une gamme d'angles sondés $2\theta \in [15-95]^\circ$ correspondant aux conditions standards de collecte.

La méthode de DRX sur poudre permet de sonder la structure cristalline de l'échantillon sous toutes ses orientations, puisque les grains seront désordonnés les uns par rapport aux autres. Les diffractogrammes obtenus peuvent être analysés par la méthode Rietveld [9], qui consiste en la reconstruction d'un diffractogramme expérimental à partir de diffractogramme simulés. On peut ainsi retrouver la structure des phases présentes dans l'échantillon, leurs paramètres de maille et leur abondance relative.

La qualité des diffractogrammes est sensible à la cristallinité des échantillons. Lorsque les échantillons sont broyés, il arrive que des contraintes soient appliquées aux cristaux ou que les grains formés aient une orientation préférentielle. Les diffractogrammes sont alors plus difficilement exploitables car les pics de diffraction sont trop larges ou certains sont manquants.

II.1.5.d. Analyses élémentaires et microstructurales

Deux méthodes d'analyses chimiques ont été utilisées lors de cette étude : *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS) et *Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy* (WDS, aussi appelé microsonde de Castaing ou microsonde), ainsi qu'une méthode d'analyses locale de la structure cristallographique : *Electron BackScattered Diffraction* (EBSD). Les rayons X et les électrons rétrodiffusés nécessaires aux analyses ont été générés grâce au faisceau d'électrons auquel sont couplés les analyseurs.

Quand le faisceau d'électron interagit avec la matière, il est possible qu'un électron incident arrache un électron de cœur. L'atome se retrouve alors dans un état excité, avec une lacune électronique sur l'une de ses couches de cœur. L'un des mécanismes de désexcitation possible implique qu'un électron des couches externes comble la lacune de cœur, ce qui entraîne l'émission d'un photon X. L'énergie du photon émis est caractéristique de l'élément. Les analyses EDS et microsonde reposent sur l'analyse de ces rayons-X pour identifier les éléments présents ; elles rendent également possible leur quantification.

La différence entre les deux méthodes réside dans l'acquisition du signal. Les détecteurs de la microsonde séparent les photons, en fonction de leur longueur d'onde, grâce à un cristal. Seuls les photons avec la bonne longueur d'onde sont comptabilisés par le détecteur. Une microsonde ne peut donc quantifier qu'un nombre limité d'élément à la fois. Les analyses EDS utilisent des détecteurs plans qui mesurent l'énergie de chacun des photons qui le frappent ce qui permet de reconstituer un spectre complet. L'identification et la quantification élémentaire est réalisée par déconvolution du spectre obtenu. Les analyses EDS sont plus adaptées à l'identification que les analyses WDS, mais la quantification est moins précise.

Dans la présente étude, il s'est avéré que les spectres des élément platinoïdes (Pd, Rh et Ru) ont des raies d'émission X en commun entre eux ($L\beta_1(\text{Ru})$ proche de $L\alpha_1(\text{Rh})$; $L\beta_1(\text{Rh})$ et $L\beta_2(\text{Ru})$ proche de $L\alpha_1(\text{Pd})$) et aussi avec l'uranium ($L\beta_2(\text{Pd})$ proche de $M\alpha_1(\text{U})$). Cela peut fausser l'analyse des spectres EDS et biaiser les résultats obtenus. Les analyses WDS ont une meilleure résolution et sont donc moins sensibles à une superposition des signaux. C'est pourquoi dans les systèmes étudiés contenant plus d'un platinoïde – ou dans les systèmes uranifères – des analyses par microsonde ont été faites lorsque cela était possible.

L'EBSD repose sur l'analyse des électrons rétrodiffusés (*c.f. II.1.5.b*) et plus précisément sur les figures de diffraction qu'ils produisent. La diffraction des électrons, comme celle des photons (*c.f. II.1.5.c*), produits des cônes d'interférences constructives. Le détecteur EBSD est un plan qui intercepte ces cônes, ce qui forme des figures de diffraction appelées « lignes de Kikuchi ». L'analyse de ces figures permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline de l'échantillon. Cette méthode ne sonde qu'une profondeur et une surface très faible de l'échantillon et donc permet de réaliser des analyses très localisées. En contrepartie, elle nécessite un état de surface impeccable au risque de ne pas pouvoir exploiter les figures de diffraction. Cette méthode n'est pas suffisante pour identifier la structure d'une phase sans information préalable. Elle permet cependant de distinguer la structure des phases présentes lorsqu'elles sont connues, et observer les différences d'orientation entre les grains.

II.2. Modèles thermodynamiques

Les calculs thermodynamiques et le développement des modèles sont réalisés selon la méthode CalPhaD (*Calculation of Phase Diagrams*) à l'aide du logiciel Thermo-Calc [10] et notamment des modules Poly-3, pour les calculs, et Parrot, pour l'optimisation des modèles et le développement des bases de données.

Le choix des modèles mathématiques utilisés pour décrire l'enthalpie libre des phases est primordial dans le développement d'une base de données thermodynamique. Il va contraindre les propriétés des phases que le modèle thermodynamique pourra reproduire ou non, et conditionner la possibilité de compatibilité entre différentes bases de données.

Dans cette méthode, l'énergie des phases est déterminée par leur fonction d'enthalpie libre. La description de l'enthalpie libre est établie par rapport à un état de référence. Dans le formalisme CalPhaD, l'enthalpie libre d'une phase est corrélée à l'enthalpie des éléments purs qui la constituent, dans leur état de référence à 298,15 K et sous une pression de 1 bar. Cet état est appelé *Stable Element Reference* (SER). L'enthalpie de l'élément i dans son état SER à 298,15 K et noté : ${}^{\circ}H_i^{SER}(298,15\text{ K})$.

II.2.1. Modèle pour les éléments purs et les phases stœchiométriques

L'enthalpie libre $G_i^{\varphi}(T)$ d'un élément pur i dans la phase φ est décrit par l'équation (2) avec a , b , c et d_n des paramètres ajustés.

$$G_i^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298,15\text{ K}) = a + bT + cT \ln T + \sum_{n=-1,2,3} d_n T^n \quad (2)$$

Comme présenté dans le *Chapitre 1.3*, les modèles unaires sont à la base de tout modèle CalPhaD. C'est pourquoi des groupes scientifiques, comme le *Scientific Group Thermodata Europe* (SGTE), ont créé des bases de données unaires établies à partir de données expérimentales (ou calculées pour des états métastables) et validées par l'ensemble de cette communauté scientifique. Ces bases de données servent de référence commune pour que les modèles développés par différents groupes disposent des mêmes références pour les éléments purs. Le groupe SGTE développe notamment la base Pure Element Database V5.0 [11] qui est celle utilisée pour la description des phases unaires de la présente étude.

L'enthalpie libre $G^{A_n B_m}(T)$ d'un composé stœchiométrique $A_n B_m$ peut s'exprimer d'une manière presque similaire à l'enthalpie libre d'un élément pur à condition que des données de capacité calorifique soient disponibles pour pouvoir optimiser les paramètres ajustables c et d_n :

$$G^{A_n B_m}(T) - \sum_{i=A,B} x_i {}^{\circ}H_i^{SER}(298,15\text{ K}) = a + bT + cT \ln T + \sum_{n=-1,2,3} d_n T^n \quad (3)$$

Avec x_i la fraction molaire de l'élément i .

Si aucune donnée de capacité calorifique n'est disponible, il est possible d'exprimer $G^{A_n B_m}(T)$ comme la somme pondérée de l'enthalpie libre des éléments qui constituent le composé stœchiométrique, dans leur état stable à la température T , plus deux paramètres ajustables représentant l'enthalpie et l'entropie de formation du composé :

$$G^{A_n B_m}(T) - \sum_{i=A,B} x_i {}^{\circ}H_i^{SER}(298,15\text{ K}) = a + bT + \sum_{i=A,B} x_i \left(G_i^{SER}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298,15\text{ K}) \right) \quad (4)$$

La forme de l'équation (4) est une application de la loi de Kopp-Neumann [12]. Cette dernière indique que la capacité calorifique d'un solide peut être approximée par la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments qui le composent dans leur état SER. Cette somme est contenue dans le terme $\sum_i x_i G_i^{SER}(T)$.

II.2.2. Les solutions solides de substitution

Une solution solide de substitution est une solution solide désordonnée ; ses constituants sont répartis de façon aléatoire sur les positions atomiques de la structure. Dans ce cas, l'enthalpie libre $G^\varphi(T)$ de la solution φ peut s'exprimer :

$$G^\varphi(T, x_i) - \sum_i x_i \circ H_i^{SER}(298,15 K) = {}^{ref}G^\varphi(T) + {}^{id}G^\varphi(T) + {}^{ex}G^\varphi(T) \quad (5)$$

Avec ${}^{ref}G^\varphi(T)$ la contribution des éléments purs dans la phase φ et à la température T et ${}^{id}G^\varphi(T)$ la contribution liée l'entropie de configuration de mélange idéale (répartition purement aléatoire des atomes), qui s'expriment comme :

$${}^{ref}G^\varphi(T, x_i) = \sum_i x_i \left(G_i^\varphi(T) - \circ H_i^{SER}(298,15 K) \right) \quad (6)$$

$${}^{id}G^\varphi(T, x_i) = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (7)$$

Enfin, ${}^{ex}G^\varphi(T, x_i)$ représente les contributions énergétiques en excès par rapport à un mélange idéal. Dans un système à n éléments ($n \geq 3$), il s'exprime comme la somme des interactions n -aires. Généralement seules les interactions binaires et ternaires sont utilisées :

$${}^{ex.binaire}G^\varphi(T, x_i) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \sum_{\alpha} \alpha L_{i,j} (x_i - x_j)^\alpha \quad (8)$$

$${}^{ex.ternaire}G^\varphi(T, x_i) = \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_i x_j x_k \sum_{l=i,j,k} {}^l g_{i,j,k} {}^l L_{i,j,k} \quad (9)$$

Avec,

$$\alpha L_{i,j} = \alpha a_{i,j} + \alpha b_{i,j} T \quad (10)$$

$${}^l g_{i,j,k} = x_l + (1 - x_i - x_j - x_k)/3 \quad (11)$$

$${}^l L_{i,j,k} = {}^l a_{i,j,k} + {}^l b_{i,j,k} T \quad (12)$$

Dans l'équation (8) la somme sur α est une somme de polynômes de Redlich-Kister [13], avec α généralement (0, 1), rarement plus que (0, 1, 2). Les préfacteurs $\alpha L_{i,j}$ et ${}^l L_{i,j,k}$ sont les paramètres ajustables qui permettent l'optimisation du modèle.

Dans la présente étude, les modèles de solutions solides ainsi que le modèle de la phase liquide ne sont pas exactement décrits comme présentés ci-dessus. Ils utilisent un modèle à deux sous-réseaux pour des raisons de praticité et de compatibilité avec d'autres bases de données. Toutefois, pour les calculs dans le système Mo-Pd-Rh-Ru, le second sous-réseau est exclusivement rempli de lacune, alors le modèle est quasiment équivalent à celui d'une solution solide simple.

II.2.3. Le Compound Energy Formalism (CEF)

Le CEF [14,15] permet de décrire les propriétés thermodynamiques des phases avec plusieurs sous-réseaux qui présentent une variation de leur composition. Dans ces phases, chaque sous-réseau dispose de sa propre multiplicité et peut accueillir un ensemble défini d'espèces (élément chimiques, molécules, ions, lacunes).

Généralement, les modèles à plusieurs sous-réseaux reprennent une description correspondant aux positions de Wyckoff de la structure cristallographique de la phase. Il est toutefois possible d'utiliser des

modèles simplifiés, plus pratiques (moins de *end-members* et de paramètres à optimiser et des temps de calculs plus courts) tout en conservant une reproduction raisonnable des propriétés physiques à reproduire. Dans l'exemple d'un modèle à deux sous-réseaux, de multiplicités respectives m et n , pouvant accueillir les espèces A et B pour le premier et C et D pour le second, la notation employée est $(A,B)_m(C,D)_n$. Dans la description mathématique, par le CEF, de l'enthalpie libre d'une phase à plusieurs sous-réseaux, apparaît la notion de « *end-member* ». Les *end-members* sont des états particuliers de la phase dans lesquels chaque sous-réseau n'est rempli que d'une seule espèce. En reprenant l'exemple précédent d'une phase modélisée $(A,B)_m(C,D)_n$, les *end-members* seraient A_mC_n , A_mD_n , B_mC_n et B_mD_n . Chaque distribution possible des constituants de la phase sur les sous-réseaux peut être exprimée par une ou plusieurs combinaisons linéaires de *end-members*.

L'expression de l'enthalpie libre dans le cadre du CEF reprend l'équation (5), mais l'expression des termes ${}^{ref}G^\varphi(T)$, ${}^{id}G^\varphi(T)$ et ${}^{ex}G^\varphi(T)$ est différente. Dans ce cas il faut distinguer les valeurs x_i correspondant à la fraction molaire du constituant i dans la phase et les valeurs y_i^n correspondant à la fraction du constituant i dans le sous-réseau n . Appliqué à l'exemple d'une phase φ décrite par un modèle $(A,B)_m(C,D)_n$, ces trois termes s'exprimeraient :

$${}^{ref}G^\varphi(T) = \sum_{I=A,B} \sum_{J=C,D} y_I^{(1)} y_J^{(2)} G^{I_m J_n}(T) \quad (13)$$

$${}^{id}G^\varphi(T) = RT \left(m \sum_{I=A,B} y_I^{(1)} \ln y_I^{(1)} + n \sum_{J=C,D} y_J^{(2)} \ln y_J^{(2)} \right) \quad (14)$$

$${}^{ex}G^\varphi(T) = \sum_{I=A,B} y_I^{(1)} y_C^{(2)} y_D^{(2)} L_{I(C,D)} + \sum_{J=C,D} y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_J^{(2)} L_{(A,B)J} + y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_C^{(2)} y_D^{(2)} L_{(A,B)(C,D)} \quad (15)$$

${}^{ref}G^\varphi(T)$ représente une surface d'énergie de référence qui à chaque distribution possible associe une énergie dépendant de la contribution de chaque *end-member*. ${}^{id}G^\varphi(T)$ représente toujours la contribution de mélange idéal, mais adaptée à la présence de plusieurs sous-réseaux. Enfin, la contribution d'excès ${}^{ex}G^\varphi(T)$ s'exprime en fonction de paramètres d'interaction binaires (par exemple $L_{(A,B)C}$) définis comme des polynômes de Redlich-Kister [13] (équations (8) et (10)), et un terme d'interaction réciproque $L_{(A,B)(C,D)}$ qui est généralement une constante ajustable. Les autres paramètres ajustables sont les préfacteurs des polynômes de Redlich-Kister, ainsi que l'enthalpie libre de formation des *end-members*. Bien que certains *end-members* puissent être métastables il est tout de même nécessaire de définir leur enthalpie libre, il est alors souvent nécessaire de recourir à des calculs atomistiques « *ab initio* ».

Les expressions généralisées à s sous-réseaux contenant chacun $n^{(s)}$ espèces peuvent être retrouvées dans des articles et ouvrages dédiés [15,16]

II.2.4. Modèle thermodynamique pour la phase σ

La phase σ est un intermétallique présent dans plusieurs systèmes chimiques d'intérêt pour le développement d'aciers ou d'alliages hautes performances (Fe-Cr, Fe-Mo, Cr-Mn [17]). Elle apparaît notamment dans les binaires Mo-Ru et Mo-Tc et doit donc être modélisée dans le développement du modèle Mo-Pd-Rh-Ru-Tc. La phase σ a une structure quadratique de groupe d'espace $P4/mnm$ contenant trente atomes par maille. Cette structure se compose de cinq sites cristallographiques de multiplicités et coordinances différentes *Tableau II-1*.

TABLEAU II-1 : SITES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA MAILLE CONVENTIONNELLE DE LA PHASE σ

Site	I	II	III	IV	V
Multiplicité	2	4	8	8	8
Coordinance	12	15	14	12	14

Dans le binaire Mo-Ru, le domaine d'existence de la phase σ n'est pas très large ($\approx 37-39$ at.% Ru d'après Kleykamp [18]). A ce titre, elle a plusieurs fois été modélisée comme un composé stœchiométrique Mo_5Ru_3 de composition 37,5 at.% Ru [19,20]. Cependant, la composition et la largeur du domaine d'existence de la phase σ sont très variables d'un système chimique à l'autre [17]. Il est, de plus, possible que sa stabilité s'étende grandement dans les systèmes de complexité supérieure comme c'est le cas dans le ternaire Fe-Cr-Mo [21]. Le besoin d'une description thermodynamique complète du système Mo-Pd-Rh-Ru-Tc motive l'intérêt d'une description quinaire de cette phase principalement issue du binaire Mo-Ru et également présente dans Mo-Tc.

Plusieurs modèles sont envisageables : Un modèle à cinq sous-réseaux (5-SR) qui correspondrait aux positions de Wyckoff de la phase σ , ou des modèles simplifiés à deux ou trois sous-réseaux (2-SR et 3-SR). Pour un binaire A-B, le modèle 5-SR se présente sous la forme $(\text{A,B})_2(\text{A,B})_4(\text{A,B})_8(\text{A,B})_8(\text{A,B})_8$. Il peut être envisageable pour un système binaire, mais plus difficilement extrapolable dans des systèmes plus complexes. En effet, trop de *end-members* devraient être définis : $2^5 = 32$ *end-members* pour un binaire, $3^5 = 243$ et $4^5 = 1024$ pour un ternaire et un quaternaire, respectivement.

Historiquement, l'un des modèles les plus utilisés fut $\text{A}_4(\text{A,B})_{18}\text{B}_8$ [22]. Cependant, d'après Joubert [17], cette simplification ne repose pas sur des justifications physiques, ce qui peut causer des incompatibilités entre les propriétés thermodynamiques calculées par le modèle et des grandeurs mesurées, notamment dans les systèmes ternaires.

Kasper & Waterstrat [23] ont étudié la distribution des atomes sur les différents sites cristallographiques de certaines phases σ binaires et ont observé une organisation préférentielle des atomes en fonction de la coordinance des sites : les atomes pouvant former une phase *bcc* à l'état pur vont préférentiellement sur le site II (de coordinance 15), alors que les autres éléments vont plutôt sur les sites I et IV (de coordinance 12). Des modèles s'inspirant de ces observations ont été développés : $\text{A}_4(\text{A,B})_{16}\text{B}_{10}$, $\text{A}_4(\text{A,B})_{16}(\text{A,B})_{10}$ et $(\text{A,B})_4(\text{A,B})_{16}(\text{A,B})_{10}$, où A correspond aux éléments *bcc* et B aux autres. Grånäs *et al.* [24] ont proposé un modèle 3-SR spécifique au binaire Mo-Ru : $(\text{Mo,Ru})_{10}(\text{Mo,Ru})_{12}(\text{Mo,Ru})_8$ qui regroupe les sites I-IV et II-III. Ils se sont basés sur des calculs d'occupation des sites proches de la composition d'intérêt de la phase σ -MoRu (37,5 at.% Ru). Cependant, leur modèle semble trop spécifique au binaire Mo-Ru et n'a donc pas été retenu.

Joubert [17] a proposé un modèle 2-SR $(\text{A,B})_{20}(\text{A,B})_{10}$ qui regroupe les deux premiers sous-réseaux des modèles 3-SR basés sur les observations de Kasper & Waterstrat [23]. L'un des principaux avantages de ce modèle se trouve dans le faible nombre de *end-members* et ce même dans des systèmes complexes ($4^2 = 16$ pour un quaternaire).

Dans la présente étude, il a été décidé d'utiliser un modèle 3-SR basé sur les travaux de Kasper & Waterstrat [23] : $\text{Mo}_4(\text{Mo,Ru})_{16}(\text{Mo,Ru})_{10}$ dans le binaire Mo-Ru ou $\text{Mo}_4(\text{Mo,Pd,Rh,Ru})_{16}(\text{Mo,Pd,Rh,Ru})_{10}$ dans le quaternaire. Il a pour inconvénient de forcer le remplissage du site II par des atomes de type A ce qui peut être préjudiciable dans le cas de phase σ pouvant être stable à de fortes teneurs en élément B [17]. Dans le cas du système Mo-Pd-Rh-Ru, la phase σ est toujours majoritairement constituée de molybdène (au moins 60 at.% Mo), ce modèle ne pose donc pas de problème. De plus, il est compatible avec celui proposé dans la TAF-ID [25]. Enfin, le nombre de *end-members* nécessaires revient à celui d'un modèle à deux sous-réseaux, ce qui est très raisonnable ($4^2 = 16$ *end-members*).

II.2.5. Modèle de mise en ordre des phases *fcc* et *hcp*

On désigne comme un phénomène de mise en ordre d'une solution solide, l'apparition d'un agencement préférentiel des éléments sur des sites cristallographiques, dans une phase où les éléments sont normalement répartis de façon aléatoire dans la maille. Cette organisation préférentielle crée de l'ordre à longue distance, mais sans modification des positions atomiques de la maille initiale. Ce phénomène se produit généralement aux alentours de compositions précises et à des températures plutôt basses, car à haute température la contribution entropique favorise le désordre. Il faut distinguer les phases intrinsèquement ordonnées (comme la phase σ), des phases issues de mise en ordre ; ces dernières existent également dans un état complètement désordonné. De plus, les transitions entre un état partiellement ordonné et l'état complètement désordonné peuvent être d'ordre deux, sans domaine biphasé séparant les deux domaines de compositions.

Expérimentalement, les mises en ordre sont difficilement observables. En DRX le diffractogramme de la phase ordonnée ne se distingue de celui de la phase désordonnée que par l'apparition de pics de sur-structure généralement peu intenses et pouvant être confondus dans le bruit de fond. En analyse thermique, si la mise en ordre se produit à trop basse température, le système chimique peut être cinétiquement bloqué et les transitions de phase ne sont pas observables.

Pour modéliser la mise en ordre d'une phase, il est possible d'utiliser le CEF, une description à plusieurs sous-réseaux permet de distinguer les positions préférentielles que prennent les éléments dans les états ordonnés. L'enthalpie libre $G^\varphi(T, y_i)$ d'une phase φ pouvant subir une mise en ordre est définie par la relation :

$$G^\varphi(T, y_i) = G^{des}(T, x_i) + \Delta G^{ord}(T, y_i) \quad (16)$$

Avec :

$$\Delta G^{ord}(T, y_i) = G^{ord}(T, y_i) - G^{ord}(T, x_i) \quad (17)$$

L'équation (16), permet de décrire l'enthalpie libre de la phase désordonnée et de ces mises en ordre avec une seule expression cohérente. Elle est constituée d'une contribution désordonnée $G^{des}(T, x_i)$ et une contribution ordonnée $\Delta G^{ord}(T, y_i)$. Cette écriture permet d'avoir une contribution désordonnée équivalente à celle d'une solution solide de substitution, ne dépendant que de la composition globale (x_i) de la phase ; s'y ajoute une contribution ordonnée dont l'énergie dépend des fractions de site (y_i). La définition de $\Delta G^{ord}(T, y_i)$, équation (17), permet d'avoir une contribution ordonnée nulle lorsque les fractions de sites sont égales à la composition globale de la phase, c'est-à-dire quand la phase est désordonnée.

Pour les systèmes étudiés dans cette thèse, au moins deux cas de mise en ordre sont rapportés dans la littérature : les intermétalliques MoRh et MoRh₃ sont annoncés comme des phases ordonnées issues de la solution solide *hcp* Mo-Rh avec des structures respectives B19 et D0₁₉ [26]. Dans les systèmes U-Pd, U-Rh et U-Ru, il existe aussi une phase dont le prototype structural est AuCu₃, qui correspond à une mise en ordre L1₂ issue d'une solution de structure *fcc* [27–29].

Dans une phase *fcc* ou *hcp* désordonnée, toutes les positions atomiques ont le même environnement chimique, donc les sous réseaux sont a priori équivalents (mêmes environnements locaux, mêmes constituants et mêmes multiplicités). De plus, les structures D0₁₉ et la L1₂ sont des mises en ordre qui se produisent autour des compositions 1/4 et 3/4. Pour les modéliser, il est nécessaire d'utiliser une description avec au moins quatre sous-réseaux, comme : (A,B)_{0,25}(A,B)_{0,25}(A,B)_{0,25}(A,B)_{0,25} (pour un binaire A-B). La mise en ordre se manifeste alors par des occupations de sous-réseaux qui ne sont plus

identiques. Pour les fractions de site $y_i^{(n)}$ du constituant i sur un sous-réseau n on peut observer les relations suivantes :

$$y_i^{(1)} = y_i^{(2)} = y_i^{(3)} = y_i^{(4)} \quad (18) \quad \text{Phase désordonnée}$$

$$y_i^{(1)} = y_i^{(2)} \neq y_i^{(3)} = y_i^{(4)} \quad (19) \quad \text{Structure L1}_0 \text{ ou B19}$$

$$y_i^{(1)} = y_i^{(2)} = y_i^{(3)} \neq y_i^{(4)} \quad (20) \quad \text{Structure L1}_2 \text{ ou D0}_{19}$$

L'équation (18) correspond à l'état désordonné. Quand les éléments sont placés de façon aléatoire sur la maille, il n'y a pas de positionnement préférentiel d'un constituant sur l'une ou l'autre des positions atomiques. Les taux d'occupation sont donc les mêmes quel que soit le sous-réseau.

L'équation (19) correspond à une mise en ordre L1₀ ou B19 selon que la phase désordonnée soit une phase *fcc* ou *hcp*. Deux sites préférentiels distincts sont formés avec la même multiplicité. La mise en ordre est alors plus stable vers la composition 1/2.

L'équation (20) correspond à une mise en ordre L1₂ ou D0₁₉ selon que la phase désordonnée soit une phase *fcc* ou une *hcp*. Deux sites préférentiels distincts sont formés, mais l'un avec une multiplicité trois fois supérieure à la multiplicité de l'autre. La mise en ordre est alors la plus stable vers la composition 1/4 ou 3/4, parfois les deux.

Pour paramétrer la contribution ordonnée, il faudrait définir, a priori, k^4 *end-members* (avec k le nombre de constituant dans la phase), ce qui peut devenir un problème dans des systèmes complexes. Cependant, comme les sous-réseaux sont symétriquement équivalents, il est possible de réduire le nombre de paramètres comme présenté dans l'article de Kusoffski *et al.* [30], pour un binaire A-B :

$$\Delta G_{AABB}^{ord} = \Delta G_{ABAB}^{ord} = \Delta G_{ABBA}^{ord} = \Delta G_{BAAB}^{ord} = \Delta G_{BABA}^{ord} = \Delta G_{BBAA}^{ord} = \Delta G_{A_2B_2}^{ord} \quad (21)$$

Idem pour $G_{A_3B}^{ord}$ et $G_{AB_3}^{ord}$. Ce qui revient à définir trois *end-members* pour un système binaire (puisque les *end-members* purs sont définis par la contribution désordonnée). D'après les recommandations de Kusoffski *et al.* [30], il est aussi possible de définir des paramètres d'interaction réciproque (*cf.* II.2.3), en revanche, il est préférable de définir les paramètres d'interaction binaires dans la contribution désordonnée $G^{des}(T, x_i)$.

II.3. Résultats DFT et DFT-SQS

Lors d'une précédente collaboration avec l'équipe CNRS de l'ICMPE de Thiais en 2017, J.-C. Crivello [31] avait réalisé des calculs atomistiques pour des phases binaires et ternaires du système Mo-Pd-Rh-Ru-Tc. Les enthalpies de mélange binaires des phases *bcc*, *fcc* et *hcp* ainsi que les enthalpies de mélange ternaires des phases *bcc* et *fcc* ont été calculées par DFT (*Density Functional Theory*), couplé à la méthode SQS (*Special Quasirandom Structure*) qui permet de générer des structures représentatives de l'état désordonné d'une solution solide [31]. Pour les systèmes ternaires les calculs ont été réalisés pour les compositions (1/3, 1/3, 1/3) et les trois compositions (1/2, 1/4, 1/4). Les enthalpies de formation de plusieurs intermétalliques ainsi que les enthalpies de formation des *end-members* de la phase σ suivant un modèle 3-SR (Mo,Ru)₄(Mo,Ru)₁₆(Mo,Ru)₁₀ ont aussi été calculées par DFT [31]. Ces résultats ont largement été utilisés pour l'optimisation des nouveaux modèles et ont, en partie, permis de compenser le manque de données thermodynamiques dans le système Mo-Pd-Rh-Ru et ses sous-systèmes.

II.4. Références Chapitre II

- [1] IRSN, Fiche Radioprotection Uranium Naturel, 2014.
- [2] A. Quaini, C. Guéneau, S. Gossé, N. Dupin, B. Sundman, E. Brackx, R. Domenger, M. Kurata, F. Hodaj, *Journal of Nuclear Materials* 501 (2018) 104–131.
- [3] A. Brunel, *Propriétés Thermodynamiques et Thermophysiques Des Liquides à Haute Température : Applications Aux Combustibles Nucléaires*, Sorbonne Université, 2022.
- [4] F. Chartier, *Revue de Statistique Appliquée* 5 (1957) 121–132.
- [5] J.-M. Joubert, *Intermetallics* 146 (2022) 107580.
- [6] J. Ruste, *Techniques de l'ingénieur* (2013) P865 V3.
- [7] B. Jouffrey, R.A. Portier, *Techniques de l'ingénieur* (2007) M4126 V1.
- [8] W.H. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A* 88 (1913) 428–438.
- [9] H.M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969) 65–71.
- [10] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, *Calphad* 26 (2002) 273–312.
- [11] A.T. Dinsdale, *Calphad* 15 (1991) 317–425.
- [12] F.E. Neumann, *Annalen Der Physik Und Chemie (Poggendorf)* 23 (1831) 32.
- [13] O. Redlich, A.T. Kister, *Industrial & Engineering Chemistry* 40 (1948) 345–348.
- [14] B. Sundman, J. Ågren, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 42 (1981) 297–301.
- [15] M. Hillert, *Journal of Alloys and Compounds* 320 (2001) 161–176.
- [16] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*, Cambridge University Press, 2007.
- [17] J.-M. Joubert, *Progress in Materials Science* 53 (2008) 528–583.
- [18] H. Kleykamp, *Journal of the Less Common Metals* 136 (1988) 271–275.
- [19] M.H. Rand, P.E. Potter, *Physica B+C* 103 (1981) 21–30.
- [20] L.-C. Wang, M.H. Kaye, *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science* 7 (2021) 011601.
- [21] S. Cao, J.-C. Zhao, *J. Phase Equilib. Diffus.* 37 (2016) 25–38.
- [22] J.-O. Andersson, B. Sundman, *Calphad* 11 (1987) 83–92.
- [23] J.S. Kasper, R.M. Waterstrat, *Acta Crystallographica* 9 (1955) 289–295.
- [24] O. Grånäs, P.A. Korzhavyi, A.E. Kissavos, I.A. Abrikosov, *Calphad* 32 (2008) 171–176.
- [25] C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger, M. Kurata, S. Gossé, E. Corcoran, A. Quaini, R. Hania, A.L. Smith, M.H.A. Piro, T. Besmann, P.E.A. Turchi, J.C. Dumas, M.J. Welland, T. Ogata, B.O. Lee, J.R. Kennedy, C. Adkins, M. Bankhead, D. Costa, *Calphad* 72 (2021) 102212.
- [26] B.C. Giessen, U. Jaehniegen, N.J. Grant, *Journal of the Less Common Metals* 10 (1965) 147–150.
- [27] G.P. Pells, *Journal of the Institute of Metals* 92 (1964) 416–418.
- [28] J.J. Park, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 72A (1968) 11–17.
- [29] J.J. Park, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 72A (1968) 1–10.
- [30] A. Kusoffsky, N. Dupin, B. Sundman, *Calphad* 25 (2001) 549–565.
- [31] J.-C. Crivello, *Vers Une Prédiction Ab Initio de Diagramme de Phases*, Université Paris-Est, 2015.

CHAPITRE III :

LES BINAIRES MO-PD, MO-RH, MO-RU

La modélisation thermodynamique de systèmes complexes (multiéléments) repose, dans un premier temps, sur l'évaluation des systèmes plus simples, d'ordres inférieurs : les unaires, les binaires et les ternaires. La description des fonctions d'enthalpie libre des systèmes unaires est, en partie, dictée par la nécessité d'avoir des modèles compatibles avec des bases de données thermodynamiques, telle que la TAF-ID [1]. La base de données SGTE « *Pure Elements* » [2] est largement acceptée dans la communauté européenne, laissant ainsi aux systèmes binaires le rôle de briques élémentaires.

Ce chapitre sera consacré au développement de nouveaux modèles thermodynamiques pour les systèmes binaires Mo-Pd, Mo-Rh et Mo-Ru, nécessaires à la description du quinaire Mo-Pd-Rh-Ru-Tc, bien que le sujet des systèmes à base de technétium ne soit pas abordé dans ce travail de thèse. Pour chaque binaire étudié une revue critique de la littérature a été réalisée dans le but de collecter et sélectionner les données nécessaires à la modélisation. Les binaires Mo-Pd et Mo-Rh ont aussi été l'objet de nouvelles investigations expérimentales par le biais d'analyses thermiques, de traitements thermiques et d'analyses métallographiques (MEB, EDS, microsonde de Castaing, EBSD). Ces investigations ont pour but de confirmer ou compléter les données récoltées lors de la revue bibliographique. Enfin, de nouveaux modèles thermodynamiques ont été développés pour les trois binaires Mo-Pd, Mo-Rh et Mo-Ru.

Les différents binaires sont présentés successivement, avec pour chacun une revue bibliographique, la présentation des nouveaux résultats expérimentaux (binaires Mo-Pd et Mo-Rh) et la présentation du nouveau modèle thermodynamique.

III.1. Binaire Mo-Pd

III.1.1. Revue critique de la littérature (Mo-Pd)

De nombreux auteurs ont étudié le diagramme de phase de Mo-Pd. Les premiers travaux ont été menés par Raub [3]. Son étude est principalement qualitative, réalisée sur des échantillons recuits entre 1050 K et 1500 K, suivis d'analyses cristallographiques. Il a observé, une phase *bcc* riche en molybdène solubilisant peu de palladium, et une phase *fcc* riche en palladium solubilisant au moins 30 at% Mo.

L'étude du diagramme de phases a été poursuivie à plus haute température. Haworth & Hume-Rothery [4], Anderson [5], Savitskii *et al.* [6] ainsi que Kleykamp [7] ont tous observé une phase *hcp*, stable entre une réaction péritectique ($Liq + bcc \rightarrow hcp$) et une réaction eutectoïde ($hcp \rightarrow bcc + fcc$). Ces différentes études s'accordent à dire que la phase *hcp* a un domaine d'homogénéité restreint. Cependant, sa composition exacte ne fait pas consensus.

Haworth & Hume-Rothery [4], ont effectué plusieurs séries de recuits qui ont permis d'encadrer les températures de solidus et de liquidus pour la partie riche en molybdène du diagramme de phases, ainsi que la solubilité de Pd dans la phase Mo-*bcc*. Anderson [5] a, pour sa part, estimé les températures de solidus et de liquidus pour les teneurs riches en palladium, par des mesures d'arrêts thermiques avec suivi pyrométrique. Savitskii *et al.* [6] ont aussi étudié le solidus sur tout le domaine de composition, par la méthode dite de « la première goutte de liquide ». Enfin, Kleykamp [7] a mesuré les transitions de phase entre 1400 K et 2100 K, par analyses thermiques différentielles (ATD). Pour les teneurs riches en palladium, les mesures de Anderson [5], Savitskii *et al.* [6] et Kleykamp [7] sont cohérentes. Cependant, leurs interprétations divergent : Anderson [5] propose une fusion congruente de la phase Pd-*fcc* à 61 at.% Pd, alors que Savitskii *et al.* [6] et Kleykamp [7] proposent une décomposition péritectique de la phase *fcc*. Pour les teneurs riches en molybdène, seuls Haworth & Hume-Rothery [4] ont pu étudier les températures de liquidus et le solidus se compose essentiellement du péritectique $Liq + bcc \rightarrow hcp$.

Le *Tableau III-1* résume les températures de transition invariantes et monovariantes rapportées par les différents auteurs. Le péritectique Liquide + *bcc* \rightarrow *hcp*, fait globalement consensus, cependant Kleykamp [7] propose une composition du liquide au point péritectique plus élevée que les autres auteurs. Il propose également un second péritectique Liquide + *hcp* \rightarrow *fcc* en accord avec l'hypothèse d'une décomposition péritectique de la phase *fcc* de Savitskii *et al.* [6], mais incompatible avec l'hypothèse d'une fusion congruente de la phase *fcc* proposée par Anderson [5]. Concernant l'eutectoïde $hcp \rightarrow bcc + fcc$, les auteurs semblent en bon accord sur la composition des phases *fcc* et *hcp*, cependant la température n'est pas bien connue (annoncée entre 1640 K [7] et 1700 K [6]). Haworth & Hume-Rothery [4] rapportent des difficultés lors de la trempe pour conserver la phase *hcp*, à la place ils observent parfois des microstructures lamellaires très fines. Ce qui peut expliquer les difficultés pour déterminer la température de l'invariant.

Kleykamp [7] a aussi étudié les équilibres de phase de 1100 à 1600 K, permettant ainsi d'établir la solubilité du palladium dans la phase Mo-*bcc* et celle du molybdène dans la phase Pd-*fcc*. Il est intéressant de souligner le désaccord entre ses propres résultats d'ATD et ses analyses en microsonde concernant les limites du domaine biphasé *hcp* + *fcc*. Les études plus récentes du binaire Mo-Pd se sont principalement intéressées aux frontières du domaine *bcc* + *fcc*. Gürler & Pratt [8] ainsi que Cornish & Pratt [9] ont réalisé des recuits pour établir des conodes dans ce domaine biphasé. Tandis que, Zaiss *et al.* [10] ont réalisé des études de diffusion permettant d'établir la solubilité du molybdène dans la phase *fcc*. Le *Tableau III-2* présente les compositions des frontières des phases *bcc* et *fcc*, rapportées par les différents auteurs. Côté Mo-*bcc*, les résultats de Cornish & Pratt [9] ne seront pas retenus pour la

suite car leurs mesures de solubilité du palladium dans la phase *bcc* ne sont pas cohérentes entre elles. Pour la phase Pd-*fcc*, les résultats de Gürler & Pratt [8] et de Zaiss *et al.* [10] sont en léger désaccord. Les autres résultats sont globalement en bon accord. Il est à noter qu'à basse température ($T < 1500$ K) la solubilité de Pd dans Mo-*bcc* semble surévaluée. Cela peut être dû à des vitesses de diffusion trop lentes lors des recuits à basse température.

TABLEAU III-1 : TRANSITIONS DE PHASE DANS LE SYSTEME MO-PD

Réaction	T (K)	Composition des phases (at.% Pd)				Référence
		<i>Liq</i>	<i>bcc</i>	<i>fcc</i>	<i>hcp</i>	
Péritectique : <i>Liq</i> + <i>bcc</i> = <i>hcp</i>	2010	60	< 8	/	> 50	H & H-M [4]
	2030	55	6,5	/	52	Anderson [5]
	2020	-	-	/	56	Savitskii [6]
	1990	> 70	5	/	55	Kleykamp [7]
Péritectique : <i>hcp</i> + <i>Liq</i> = <i>fcc</i>	1960	< 80	/	68	55	Kleykamp [7]
Fusion congruente <i>fcc</i>	2060	61	/	61	/	Anderson [5]
Eutectoïde : <i>hcp</i> = <i>bcc</i> + <i>fcc</i>	1670	/	> 4	> 60	<60	H & H-M [4]
	1700	/	-	-	56	Savitskii [5]
	1640	/	-	58	55	Kleykamp [7]

Maldonado & Schubert [11] rapportent, l'existence d'un intermétallique MoPd₂ à basse température d'après des données de Diffraction des Rayons-X (DRX). Ce composé est annoncé de structure MoPt₂ cristallisant dans le groupe d'espace orthorhombique *Immm*. L'hypothèse de la formation d'un intermétallique est corroborée par deux études DFT de Curtarolo *et al.* [12,13] qui conduisent à une enthalpie de formation négative. Leur première étude proposait déjà un composé MoPd₂ stable mais de structure orthorhombique *Cmcm* (prototype ZrSi₂). Dans l'étude plus récente [13], ils reviennent sur leurs résultats initiaux et proposent une structure-type identique à celle proposée par Maldonado & Schubert [11]. Ils indiquent aussi la possibilité que des intermétalliques MoPd₄ et MoPd₈ soient stables à 0 K (de structure quadratique adoptant les groupes d'espace *I4/m* et *I4/mmm*, respectivement). Toutefois, ces composés n'ont jamais été observés expérimentalement.

Peu de données expérimentales sont disponibles concernant les propriétés thermodynamiques du système Mo-Pd. Yamawaki *et al.* [14] ainsi que Kleykamp [7] ont réalisé des mesures de force électromotrice (EMF) sur des échantillons riches en palladium, pour des températures entre 1200 et 1300 K et entre 1000 et 1300 K, respectivement. Leurs résultats permettent, entre autres, de calculer l'énergie de Gibbs de la phase *fcc*. Ces données sont particulièrement utiles pour l'optimisation des modèles thermodynamiques.

TABLEAU III-2 FRONTIÈRES DES PHASES BCC ET FCC MESURÉES POUR LE SYSTÈME MO-PD

Température ± 10 K	<i>fcc</i> (at.% Mo)	<i>bcc</i> (at.% Pd)	Référence	Commentaires
1073	35.5	-	Raub [3]	Rejeté :
1123	38	-		Durée des traitements thermiques trop
1473	47.5	-		courte
1273	35	-	Zaiss [10]	Bon accord avec Kleykamp, sous 1600 K
1373	36	-		Désaccords avec G & P, sous 1373 K.
1473	38	-		
1573	39.5	-		
1763	43	-		
1873	46	-		
1143	35	1.5	Kleykamp [7]	Bon accord avec Zaiss, sous 1600 K.
1173	35	1.5		Désaccords avec G & P, sous 1400 K.
1313	-	3.0		
1473	37.5	-		
1573	40	1.8		
1673	-	2.0		
1723	-	2.5		
1773	41	-		
1823	-	3.3		
1853	-	2.4		
1873	41	2.4		
1173	30	0.97	G & P [8]	Désaccord avec Zaiss.
1273	32.2	0.77		
1323	31.9	0.53		
1373	33.8	1.97		
1073	34.25	1.5	C & P [9]	Rejeté:
1473	34.8	16.3		La différence entre les deux mesures pour la <i>bcc</i> est suspecte

Deux modèles CalPhaD ont été développés pour le binaire Mo-Pd, le premier par Gürler [15] et le second par Ghosh & Olson [16]. Leurs modélisations sont présentées dans la Figure III-1 les mêmes topologies sont employées pour ces deux modèles : un péritectique $Liq + bcc \rightarrow hcp$; un eutectique $Liq \rightarrow fcc + hcp$; la fusion congruente de la phase *fcc* et un eutectoïde $hcp \rightarrow bcc + fcc$. Aucun intermétallique n'a été introduit aux basses températures. La représentation de Ghosh & Olson [16] est en meilleur accord avec les données expérimentales, notamment sur les données de liquidus de la phase *fcc*. En revanche, dans les deux modèles la solubilité du palladium dans la phase *bcc* semble surévaluée, le liquidus du côté riche en molybdène n'est pas en accord avec les données de Haworth & Hume-Rothery [4] et le domaine monophasé *hcp* est trop riche en molybdène comparé aux résultats de Kleykamp [7]. En dépit de ces doutes, Kaye *et al.* [17] ont repris le modèle de Gürler [15] tel quel dans leur modélisation du système quinaire Mo-Pd-Rh-Ru-Tc.

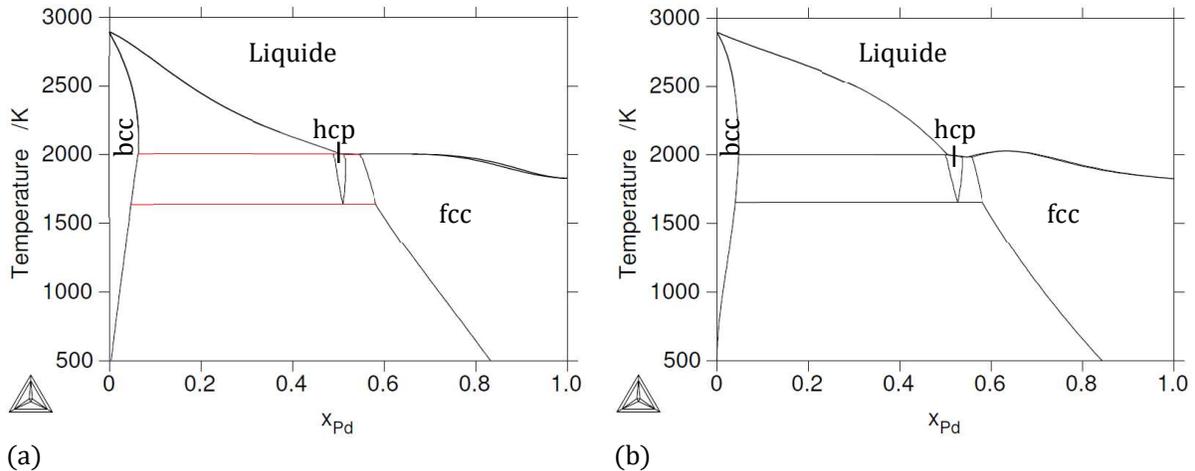


Figure III-1 : Diagrammes de phases Mo-Pd calculés à partir des modèles thermodynamiques de Gürlér [15] (a) et de Ghosh & Osion [16] (b).

III.1.2. Résultats expérimentaux (Mo-Pd)

III.1.2.a. Analyses thermiques

Trois différentes séries d'analyses thermiques ont été menées.

La première série d'analyses consiste en des mesures d'arrêts thermiques avec suivi pyrométrique (*cf. Chapitre II.3.a*). L'objectif est de préciser les températures de liquidus et solidus sur tout le domaine de composition. Pour les fortes teneurs en molybdène, cela permet de confirmer les données de Haworth & Hume-Rothery [4]. Et pour les teneurs riches en palladium, cela permet potentiellement de trancher entre les hypothèses d'une fusion congruente ou d'une décomposition péritectique de la phase *fcc*. Après que les mesures d'arrêts thermiques aient été réalisées, chaque échantillon a été analysé par MEB-EDS pour vérifier son homogénéité et sa composition.

Les nouveaux résultats expérimentaux sont présentés dans le *Tableau III-3*. Les échantillons contenant 22, 30 et 45 at.% Pd présentent deux transitions clairement identifiables (les thermogrammes sont présentés dans l'*Annexe VII.3*). Ces transitions semblent correspondre au liquidus ainsi qu'au péritectique $Liq + bcc \rightarrow hcp$, et les températures mesurées sont en accord avec les résultats de Haworth & Hume-Rothery [4].

Pour les échantillons avec des teneurs en palladium supérieures à 50 at.% Pd, une seule transition est clairement observée. Cependant, des épaulements ou des oscillations sont observés approximativement 200 K avant le rebond thermique (*cf. Annexe VII.3*). Ces phénomènes n'ont pas été pris en compte car peu intenses, peu reproductibles et parfois incohérents avec la topologie du diagramme de phase. Le rebond thermique observé sur ces échantillons semble correspondre aux transitions solidus et liquidus superposées, car il n'a pas été possible de distinguer deux arrêts thermiques distincts. Ce constat est cohérent avec les données de la littérature annonçant des températures de liquidus et de solidus très proches. Aucun indice clair d'une potentielle fusion congruente de la phase *fcc*, n'a pu être mis en évidence et l'hypothèse d'Anderson n'a donc pas été retenue. De même, la proposition de Kleykamp, d'un domaine $Liq + bcc$ au-delà de 70 at.%Pd, a été écartée car les températures de solidus pour les échantillons riches en molybdène sont cohérentes avec les points d'Anderson [5] qui indique un point péritectique proche de 55 at.%Pd.

TABLEAU III-3 : RESULTATS ARRETS THERMIQUES DANS LE SYSTEME MO-PD

Composition (at.% Pd)	Solidus K (± 50 K)	Liquidus K (± 50 K)
0	-	2906*
22	2002	2533
30	1992	2349
45	2028	2168
55	2002	-
65	1979	-
69	1977	-
76	1946	-
81	1904	-

* : Valeur tabulée : 2896 K [2]

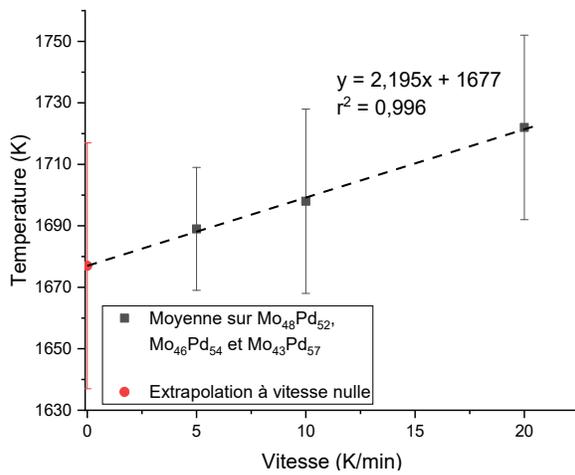
Les deux autres séries d'échantillons ont été étudiées par analyse thermique différentielle (ATD). L'une pour déterminer la température de décomposition de la phase *hcp*, l'autre pour sonder d'éventuelles transitions à basse température pouvant indiquer la présence d'intermétalliques.

Pour la première série d'ATD (détermination de la température de l'invariant $hcp \rightarrow bcc + fcc$), trois échantillons ont été analysés : 52, 54 et 57 at.% Pd. Leurs compositions ont été choisies proches de celle de la solution solide *hcp* (~55 at.%Pd) dans le but de maximiser l'intensité des signaux ATD. Les mesures ont pu être effectuées à différentes vitesses de chauffage, cela permet de réaliser des extrapolations à vitesse nulle pour déterminer la température de la transition observée. Les résultats sont résumés dans le *Tableau III-4*. Les températures relevées sont cohérentes entre elles. L'extrapolation à vitesse nulle a été réalisée en tenant compte de toutes les valeurs mesurées (*Figure III-2-a*). Finalement la température mesurée pour l'eutectoïde $hcp \rightarrow bcc + fcc$ est de 1680 K \pm 40 K. Certaines courbes ont été plus difficiles à exploiter en raison de phénomènes exothermiques juste avant l'eutectoïde $hcp \rightarrow bcc + fcc$, augmentant l'intervalle de confiance sur la température de transition. C'est pourquoi les résultats sont données avec des incertitudes relativement élevées. Ces valeurs sont ~ 50 K supérieures aux températures annoncées par Kleykamp [7] et ~ 20 K inférieures à celles annoncées par Savitskii *et al.* [6].

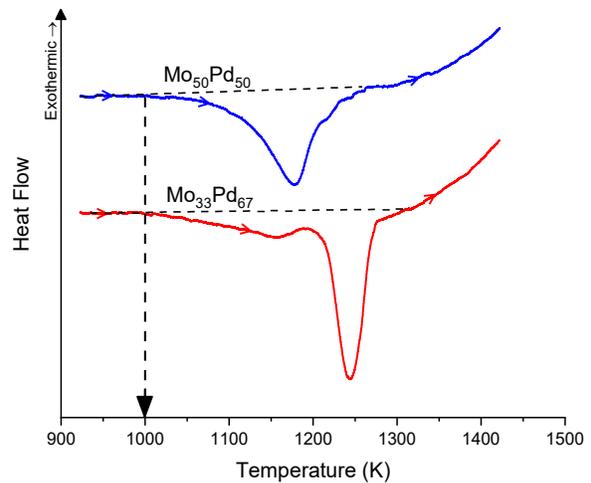
Pour les mesures aux basses températures, les mesures indiquent la présence d'une transition de phase à 1000 K \pm 40 K (*Figure III-2-b*). Les premières mesures ont été faites sur des échantillons brut d'arc. Malgré un premier cycle d'homogénéisation, le signal observé était très peu énergétique et le pic très aplati. Il était donc difficile d'en extraire des valeurs précises. Pour solutionner le problème, deux échantillons (de composition 50 et 66 at.% Pd) ont été recuits à 870 K pendant 14h avant leur analyse. Les signaux obtenus sont plus énergétiques, mais un seul cycle de chauffage a pu être réalisé pour chacun. La mesure de la température de transition a donc été déterminée sur l'*onset* des signaux (*Figure III-2-b*). Finalement, cette transition a été observée sur des échantillons de composition comprise entre 24-66 at.% Pd, mais la température de transition n'a été déterminée qu'avec les mesures des échantillons recuits (50 et 66 at.% Pd).

TABLEAU III-4 : RESULTATS ATD SYSTEME MO-PD

Composition (at.% Pd)	Vitesse K/min	Mesure T(K)	Extrapolation à vitesse nulle T(K)
52	5	1690	
	10	1693	
	20	1691	
54	5	1682	1680 ± 40
	10	1688	
	20	1699	
57	5	1684	
	10	1689	
	20	1703	
50	10	1000	/
67	10	1000	/



(a)



(b)

Figure III-2 : Exploitation des résultats ATD Mo-Pd.

Extrapolation à vitesse nulle des résultats d'analyses d'échantillons 52, 54 et 57 at.% Pd (a) et exploitation directe des analyses d'échantillons recuits 50 et 66 at.% Pd (b).

Ces résultats constituent une preuve supplémentaire de la présence d'un intermétallique à basse température, mais ne permettent pas d'en connaître ni la composition ni la structure. De plus, il n'a pas été possible d'observer d'intermétallique par analyses EDS ou DRX, même sur des échantillons recuits à basse température.

III.1.2.b. Traitements thermiques et analyses métallographiques

Les traitements thermiques réalisés avaient plusieurs objectifs. D'une part, instruire la présence de composés à basse température et leur structure cristalline. D'autre part, vérifier les limites des domaines biphasés $bcc + fcc$ et $bcc + hcp$, ainsi que $fcc + hcp$, mal définies dans la littérature. Les résultats de ces analyses en fonction des traitements thermiques sont résumés dans le *Tableau III-5*.

Pour étudier la présence d'intermétalliques à basse température, un échantillon de composition 66 at.% Pd, a été recuit 670 heures à 1070 K. Après le recuit, il était pratiquement monophasé, mais présentait encore de petits précipités riches en molybdène. Leur composition n'a pas pu être mesurée en EDS du fait de leur taille trop petite. L'échantillon n'était pas très fragile et a donc été difficile à broyer. Les pics du diffractogramme DRX obtenus étaient larges mais ont tout de même permis de montrer la présence d'une phase de structure fcc . Aucune autre structure n'a pu être détectée. Les résultats obtenus ultérieurement par analyses ATD indiquent qu'une température de 1070K est trop élevée pour pouvoir former l'intermétallique. Un autre échantillon de même composition a donc été recuit à 1170 K, puis lentement refroidi jusqu'à 920 K et laissé 12 heures à cette température avant de couper le four. Les analyses DRX n'ont permis de détecter aucune nouvelle phase, seulement une phase fcc .

Dans le domaine biphasé $bcc + fcc$, trois conodes ont été établies à 1150, 1300 et 1570 K. La solubilité de Pd dans la phase Mo- bcc est très faible à 1150 K et croît légèrement avec la température ce qui est cohérent avec les observations de Kleykamp [7] et Gürler & Pratt [8]. La solubilité du molybdène dans la phase Pd- fcc est mesurée entre 33,7–38,5 at.% Mo, ce qui est plus élevé que les résultats de Gürler & Pratt [8] mais plus faible que les résultats de Zaiss [10] ou Kleykamp [7] (*Tableau III-2*). Les *Figure III-3-a* et *Figure III-3-b* présentent des microstructures typiquement observées pour des échantillons biphasés $bcc + fcc$.

Une dizaine d'échantillons a été recuit à plus haute température pour étudier les domaines $bcc + hcp$ et $fcc + hcp$. L'étude de ce second domaine biphasique ($fcc + hcp$) est particulièrement délicate en raison de la décomposition de la phase hcp y compris lors de trempes rapides. Pour deux échantillons (de composition 58 at.% Pd, recuits à 1760 K et 1800 K) de larges infondus de molybdène étaient présents. Durant le recuit, ces échantillons se sont comportés comme des couples de diffusion, entre du molybdène (infondu) et le reste de l'échantillon qui était constitué d'une phase fcc de composition supérieure à 60 at.% Pd (*Figure III-3*). A l'aide d'analyse EBSD, il a été possible de discriminer les domaines bcc , hcp et fcc , et via des analyses microsonde, de mesurer les compositions des phases aux interfaces. Pour chaque échantillon deux conodes ont été mesurées, une entre les phases bcc et hcp et l'autre entre les phases hcp et fcc (*Tableau III-5*).

Les nouveaux résultats expérimentaux semblent indiquer que la phase hcp possède un domaine de composition plus étendu que ce qui est annoncé dans la littérature [7]. En ce qui concerne la solubilité de Pd dans la phase bcc , il semblerait que les mesures EDS sous-estiment la quantité de palladium solubilisé par rapport aux mesures de microsonde (à 1760 K, 1,4 at.% Pd mesuré avec l'EDS contre 2,5 at.% Pd mesuré en microsonde). Les résultats concernant la solubilité de Mo dans la phase Pd- fcc , au-delà de 1650 K, sont en bon accord avec les mesures en microsonde de Kleykamp [7].

TABLEAU III-5 TRAITEMENTS THERMIQUES DANS LE SYSTEME MO-PD

Température (K)	Temps (h)	Composition nominale (at.% Pd)	Composition mesurée (at.% Pd)	Commentaires
1070	670	66	Presque Monophasé	DRX : <i>fcc</i> Traces de phases riches en Mo
1150	500	28	1.5* 66.3*	
1300	250	24 48	1.2 65.9 1.2 65.9	
1570	125	17 37	1.8 61.5 1.8 61.5	
1760	30	58 (i) 59 60	2,5* 53.5*-56.4* 58* Monophasé Monophasé	EBSD : <i>bcc</i> EBSD : <i>hcp</i> EBSD : <i>fcc</i> EBSD : <i>fcc</i> EBSD : <i>fcc</i>
1800	10	58 (i)	1,3 55,0 - 56,5* 58,3*	EBSD : <i>hcp</i> EBSD : <i>fcc</i>
1870	10	30	3,7 52,4	
1890	10	60 61	Monophasé Monophasé	
1920	10	56 59	Monophasé Monophasé	

* : Mesures chimiques réalisées avec microsonde de Castaing

(i) : Des infonds de molybdène ont formé un couple de diffusion avec le reste du mélange

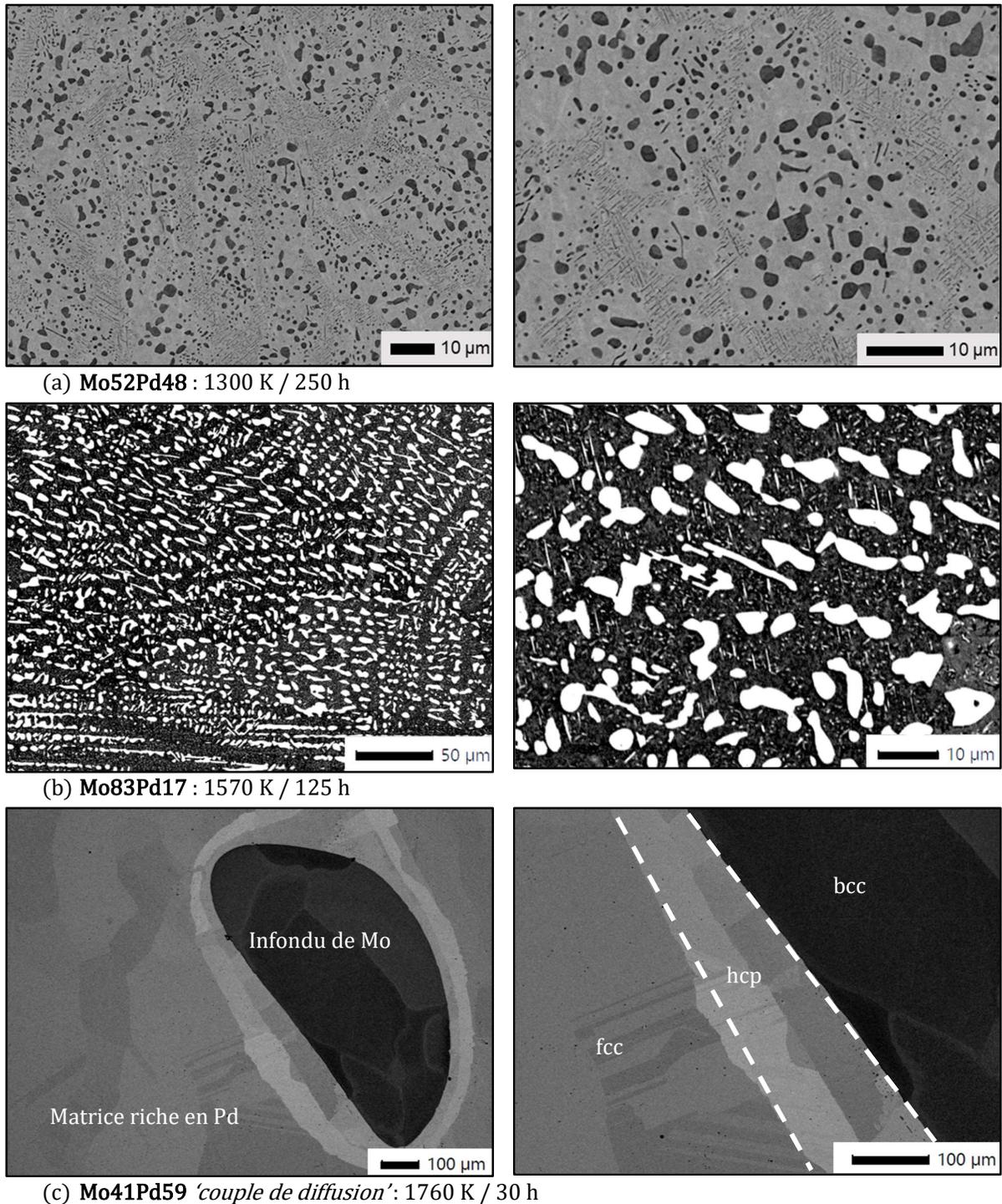


Figure III-3 : Clichés MEB-BSE d'échantillons Mo-Pd après recuit.

(a) Mo₅₂Pd₄₈ recuit à 1300 K : deux phases de compositions respectives 1,2 et 65,9 at.% Pd.

(b) Mo₈₃Pd₁₇ recuit à 1570 K : deux phases de compositions respectives 1,8 et 61,5 at.% Pd.

On voit que la phase riche en Mo (sombre) est remplie de fines aiguilles riches en Pd (claires) ce qui peut fausser les mesures si l'on ne fait pas attention.

(c) Mo₄₁Pd₅₉ recuit à 1760 K, un infondu de Mo a provoqué un couple de diffusion lors du traitement thermique. On observe alors un gradient de composition de la bordure de l'infondu vers l'extérieur.

III.1.3. Modélisation thermodynamique (Mo-Pd)

Les phases présentes dans l'évaluation du système Mo-Pd sont : la phase liquide, les solutions solides terminales *bcc* pour le molybdène et *fcc* pour le palladium, ainsi que deux phases intermédiaires, une solution solide *hcp* et un intermétallique stœchiométrique de composition MoPd₂. Les modèles utilisés pour décrire ses phases sont présentés dans le tableau *Annexe VII.1*.

Afin d'initier les composantes enthalpiques des paramètres d'interaction des solutions solides *bcc*, *fcc* et *hcp*, une première optimisation a été réalisée, sans introduire de paramètres dépendant de la température et en se basant exclusivement sur les résultats d'enthalpie de mélange de J.-C. Crivello (ICMPE, CNRS, Thiais) calculés par DFT-SQS (*cf. Chapitre II.3*).

Dans un premier temps, l'évaluation complète du système a été réalisée sans intégrer l'intermétallique MoPd₂. Les données de diagramme de phase qui ont été considérées lors de l'optimisation sont celles présentées dans la *Figure III-6*. Exception faite des conodes mesurées par Gürler & Pratt, dont les bordures de phase du côté *fcc* n'ont pas été prises en compte, bien qu'elles soient représentées sur la figure. Pour les grandeurs thermodynamiques, les données retenues sont les résultats d'enthalpie libre de la phase *fcc* calculées à partir des mesures EMF de Kleykamp [7] et Yamawaki *et al.* [14] (*Figure III-4*).

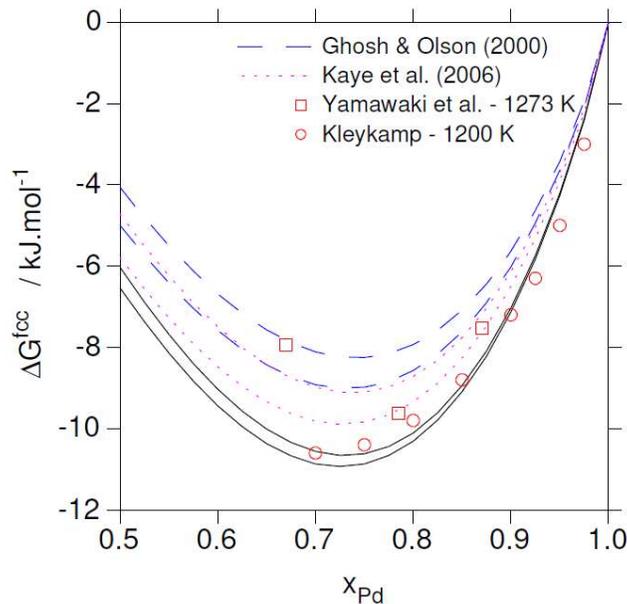


Figure III-4 : Enthalpie libre de la phase *fcc* dans le système Mo-Pd.
 Calculée à partir du nouveau modèle (trait plein).
 Calculée à partir des modèles de Ghosh & Olson [16] et de Kaye *et al.* [17].
 Comparée aux données EMF de la littérature [7,14].

Plusieurs jeux de données se sont révélés conflictuels. Notamment, il a été difficile d'obtenir une bonne description, à la fois de la solubilité de Mo dans la phase *fcc* et du domaine d'existence de la phase *hcp* ou encore, du liquidus du côté riche en Mo et celui du côté riche en Pd. Afin de favoriser les données de diagramme de phases par rapport aux calculs DFT-SQS, il a été décidé de diminuer le poids de ces-derniers dans l'optimisation. En contrepartie, les données d'enthalpie de mélange ne sont pas parfaitement reproduites par le nouveau modèle, comme on peut le voir *Figure III-5*.

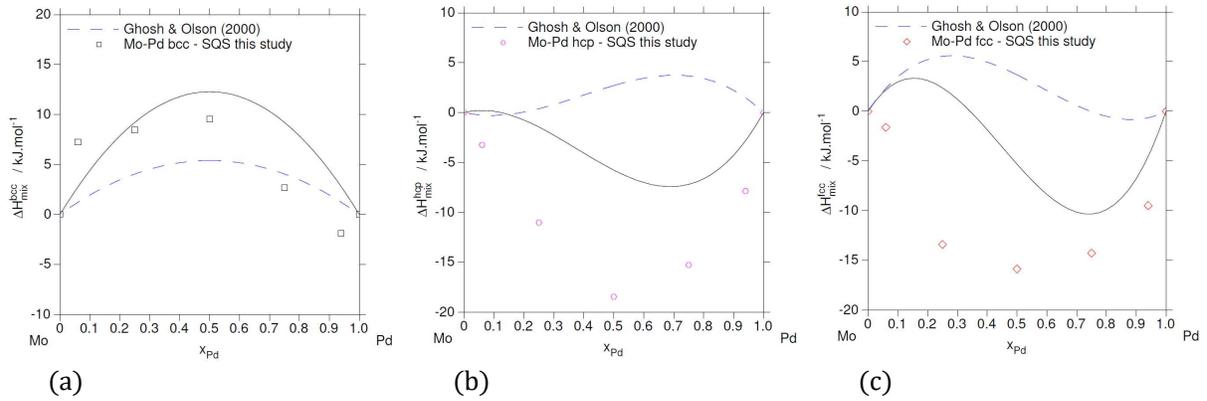


Figure III-5 : Enthalpie de mélange des phase bcc (a), hcp (b) et fcc (c) dans le système Mo-Pd. Calculées à partir du nouveau modèle thermodynamique (trait plein) et de celui de Ghosh & Olson [16] (pointillés) et comparées aux données calculées par DFT-SQS.

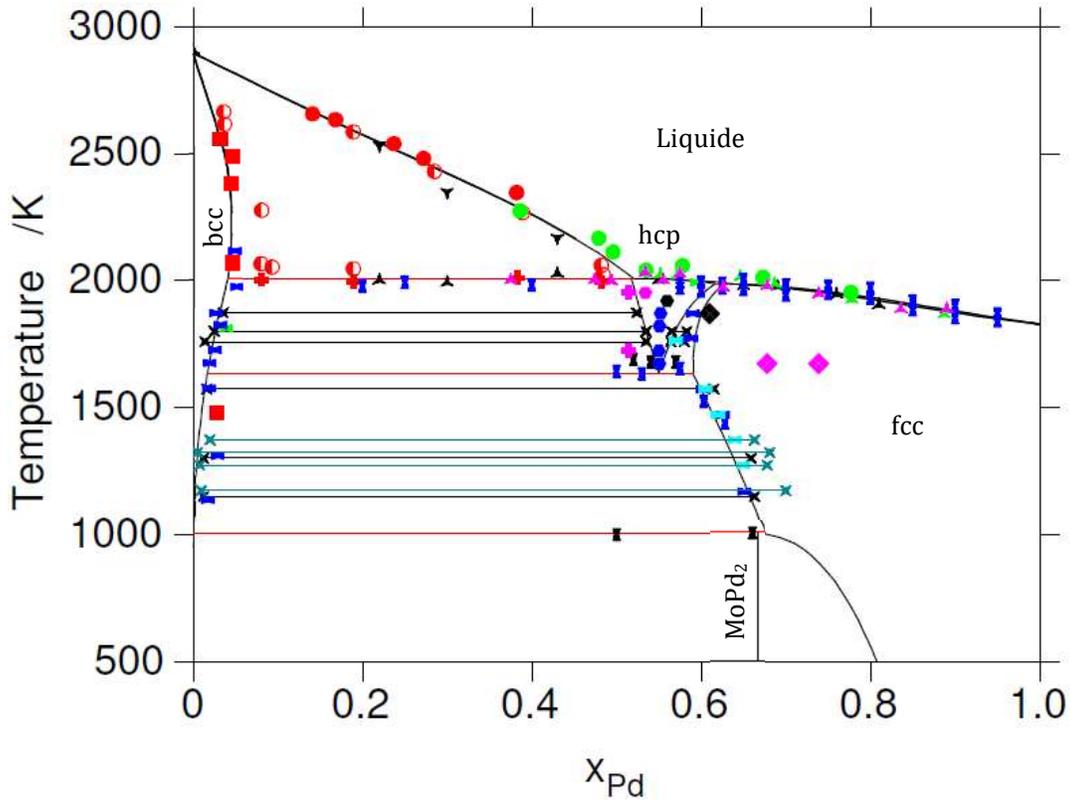
Une fois l'optimisation terminée, MoPd₂ a été rajouté avec un paramètre enthalpique égal à l'enthalpie de formation calculée par Curtarolo *et al.* [13]:

$$\Delta H_f^{MoPd_2}(0\text{ K}) = -99\text{ meV} \cdot \text{at}^{-1} = 9,55\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{at}^{-1} = 28,6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

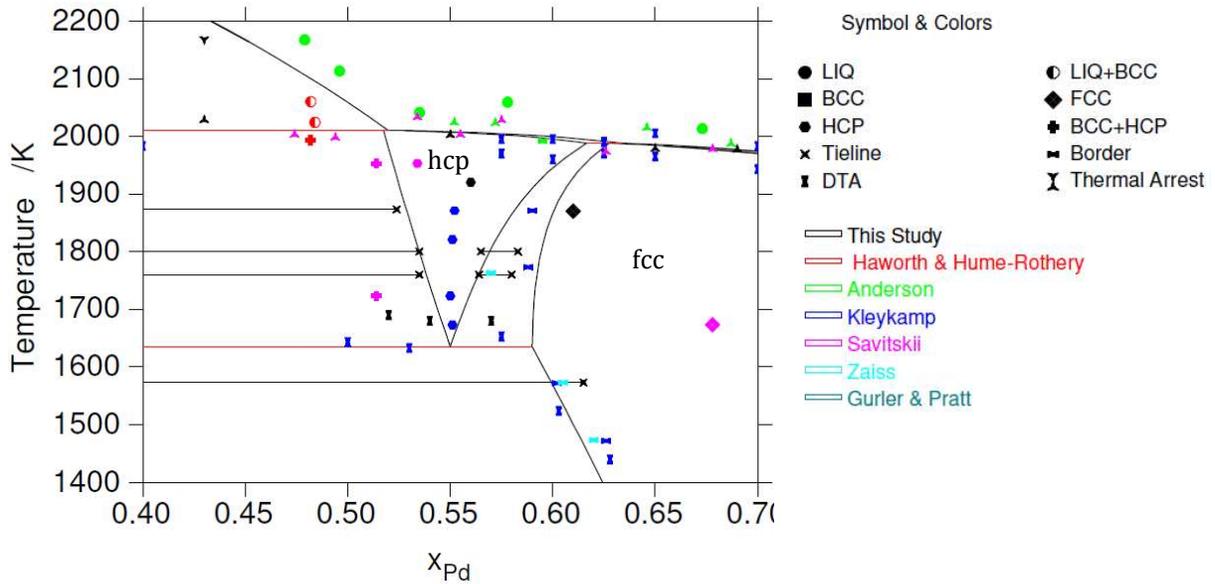
et un paramètre entropique optimisé pour que la température de décomposition calculée soit égale à la valeur observée expérimentalement.

Les Figure III-4 et Figure III-5 représentent respectivement l'enthalpie libre de la phase fcc calculée par le nouveau modèle et l'enthalpie de mélange des phases bcc, fcc et hcp, le tout comparé aux valeurs des précédents modèles. Pour les enthalpies de mélange, les résultats SQS prévoient une interaction répulsive pour la phase bcc et attractive pour la phase fcc et la phase hcp. Pour la phase bcc le comportement prévu par les donnée SQS a pu être correctement reproduit, et aucun paramètre asymétrique (${}^1L_{Mo,Ru}$) n'a été nécessaire. Pour la modélisation des phases fcc et hcp, des paramètres d'interaction asymétriques ont été nécessaires afin de reproduire certaines données de diagramme de phase, notamment la solubilité de Mo dans la fcc à basse température. Le but lors de l'optimisation a donc été de trouver un compromis entre la bonne description du diagramme de phase et un bon accord avec les données thermodynamiques. Pour l'enthalpie libre de la phase fcc (Figure III-4), les trois modèles reproduisent les données expérimentales de façon satisfaisante. Dans notre cas, nous nous sommes principalement concentrés sur la bonne reproduction des données de Kleykamp [7], car un doute persiste sur la conversion des résultats de Yamawaki *et al.* [14].

Le nouveau modèle est disponible en annexe (cf. Annexe VII.2) sous la forme d'une base de donnée ThermoCalc (fichier .TDB). Le diagramme de phases Mo-Pd calculé avec le nouveau modèle est présenté dans la Figure III-6. Il y est comparé aux nouvelles données expérimentales, ainsi qu'aux données de la littérature. Dans l'ensemble, l'accord entre le modèle et les données expérimentales est très bon. L'hypothèse d'une fusion congruente de la phase fcc n'ayant pas été retenue, aucune contrainte n'a été imposée lors de l'optimisation pour en forcer ou en empêcher la présence. Dans la version finalisée, sont présents les deux péritectiques : $Liq + bcc \rightarrow hcp$ à 2010 K et $Liq + hcp \rightarrow fcc$ à 1988 K, reliés par un fin fuseau solidus-liquidus sans la fusion congruente. Deux autres invariants sont présents : un eutectoïde $hcp \rightarrow bcc + fcc$ à 1635 K et un péritectoïde $bcc + fcc \rightarrow MoPd_2$ à 980 K.



(a) Diagramme de phases Mo-Pd ré-optimisé lors de notre étude.



(b) Agrandissement du diagramme de phases Mo-Pd pour la zone proche du domaine d'existence de la phase *hcp*

(c) Légende

Figure III-6 : Diagramme de phases Mo-Pd calculé avec le modèle de la présente étude, comparé aux nouvelles données expérimentales ainsi qu'aux données disponibles [4–8,10].

Ce nouveau modèle Mo-Pd présente une amélioration par rapport aux modèles de Ghosh & Olson [16] et de Gürler [15], qui est le modèle utilisé par Kaye *et al.* [17] pour la description du système Mo-Pd-Rh-Ru-Tc. Il combine une meilleure description des données de diagramme de phase, avec la prise en compte de nouvelles données thermodynamiques.

Résumé système Mo-Pd

De nombreuses nouvelles données expérimentales ont été obtenues. Parmi elles, des signaux ATD à 980 K suggérant la présence d'un intermétallique basse température ; et des recuits ayant permis de mesurer les frontières du domaine biphasé *hcp* + *fcc*.

De nouvelles données thermodynamiques ont été considérées pour la modélisation : enthalpie de mélange des phases bcc, hcp et fcc, calculées par DFT-SQS.

Le nouveau modèle utilise treize paramètres d'interaction binaires, plus deux paramètres pour décrire l'intermétallique MoPd₂. Les précédents modèles utilisaient treize (Ghosh & Olson [16]) et seize (Gürler [15]) paramètres ; et n'intégraient pas l'intermétallique MoPd₂.

Les points restant à approfondir sont : (i) Les intermétalliques à basse température et (ii) la composition des phases lors de la réaction péritectique $\text{Liq} + \text{hcp} = \text{fcc}$.

III.2. Binaire Mo-Rh

III.2.1. Revue critique de la littérature (Mo-Rh)

Le système molybdène-rhodium a été principalement étudié à haute température, peu de données fiables sont disponibles en-dessous de 1300 K. La première étude du diagramme de phase a été menée par Raub [3], il a observé trois solutions solides : une phase Mo-*bcc* solubilisant peu de rhodium, une phase Rh-*fcc* solubilisant peu de molybdène et une phase *hcp* intermédiaire avec un large domaine de stabilité [44 – 84] at.% Rh.

Haworth & Hume-Rothery [4] et Anderson & Hume-Rothery [18] ont étudié le diagramme de phase Mo-Rh à haute température (de 1800 K jusqu'au liquide). Haworth & Hume-Rothery [4] ont établi les lignes de solidus et liquidus dans la partie riche en molybdène. Ils ont observé un eutectique à 2215 K : $Liq \rightarrow bcc + hcp$. A la température eutectique, la solubilité du rhodium dans la phase *bcc* est approximativement de 20 at.% Rh. Elle diminue rapidement avec la température pour atteindre 14 at.% Rh à 2000 K puis 6 at.% Rh à 1700 K. Anderson & Hume-Rothery [18] ont établi les lignes de solidus et liquidus pour la partie riche en palladium [35 – 100] at.% Rh. Ils observent un eutectique $Liq \rightarrow bcc + hcp$ à 2210 K, un péritectique $Liq + hcp \rightarrow fcc$ à 2270 K et la fusion congruente de la phase *hcp* à 2350 K pour une composition annoncée à 65 at.% Rh. Ils ont aussi mesuré des conodes dans le biphasé *fcc + hcp* et précisé le domaine de stabilité de la phase *hcp*. La phase *fcc* semble solubiliser jusqu'à 15 at.% Mo à la température péritectique. Dans ce domaine de températures, cette valeur diminue peu.

Gürler & Pratt [19] ont étudié le système entre 1270 et 1370 K. Après des recuits d'une centaine d'heures, ils n'ont observé que les solutions solides *bcc*, *fcc* et *hcp*. Une conode dans le biphasé *bcc + hcp* a été mesurée, la solubilité de Rh dans la phase *bcc* est très supérieure aux résultats précédents [4,18]. Cette différence peut s'expliquer par la présence de fines aiguilles de structure *hcp* dans la phase *bcc* qui interfèrent dans les mesures de composition.

Giessen *et al.* [20] ont étudié les phénomènes de mise en ordre dans la phase *hcp* des alliages AB et AB₃ avec A = [Mo, W] et B = [Rh, Ir] par diffraction des rayons X. Ils ont réalisé des traitements thermiques à 1870 K pendant 24h pour homogénéiser les échantillons, puis effectuer des recuits à des températures de plus en plus basse pour estimer les températures de transition ordre-désordre. L'échantillon MoRh ne présentait pas de mise en ordre à 1470 K, par contre, il était complètement ordonné, de structure B19 (groupe d'espace *Pmcm*, prototype MgCd), après 36 heures à 1220 K. De même, une mise en ordre a été observée pour les échantillons MoIr₃ et WRh₃ : D₀₁₉ (groupe d'espace *P6₃/mmc*, prototype MgCd₃). Dans le cas de MoRh₃ et WIr₃, les auteurs spécifient que les pics de sur-structure sont difficilement observables en DRX. Cependant, par analogie avec les deux autres alliages, ils font tout de même l'hypothèse que MoRh₃ et WIr₃ subissent une mise en ordre à basse température.

Les résultats de Curtarolo *et al.* [13] viennent étayer cette hypothèse. Par calculs *ab initio*, ils ont déterminé quatre structures intermétalliques potentiellement stables à 0 K : MoRh (B19), MoRh₂ (C37, groupe d'espace *Pnma*), MoRh₃ (D₀₁₉) et MoRh₈ (*I4/mmm*, mise en ordre de la phase *fcc*). En revanche, aucune observation expérimentale n'a été faite de MoRh₂, MoRh₃ ou MoRh₈.

Les seules données thermodynamiques expérimentales proviennent de Yamawaki *et al.* [14]. Ces auteurs ont réalisé des mesures EMF sur des échantillons riches en rhodium entre 1200 et 1300 K. A partir de ces résultats ils ont calculé l'enthalpie libre de la phase *fcc* jusqu'à 50 at.% Mo.

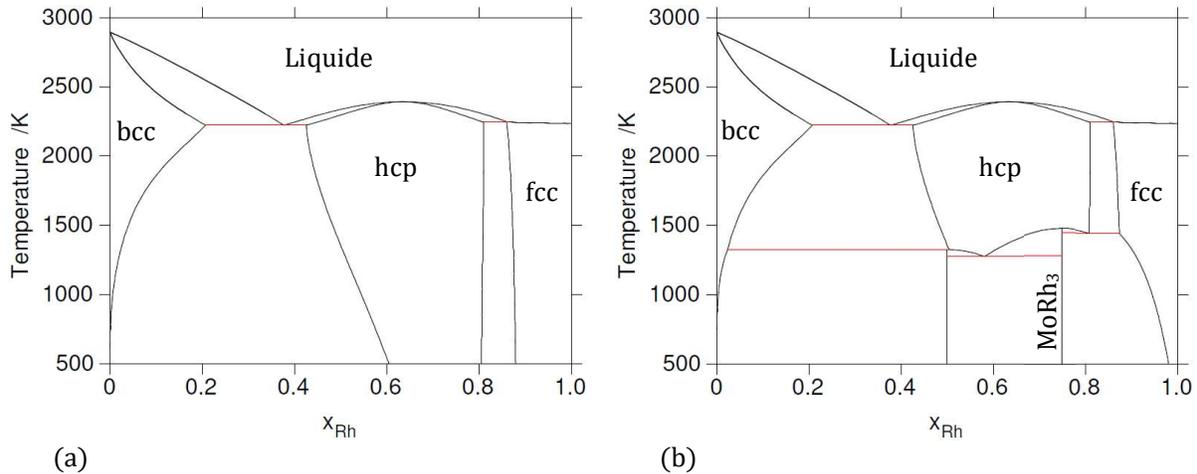


Figure III-7 : Diagrammes de phases Mo-Rh d'après le modèle de Gürler [21] (a) et adapté par Kaye et al. [17] (b).

La Figure III-7-a présente le diagramme de phases Mo-Rh calculé à partir du modèle de Gürler & Pratt [21], qui est le premier modèle thermodynamique à avoir été développé pour ce système. Il est en bon accord avec la majorité des données de diagramme de phase disponibles, à l'exception de la température de liquidus de la phase *hcp* qui est légèrement surévaluée. Aucun intermétallique n'y a été considéré. La Figure III-7-b représente une amélioration du modèle de Gürler & Pratt [21] par Kaye *et al.* [17]. Ils ont intégré les phases MoRh et MoRh₃ au modèle dans le cadre de leurs travaux sur le quinaire Mo-Pd-Rh-Ru-Tc.

III.2.2. Résultats expérimentaux (Mo-Rh)

III.2.2.a. Analyses thermiques différentielles

De nouvelles analyses thermiques ont été réalisées dans le but d'étudier les transitions de phases du système Mo-Rh à basse température. L'intermétallique MoRh a déjà été observé expérimentalement [20], cependant, son domaine de stabilité en température n'est pas bien connu. Donc l'intérêt des analyses entre [0 – 50] at.% Rh est de mesurer la température de décomposition de MoRh. Du côté riche en Rh, aucun intermétallique n'a été observé expérimentalement, donc l'intérêt des analyses est de détecter d'éventuelles transitions qui pourraient donner des indices sur la présence de phases ordonnées à basse température.

Les premiers essais ont été réalisés sur des échantillons brut d'arc, mais les résultats obtenus ne présentaient aucun signal exploitable, c'est pourquoi des traitements thermiques à basse température ont été réalisés. Sept échantillons, de compositions comprises entre [19 – 89] at.% Rh, ont été recuits à 970 K pendant 1000 h (~42 jours) dans des ampoules de silice sous vide. La température de 970 K a été choisie pour être suffisamment basse pour demeurer dans la zone de stabilité de l'intermétalliques MoRh (observé à 1220 K [20]), et suffisamment haute pour accélérer la cinétique de mise à l'équilibre. Après le recuit chaque échantillon a été analysé au MEB avant d'être passé en ATD, les observations sont discutées plus loin.

Le Tableau III-6 présente les résultats des analyses ATD. Pour les échantillons contenant jusqu'à 53 at. % Rh, les signaux étaient bien caractérisés et ils ont pu être interprétés facilement. Les résultats semblent indiquer une réaction invariante proche de 1260 K qui s'étend du domaine *bcc* jusqu'à la phase *hcp*. Sa nature (eutectoïde ou péritectoïde) n'est pas définie, mais la température est cohérente avec

l'observation de la phase MoRh par Giessen [20]. Les analyses des échantillons avec 72 et 78 at.% Rh étaient inexploitable. Pour les échantillons avec 86 et 89 at.% Rh, les signaux observés étaient d'amplitude faible ; des températures de transition en ont tout de même été extraites, mais doivent être considérées avec retenue.

TABLEAU III-6 : ANALYSES THERMIQUES ECHANTILLONS MO-RH

Composition (at.% Rh)	Mesure T(K)
19	1270
30	1255
53	1260
75	1510
86	1140 *
89	1080 *

* Peu énergétiques et non reproductibles

De nouvelles analyses ont été réalisées sur un échantillon de composition MoRh₃, en montant à plus haute température que les analyses précédentes (jusqu'à 1770 K au lieu de 1470 K). Elles ont permis d'observer une transition de phase à 1510 K, présenté *Figure III-8*, qui pourrait correspondre à la transition ordre désordre entre la phase MoRh₃-D₀19 et la phase *hcp* désordonnée. Il serait intéressant d'analyser de nouveau les échantillons à 86 et 89 at.% Rh, mais à plus haute température, pour mieux définir les transitions de phase entre la phase D₀19, la phase *hcp* désordonnée et la phase *fcc*.

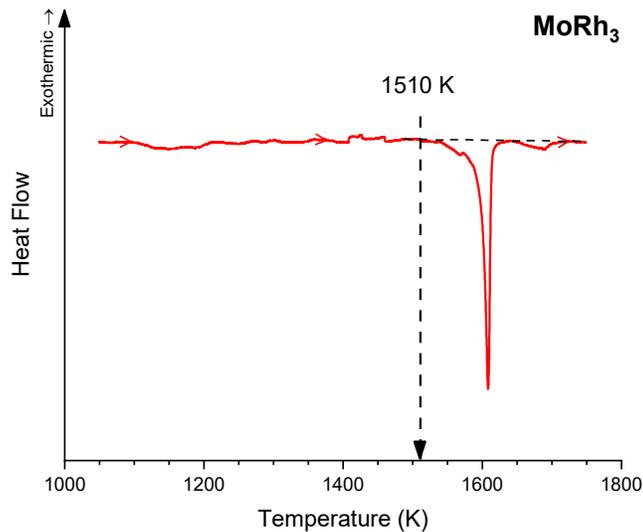


Figure III-8 : Exploitation directe des résultats ATD de l'échantillon MoRh₃.

III.2.2.b. Traitements thermiques et analyses métallographiques

Recuits à 970 K :

Les analyses en MEB-EDS des échantillons de compositions comprises entre [19 – 89] at.% Rh et recuits à 970 K pendant 1000 heures, sont présentées à la suite.

Les échantillons à 19 et 30 at.% Rh sont tous les deux biphasés. On distingue deux niveaux de détails dans leur microstructure. La *Figure III-9-a* présente la microstructure de l'échantillon Mo70Rh30 (similaire à celle de Mo81Rh19). La structure primaire (observable à faible grossissement, *Figure III-9-a (gauche)*) ressemble à une microstructure de solidification. La phase primaire de cristallisation (caractérisée par les dendrites sombres) semble être la phase *bcc* solubilisant une grande quantité de rhodium et le reste de l'échantillon correspond à la solidification de l'eutectique. Durant le recuit, l'échantillon a évolué vers son état d'équilibre à 970 K. La solubilité du rhodium dans la phase *bcc* a diminuée, et cela a mené à la microstructure finale (*Figure III-9-a (droite)*) avec des dendrites qui se sont décomposées en deux phases distinctes.

Les analyses par EDS des dendrites et de la phase résiduelle peuvent donner des informations sur la composition des phases au moment de la solidification. La composition des dendrites est mesurée à ~ 21 at.% Rh et celle du résiduel à ~ 40 at.% Rh ce qui correspondrait, respectivement, aux compositions des phases *bcc* et liquide à l'eutectique $Liq \rightarrow bcc + hcp$.

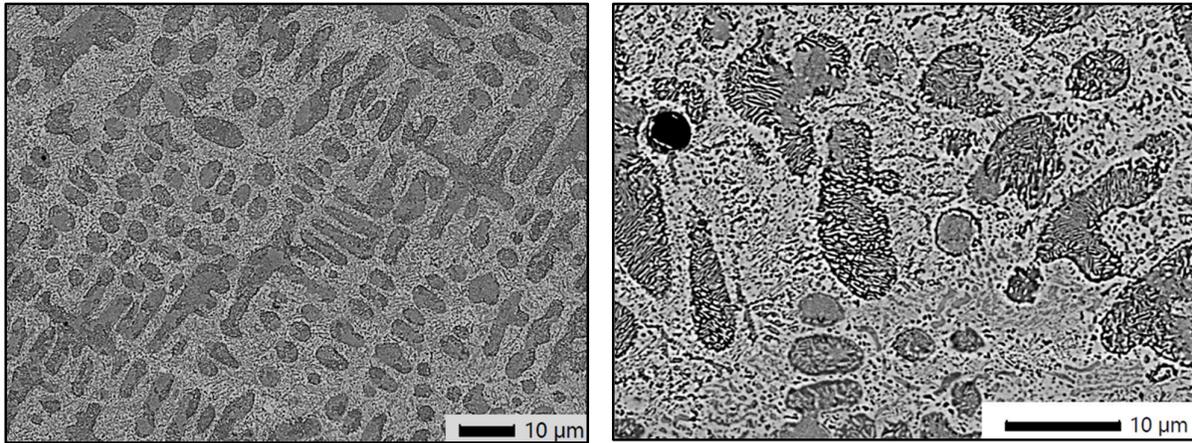
Le deuxième niveau de microstructure, plus fin, était trop peu résolu pour pouvoir faire des analyses chimiques et en tirer des informations sur les compositions des équilibres de phases à la température du recuit. Néanmoins, la décomposition de la phase primaire de cristallisation *bcc* est en accord avec une solubilité du rhodium plus faible à basse température qu'à la température de l'eutectique.

L'observation MEB des échantillons à 53, 72, 78 et 86 at.% Rh n'a pas permis de mesurer d'équilibre de phase. Les échantillons semblent tous monophasés, ou avec une microstructure trop fine pour distinguer différentes phases (*cf. Annexe VII.4*). Il peut être intéressant de noter que les échantillons à 72 et 78 at.% Rh sont fissurés, ce qui peut indiquer une certaine fragilité de l'échantillon et donc la potentielle présence d'une phase intermétallique.

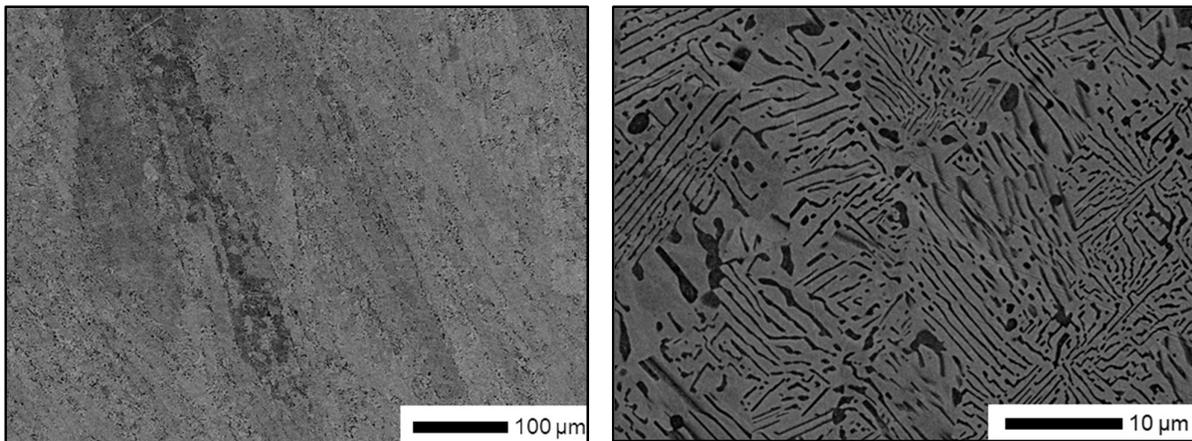
Recuit à 1470 K :

Quatre échantillons ont été recuits à 1470 K pendant 138 heures. Leurs compositions étaient de 15, 40, 85, 90 at.% Rh.

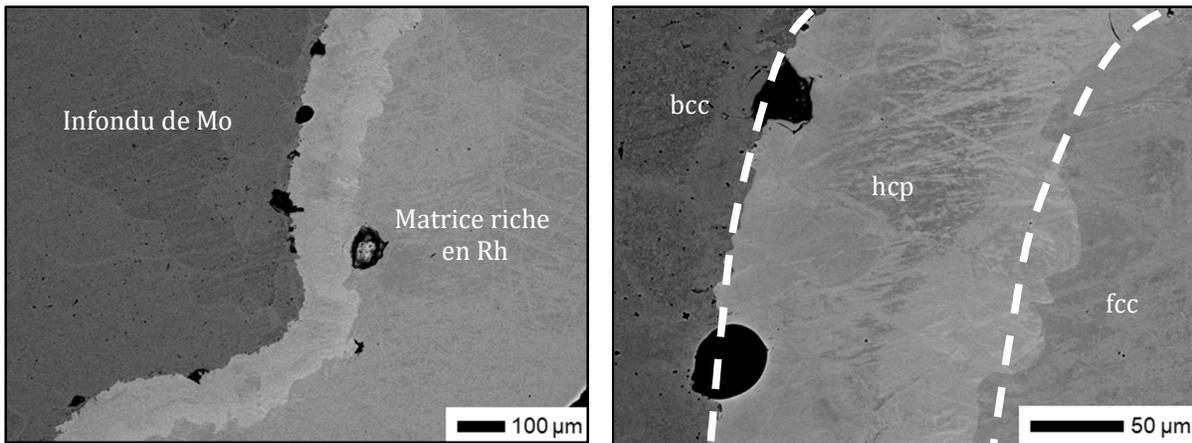
Mo85Rh15 et Mo60Rh40 ont été analysés en MEB-EDS, révélant des échantillons biphasés constitués d'une phase riche en Mo que l'on suppose être la solution *bcc* en équilibre avec une phase ayant une plus forte teneur en Rh que l'on suppose être la phase *hcp*. La microstructure de l'échantillon à 40 at.% Rh est présentée dans la *Figure III-9-b*. Dans cet échantillon la phase riche en molybdène (lamelles noires) est très fine ce qui complique les analyses chimiques. Les mesures de composition retenues pour la phase *bcc* ont donc été réalisées sur l'échantillon à 15 at.% Rh, plus riche en molybdène. Tandis que les mesures retenues pour la phase *hcp* ont été faites sur l'échantillon 40 at.% Rh. Les résultats sont résumés dans le *Tableau III-7*.



(a) Mo70Rh30 : 970 K / 1000 h



(b) Mo60Rh40 : 1470 K / 138 h



(c) Mo30Rh70 : couple de diffusion : 1710 K / 650 h

Figure III-9 : Image MEB-BSE d'échantillons Mo-Rh après recuit.

- (a) Mo70Rh30 recuit à 970 K, biphasé mais la microstructure est trop fine pour les analyses.
 (b) Mo60Rh40 recuit à 1470 K, on observe deux phases de composition respective 1,7 et 48,5 at. % Rh.
 (c) Mo30Rh70 recuit à 1710 K, un infondu de Mo a provoqué un couple de diffusion lors du traitement thermique. On observe alors un gradient de composition de la bordure de l'infondu vers l'extérieur.

Les échantillons à 85 et 90 at.% Rh semblaient monophasés lors des observations MEB. Il a donc été décidé de les broyer pour faire des analyses DRX. L'échantillon Mo15Rh85 a facilement été broyé ; l'analyse DRX a montré qu'il était biphasé *hcp + fcc*. L'échantillon Mo10Rh90 a été plus compliqué à broyer. Le broyage a donné des paillettes grossières et aplaties ; l'analyse DRX n'a montré qu'une phase *fcc*.

TABLEAU III-7 : TRAITEMENT THERMIQUES DANS LE SYSTEMES MO-RH

Température K	Durée h	Composition nominale (at.% Rh)	Composition mesurée (at.% Rh)	Commentaires
1470	138	15	1.6	
			48.5	
			40	1.7
		85	48.5	
			90	Biphasé Monophasé
1710	650	70 (i)	4.5	EBSD : <i>bcc</i>
			47.7-83.0*	EBSD : <i>hcp</i>
			87.0*	EBSD : <i>fcc</i>

(i) : Des infondus de molybdène ont formé un couple de diffusion avec le reste du mélange

* : Incertitude élevée sur ces mesures ($\pm 1\%$)

Recuit à 1700 K :

Un échantillon de composition initiale à 70 at.% Rh a été recuit à 1700 K pendant 650 heures. Il s'est avéré que la préparation de l'échantillon au four à arc n'a pas permis une homogénéisation complète des constituants. Du molybdène est resté à l'état solide lors des fusions et s'est retrouvé enrobé d'une matrice rhodium-molybdène. Pendant le recuit, il s'est donc comporté comme un couple de diffusion entre le molybdène et l'alliage rhodium-molybdène, permettant de mesurer le gradient de compositions aux bords des biphasés *bcc + hcp* et *fcc + hcp*. Le recuit a été réalisé en deux fois à cause d'un problème technique sur le four. Au global, l'échantillon a passé 650 heures à 1700 K. La durée du traitement thermique peut sembler longue au regard de la température. Ce choix a été fait pour s'assurer d'obtenir une zone de diffusion suffisamment grande pour les analyses.

Les résultats EBSD confirment la présence des trois phases cristallines *bcc*, *fcc* et *hcp* comme présentées *Figure III-9-c*. Les mesures des compositions des phases sont résumées dans le *Tableau III-7*. Les résultats pour le biphasé *hcp-fcc* sont entachés d'une incertitude importante en raison de la difficulté de mesure des compositions de part et d'autre de l'interface. Tout de même, ces résultats restent cohérents avec ceux de Haworth & Hume-Rothery [4].

III.2.3. Modélisation (Mo-Rh)

Les phases considérées pour l'évaluation du système Mo-Rh sont : le liquide, les solutions terminales *bcc* pour le molybdène et *fcc* pour le rhodium, plus trois phases intermédiaires, une solution solide *hcp* et deux intermétalliques MoRh et MoRh₃. Les modèles choisis pour décrire ses phases sont présentés dans le tableau *Annexe VII.1*. MoRh et MoRh₃ étant issus de mises en ordre de la phase *hcp*, il a été décidé d'utiliser un modèle commun pour décrire la phase *hcp* et les deux intermétalliques, cela est rendu possible par le Compound Energy Formalism (CEF) comme décrit dans la partie dédiée *cf. Chapitre II.2.3*. L'intérêt d'avoir un modèle qui considère la mise en ordre (*vs.* une description indépendante des intermétalliques) est de mieux décrire la variation d'enthalpie libre de la phase en fonction de la composition et de la température. Ce choix devrait faciliter les bons accords entre les données de diagramme de phases et les données thermodynamiques. De plus, ce modèle découple les paramètres relatifs aux contributions désordonnées de ceux liés à la mise en ordre (*cf. Chapitre II.2.5*). Il a donc pour avantage de rester compatible avec les bases de données modélisant la solution solide *hcp* sans phénomène de mise en ordre.

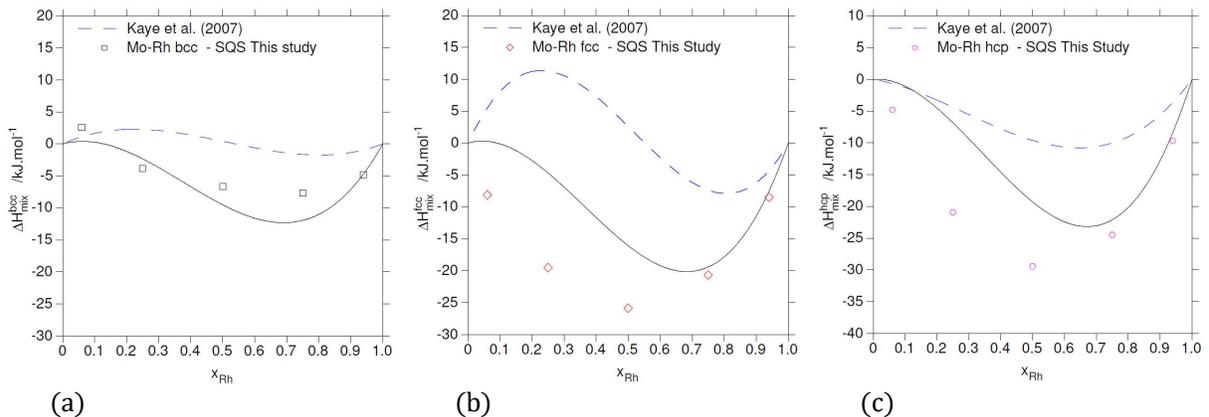


Figure III-10 : Enthalpies de mélange des phases *bcc* (a), *fcc* (b) et *hcp* (c) dans le système Mo-Rh. Calculées avec le nouveau modèle (trait plein), avec le modèle de Kaye *et al.* [17] (pointillés) et comparé aux données calculées par DFT-SQS.

L'optimisation a débuté avec une première initialisation des paramètres enthalpiques des solutions solides *bcc*, *fcc* et *hcp*, en ne considérant que les données calculées par DFT-SQS. Par la suite, les autres données ont été introduites pour optimiser le modèle dans son ensemble. La *Figure III-10* représente les enthalpies de mélange des phases *bcc*, *fcc* et *hcp* calculées à l'aide du nouveau modèle et comparées au modèle de Kaye *et al.* [17]. Notre modèle présente une nette amélioration, bien qu'il ne reproduise pas parfaitement les données DFT-SQS (*cf. Chapitre II.3*).

Les données de diagramme de phase considérées pour l'optimisation sont présentées et comparées au nouveau modèle dans la *Figure III-12*. La quantité de données disponibles pour les températures supérieures à 2000 K est relativement grande. En revanche certaines informations manquent de précision, comme la nature de l'invariant entre le liquide, la phase *fcc* et la *hcp* ou la composition des phases au niveau de l'eutectique $\text{Liq} \rightarrow \text{bcc} + \text{hcp}$. Entre 2000 K et 1400 K il y a peu de données mais elles sont suffisamment précises et bien réparties pour aider à la construction du diagramme de phases. En revanche, il n'y a presque pas d'information pour les compositions riches en rhodium, en dessous de 1400 K.

Pour optimiser les paramètres de mise en ordre de la phase *hcp*, nous avons considéré les données de l'enthalpie de formation de MoRh et MoRh₃ calculées par Curtarolo *et al.* [13] qui sont présentées *Figure III-11*. J.-C. Crivello a aussi calculé l'enthalpie de formation de ces composés par DFT, on remarque que les deux jeux de données sont en bon accord !.

Le nouveau modèle Mo-Rh est disponible en annexe (*cf. Annexe VII.2*) sous la forme d'une base de donnée ThermoCalc (fichier .TDB). Le nouveau modèle reproduit bien à la fois les données de diagramme de phases et les données thermodynamiques disponibles. Comptes tenus du manque de données disponibles concernant les domaines de stabilité des phases MoRh et MoRh₃, il a été décidé de limiter le nombre de paramètres utilisés. C'est ce qui explique leur topologie particulière dans le diagramme de phases (*Figure III-12*).

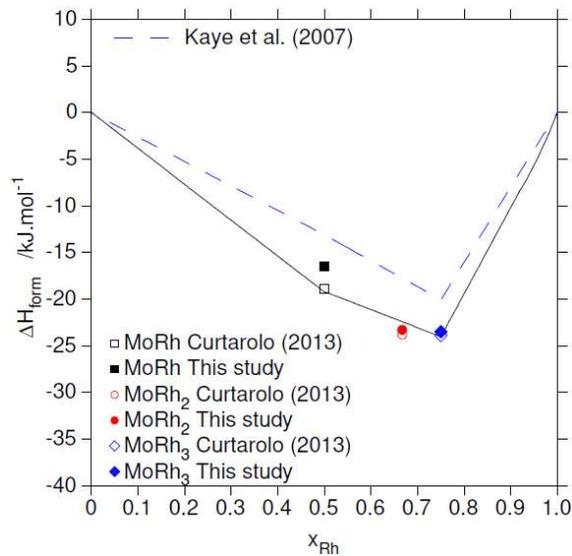


Figure III-11 : Enthalpie de formation du binaire Mo-Rh.
 Calculée par le nouveau modèle (trait plein) et celui de Kaye *et al.* [17].
 Comparée au résultats DFT de J.-C. Crivello et de Curtarolo *et al* [13].

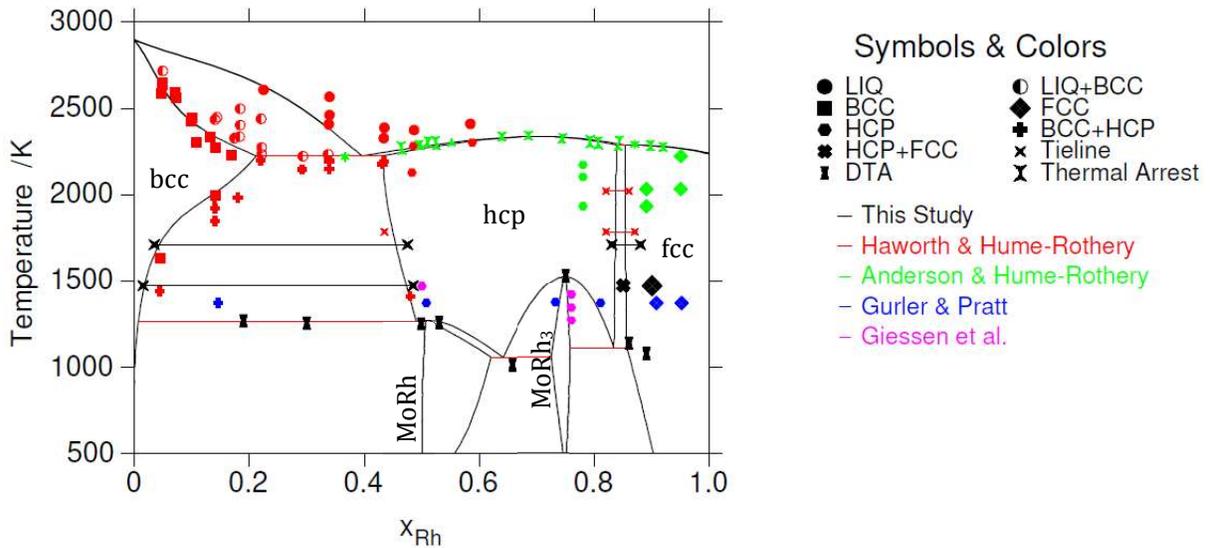


Figure III-12 : Diagramme de phases Mo-Rh calculé à partir du nouveau modèle.
 Comparé aux nouvelles données expérimentales ainsi qu'aux données de la littérature [4,18–20].

Résumé système Mo-Rh

De nouvelles données expérimentales ont permis d'établir la température de l'invariant *bcc-hcp-MoRh* autour de 1260 K, ainsi que la température de décomposition de MoRh_3 à 1510 K. Les recuits ont apporté de nouvelles informations sur les frontières des domaines biphasés *bcc + hcp* et *hcp + fcc*.

De nouvelles données thermodynamiques ont été considérées pour la modélisation : l'enthalpie de mélange des phases *bcc*, *hcp* et *fcc*, calculées par DFT-SQS.

Le nouveau modèle utilise dix-sept paramètres binaires, plus cinq paramètres pour décrire les *end-members* Mo-Rh de la phase σ , pour l'extrapolation dans le ternaire Mo-Rh-Ru. Le modèle de Kaye [17] utilisait vingt-deux paramètres, sans la σ .

Le principal point à approfondir est la topologie des transitions entre MoRh , MoRh_3 , la phase *hcp* désordonnée et la phase *fcc*.

III.3. Binaire Mo-Ru

III.3.1. Revue critique de la littérature (Mo-Ru)

Les premières études sur le diagramme de phase Mo-Ru ont été menées par Raub [3]. Il a observé une phase *bcc* riche en molybdène solubilisant peu de Ru et une phase riche en ruthénium solubilisant plus de 30 at.% Mo à 1470 K. Pour des températures supérieures à 1470 K, il a observé une phase intermétallique de composition Mo_5Ru_3 . Elle a été identifiée plus tard par Bloom [22] comme étant une phase σ (groupe d'espace $P4_2/mnm$).

Anderson & Hume-Rothery [23] ont établi les lignes de solidus et de liquidus pour les températures supérieures à 1770 K, en trempant des échantillons après de courts recuits à haute température. Ils rapportent deux transitions très proches en température : un eutectique à 2220 K, $\text{Liq} \rightarrow bcc + hcp$, suivi d'un péritectoïde à 2190 K, $bcc + hcp \rightarrow \sigma$. Kleykamp [24], pour sa part, a réalisé des analyses ATD pour confirmer les résultats de Anderson & Hume-Rothery [23] ainsi qu'une analyse dilatométrique sur un échantillon de composition Mo_5Ru_3 pour mesurer la température de l'eutectoïde $\sigma = bcc + hcp$. Le *Tableau III-8* résume les températures des réactions invariantes rapportées par les deux équipes [23,24]. Bien que la méthode utilisée par Anderson & Hume-Rothery [23] soit peu précise, les valeurs qu'ils annoncent pour les invariants à haute température sont en bon accord avec les résultats de Kleykamp [24].

TABLEAU III-8 : REACTIONS INVARIANTES DANS LE SYSTEME MO-RU

Réaction	Température (K)	Référence
Eutectique : $\text{Liq} = bcc + hcp$	2220	A & H-M [23]
	2230	Kleykamp [24]
Péritectique : $bcc + hcp = \sigma$	2190	A & H-M [23]
	2190	Kleykamp [24]
Eutectoïde : $\sigma = bcc + hcp$	1420	Kleykamp [24]

Les traitements thermique d'Anderson & Hume-Rothery [23] leur ont aussi permis d'encadrer le domaine de composition de la phase sigma entre 35.7 et 38.7 at.% Ru aux alentours de 2100 K, cet intervalle comprend bien la composition Mo_5Ru_3 annoncée par Raub [3]. En plus des analyses thermiques Kleykamp [24] a réalisé des recuits pour établir les équilibres de phases dans le binaire Mo-Ru, entre [1170 – 2210] K. Gürler [25] a lui aussi étudié les équilibres de phases entre [970 – 1470] K, ses résultats concernent principalement le domaine biphasé *bcc + hcp*. Pour chacune des phases observées, Gürler [25] propose deux valeurs de composition, car il a utilisé deux méthodes pour mesurer la composition des phases. Les premières données sont issues d'analyses EDS, les secondes ont été estimées grâce aux mesures des paramètres de maille (valeurs entre parenthèse dans le *Tableau III-9*). Le choix a été fait de conserver les valeurs estimées grâce aux paramètres de maille, car ces valeurs étaient plus cohérentes avec les mesures par microsonde de la solubilité du Mo dans la phase *hcp* de Kleykamp [24]. De plus, les études expérimentales des binaires Mo-Pd et Mo-Rh semblent indiquer que les analyses EDS réalisées par l'équipe de Gürler tendent à surestimer les teneurs en platinoïdes.

Le *Tableau III-9* compare les résultats obtenus par Kleykamp [24] et Gürler [25]. Les résultats de Kleykamp et de Gürler sont en bon accord pour l'estimation de la solubilité de Mo dans la phase Ru-*hcp*.

En revanche, des écarts significatifs sont présents sur les résultats de solubilité de Ru dans la phase Mo-*bcc*. On observe un effet de seuil sur les résultats de Kleykamp en dessous de 1470 K. Ces écarts peuvent s'expliquer par la différence de méthode de synthèse des échantillons. Kleykamp a synthétisé ses échantillons par fusion à l'arc alors que Gürler a utilisé une méthode de synthèse induisant des vitesses de refroidissement plus rapide que la fusion à l'arc et qui lui permet d'obtenir des microstructures plus fine [25]. Une microstructure plus fine favorise l'atteinte de l'équilibre thermodynamique durant les recuits (notamment à basse température) car cela diminue la distance de diffusion nécessaires aux éléments d'alliage pour atteindre l'équilibre. Cependant, pour des échantillons contenant plusieurs phases en équilibre, cela peut nuire aux analyses chimiques, car la microstructure après le recuit peut être trop fine par rapport à la résolution des techniques d'analyse élémentaire (*cf. Chapitre II.1.5.d*). Il est donc possible que l'effet de seuil observé sur les résultats de solubilité de Ru dans Mo-*bcc* par Kleykamp soit dû à des traitements thermiques n'ayant pas permis d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Par conséquent les données de Kleykamp à 1170 et 1270 K n'ont pas été retenues.

TABLEAU III-9 EQUILIBRE DE PHASE DANS LE SYSTEME MO-RU

Température K	Composition (at.%Ru)		σ	Référence
	<i>bcc</i>	<i>hcp</i>		
1170	10.4	63	-	Kleykamp [24] : EDS Pour la phase <i>bcc</i> , sous 1300 K, il semble que les échantillon n'aient pas eu le temps de s'équilibrer.
1220	10.5	61.5	-	
1470	10.6	-	36.9	
	-	56.9	37.9	
1670	14.1	-	37.3	
	-	53.7	38.8	
1870	19.8	-	36.8	
1970	21.7	-	36.7	
	-	51.9	39.4	
2070	26.3	-	37.1	
	-	50.2	38.8	
2210	32.4	48.5	-	
970	4.4 (2.9)	67.7 (64.1)	-	Gürler [25] : EDS (DRX) Les valeurs entre parenthèses ont été déterminées par l'examen de l'évolution des paramètres de maille
1070	4.8 (3.3)	66.9 (63.5)	-	
1170	5.1 (3.6)	65.9 (62.8)	-	
1220	5.1 (3.8)	65.8 (62.2)	-	
1330	6.5 (4.4)	65.0 (61.2)	-	
1390	7.3 (5.3)	63.5 (60.4)	-	
1470	8.2 (7.9)	-	38.2	
	-	61.8 (59.3)	39.3	

Peu de données thermodynamiques expérimentales sont disponibles dans la littérature. Kleykamp [26] a réalisé des mesures EMF entre 1100 K et 1300 K, à partir desquelles il a pu calculer l'activité de Mo pour tout le binaire Mo-Ru, ainsi que l'enthalpie libre de la phase *hcp* et l'enthalpie de formation de la phase *hcp* entre [75 – 98] at.% Ru. Cornish & Pratt [27] ont eux aussi mesuré l'activité de Mo dans le binaire Mo-Ru et leurs résultats ne sont pas en bon accord avec ceux de Kleykamp [26]. Leurs résultats sont comparés dans la *Figure III-15-a*.

Benarchid *et al.* [28] ont mesuré l'enthalpie de formation de la phase σ et de la phase *hcp* à 1760 K. Pour cela, ils ont réalisé de la calorimétrie de chute sur deux échantillons : 37,5 et 77 at.%, respectivement de structure σ et *hcp*. Leurs résultats pour l'échantillon *hcp* sont en bon accord avec les valeurs de Kleykamp [26] malgré la différence de température (*Figure III-14-a*). Toutefois, Kleykamp observe un minimum vers 85 at.% Ru que la mesure de Benarchid *et al.* [28] ne permet pas de confirmer ou d'infirmier.

Plusieurs études ab initio ont été menées concernant le système Mo-Ru. Kissavos et al [29,30] ont calculé l'enthalpie de mélange de la phase *hcp* par une méthode EMTO-DFT adaptée aux calculs des solutions solides désordonnées. Ils ont observé une grande différence entre leurs résultats et les données expérimentales [26] mesurées à haute température (~ 1250 K). En considérant une mise en ordre $D0_{19}$ ($MoRu_3$) il est possible de réduire l'écart. Cependant, une mise en ordre $D0_{19}$ modifie l'enthalpie de formation autour de 75 at.% Ru, ce n'est donc pas suffisant pour expliquer le minimum observé autour de 85 at.% Ru. Curtarolo *et al.* [12] ont eux aussi rapporté la possibilité d'une phase $D0_{19}$ à 0 K.

Shin *et al.* [31] ont eux aussi calculé l'enthalpie de mélange de la phase *hcp* à 50 et 75 at.% Ru, par une méthode SQS-DFT. Leur résultats sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux de Kleykamp [26] et Benarchid *et al.* [28], mais ils n'ont pas réalisé de calculs au-delà de 75 at.% Ru, là où les résultats expérimentaux donnent les énergies les plus basses.

La phase σ - Mo_5Ru_3 a, elle aussi, été étudiée par des méthodes DFT. Granäs *et al.* [32] ont calculé l'énergie de formation de tous les *end-members* selon un modèle à cinq sous-réseaux, correspondant aux positions de Wyckoff de la phase σ , avec les multiplicités (2, 4, 8, 8, 8). Ils proposent un second modèle qui regroupe les sous réseaux 1, 4 et 2, 3 du premier pour faire trois sous-réseaux avec les multiplicités (10, 12, 8). Cette forme de modèle à trois sous-réseaux n'est pas celle généralement utilisée dans les modèles thermodynamiques [33]. Leur choix de réduction des sous-réseaux est basé sur le taux d'occupation des sites pour des compositions proches de Mo_5Ru_3 , là où les modèles à trois sous-réseaux sont proposés habituellement. Leurs résultats ont montré que l'enveloppe convexe, décrite par les résultats des *end-members* à cinq sous-réseaux, n'étaient pas parfaitement reproduits avec leur modèle à trois sous-réseaux. Leurs résultats sont présentés dans la partie dédiée à la modélisation (*cf. Chapitre III.3.2 - Figure III-15-b*).

En ce qui concerne la modélisation thermodynamique du binaire Mo-Ru quatre équipes ont proposé un modèle : Rand & Potter [34], dont les paramètres ne sont pas disponibles, Oh *et al.* [35], Kaye *et al.* [17] et Liu *et al.* [36]. Dans ces quatre modèles on retrouve les mêmes caractéristiques principales : Les deux solutions solides *bcc* et *hcp*, la phase σ et les trois invariants : $Liq \rightarrow bcc + hcp$, $bcc + hcp \rightarrow \sigma$ et $\sigma \rightarrow bcc + hcp$. Parmi ces études, Liu *et al.* [36] ont proposé deux modèles quasiment similaires. Dans un cas la phase σ est décrite avec un modèle à trois sous-réseaux $(Mo,Ru)_{10}(Mo,Ru)_4(Mo,Ru)_{16}$, (quasiment similaire à celui proposé dans la présente étude : *cf. Chapitre II.2.4*) ; dans l'autre cas avec un modèle plus simple à deux sous-réseaux $((Mo,Ru)_{10}(Mo,Ru)_{20})$, basé sur les recommandations de Joubert [37].

III.3.2. Modélisation (Mo-Ru)

Pour la modélisation du binaire Mo-Ru, les phases qui ont été considérées sont le liquide, les solutions terminales *bcc* (du côté riche en molybdène) et *hcp* (du côté riche en ruthénium), ainsi que la phase σ . Les modèles choisis pour décrire ces phases sont présentés dans le tableau en *Annexe VII.1*. Notamment, pour la phase σ , la description choisie est un modèle à trois sous-réseaux $(\text{Mo,Ru})_{10}(\text{Mo})_4(\text{Mo,Ru})_{16}$. Pour la nouvelle évaluation du binaire Mo-Ru, les travaux de Liu *et al.* [36] ont permis d'initialiser les paramètres du modèle. Du fait de l'existence de plusieurs modèles pertinents, l'objectif de cette optimisation a été d'améliorer la description des enthalpies de mélange des phases *bcc* et *fcc*, ainsi que l'enthalpie de formation des *end-members* de la phase σ .

Les *Figure III-13-a&b* présentent les enthalpies de mélange des phases *bcc* et *fcc* calculées avec le nouveau modèle et comparées aux nouvelles données SQS (*cf. Chapitre II.3*). Les résultats SQS pour la solution solide *bcc* décrivent une forme de courbe pointue, qui n'est pas reproductible avec des paramètres d'interaction de type Redlich-Kister. Le nouveau modèle ne reproduit pas parfaitement les données d'enthalpie de mélange de la phase *bcc* mais représente tout de même une amélioration en comparaison avec les modèles précédents [35,36]. Pour l'enthalpie de mélange de la phase *fcc*, il a été décidé de reproduire au mieux les données SQS, bien que la phase *fcc* ne soit pas stable dans le binaire Mo-Ru, car cela aura un impact sur l'extrapolation aux systèmes ternaires.

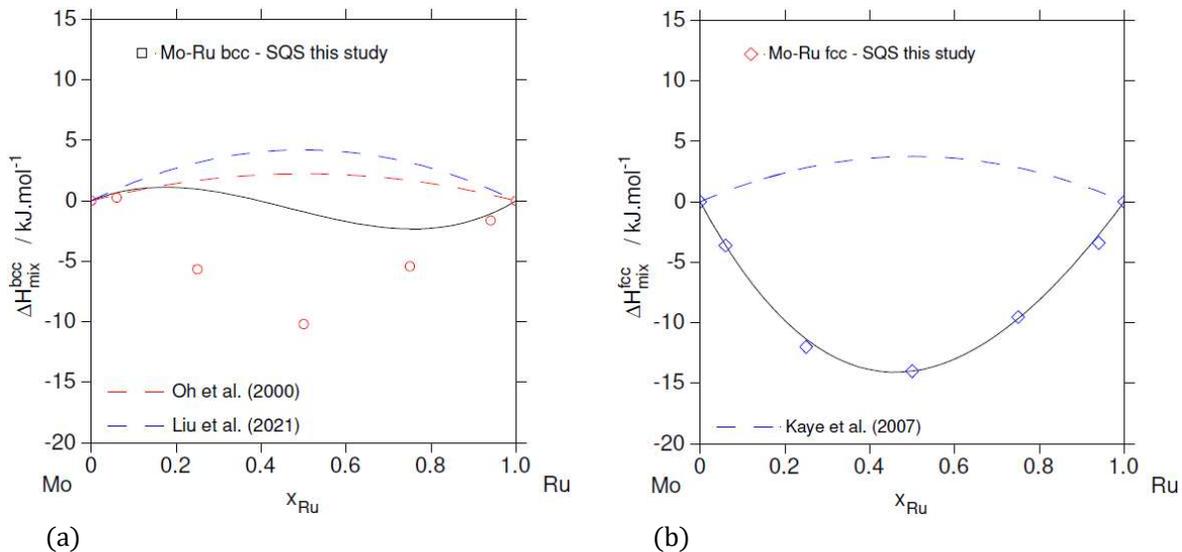


Figure III-13 : Enthalpies de mélange des phases *bcc* (a), et *fcc* (b) dans le système Mo-Ru.

Calculées avec le nouveau modèle, comparées aux précédents modèles de Oh et al. [35] et Liu et al. [36] pour la phase *bcc* stable dans le binaire Mo-Ru et au modèle de Kaye et al. [17] pour la phase *fcc* métastable.

La *Figure III-14-a* présente l'enthalpie de mélange de la phase *hcp* calculée avec le nouveau modèle, comparée aux données disponibles (calculs SQS (*cf. Chapitre II.3*) et données expérimentales). Pour modéliser l'enthalpie de mélange de la phase *hcp*, un choix a dû être fait entre les résultats des calculs atomistiques (contribution attractive régulière) et les résultats de Kleykamp [26] (contribution attractive irrégulière avec un minimum proche de 82 at.% Ru). La priorité a été donnée aux résultats expérimentaux. La *Figure III-14-b* présente l'enthalpie libre de la phase *hcp* comparée aux résultats

expérimentaux de Kleykamp [26] et aux calculs atomistiques de Kissavos [30]. Le nouveau modèle donne une représentation satisfaisant de l'enthalpie libre de la phase *hcp*.

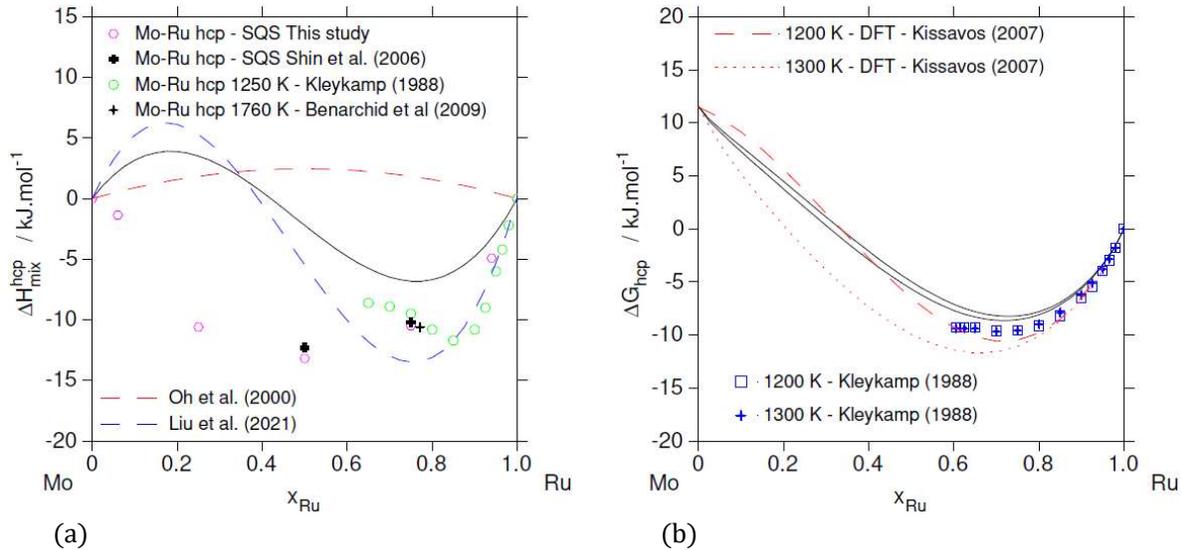


Figure III-14 : Enthalpies de mélange (a) et enthalpie libre (b) de la phase *hcp* dans le système Mo-Ru. Calculées avec le nouveau modèle. L'enthalpie de mélange est comparée aux données de la littérature [26,28,31] ainsi qu'aux précédents modèles de Oh et al. [35] et Liu et al. [36]. L'enthalpie libre est comparée aux mesures de Kleykamp [26] et aux calculs de Kissavos [30].

Concernant les valeurs d'activité mesurées par Kleykamp [26] et Cornish & Pratt [27] qui ne sont pas en bon accord (*cf. Chapitre III.3.1*). Les valeurs retenus pour l'optimisation ont été les résultats de Kleykamp [26], comme présenté *Figure III-15-a*. A forte teneur en ruthénium, le modèle reproduit bien les données expérimentales, cependant l'accord se dégrade pour les compositions plus riches en molybdène. La *Figure III-15-b* présente l'enthalpie de formation de la phase σ calculée avec le nouveau modèle. La nouvelle évaluation décrit mieux l'enveloppe convexe, notamment du côté riche en molybdène. Le choix de modèle pour la phase σ ne permet pas d'atteindre des compositions très riches en Ru, le *end-member* $(Ru)_{16}(Ru)_4(Ru)_{10}$ n'étant pas défini. Le modèle permet, tout de même, de décrire la phase σ sur l'intégralité du domaine de composition où elle est stable dans le binaire Mo-Ru (autour de 40 at.% Ru), et nécessite la définition d'un nombre limité de *end-members* métastables.

Enfin, les données de diagramme de phases qui ont été considérées pour l'évaluation du modèle Mo-Ru sont présentées dans la *Figure III-16*, exception faite des conodes de Kleykamp [24] en dessous de 1400 K qui ont été rejetées au profit des résultats de Gürler [25] dont les échantillons semblent plus représentatifs de l'équilibre thermodynamique (*cf. Chapitre III.3.1*). La phase σ est modélisée avec un domaine de composition légèrement étendu, cohérent avec les conodes mesurées par Kleykamp [24] entre [1500 – 2200] K.

La nouvelle version du modèle Mo-Ru est disponible en annexe (*cf. Annexe VII.2*) sous la forme d'une base de donnée ThermoCalc. Comparé au précédent modèle de Liu *et al.* [36], ce nouveau modèle permet de considérer l'apport des calculs DFT-SQS. Il apporte de légères améliorations pour la description des données thermodynamiques des solutions solides *bcc* et *hcp* et de la phase σ , sans dégrader la description du diagramme de phases. De plus, des paramètres ont été ajoutés à la phase *fcc* (bien que métastable) dans l'objectif de favoriser l'extrapolation du modèle aux ternaires.

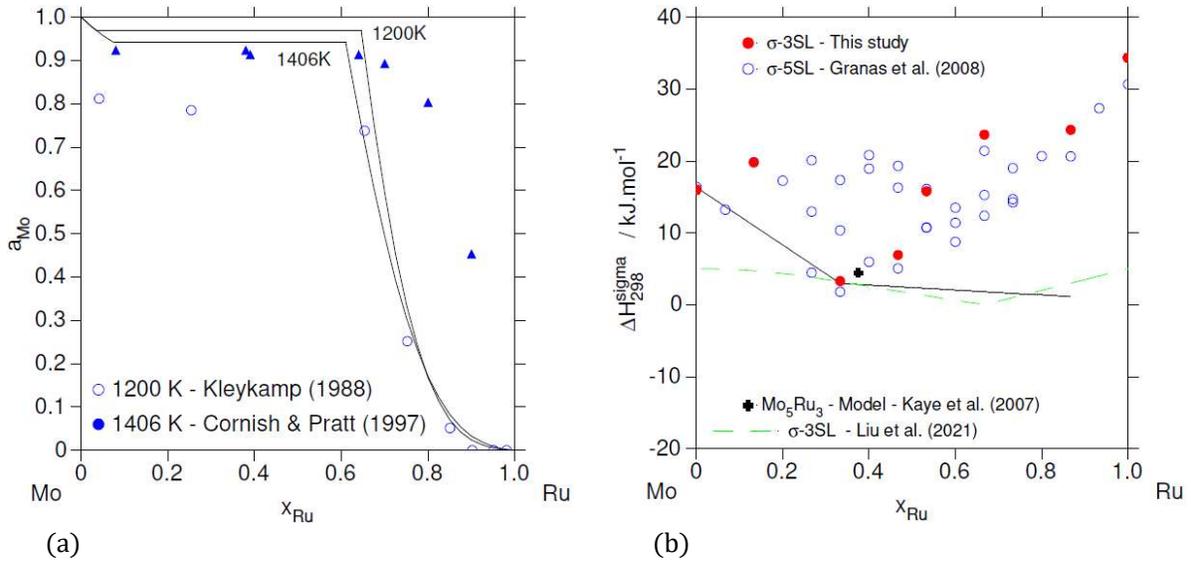


Figure III-15 : Activité du molybdène (a) et enthalpie de formation de la phase σ (b) dans le binaire Mo-Ru

Calculé avec le nouveau modèle.

L'activité du molybdène est comparée aux mesure de Kleykamp [24] et de Cornish & Pratt [27].

L'enthalpie de formation de la phase σ est comparée aux enthalpies de formation des end-members calculées par DFT, ainsi qu'aux précédents modèles : Liu et al. (σ à trois sous-réseaux) [36] et Kaye et al. (σ intermétallique stœchiométrique) [17].

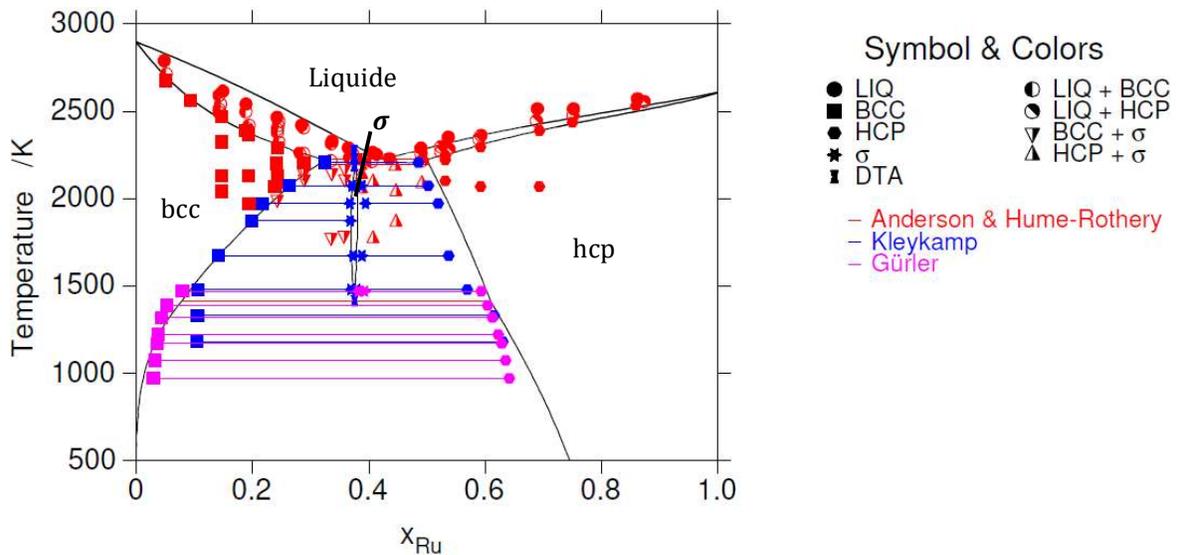


Figure III-16 : Diagramme de phases Mo-Ru calculé à partir du nouveau modèle. Comparé aux données de la littérature [23–25].

Résumé système Mo-Ru

De nouvelles données thermodynamiques ont été considérées lors de la modélisation : l'enthalpie de mélange des phases *bcc*, *hcp* et *fcc*, calculées par DFT-SQS, ainsi que l'enthalpie de formation des *end-members* de la phase σ .

Le nouveau modèle utilise seize paramètres binaires, plus deux pour décrire la phase *fcc* pour les extrapolations où cette dernière apparaît (Mo-Pd-Ru, Mo-Rh-Ru, Mo-Pd-Rh-Ru). Le modèle de Liu *et al.* [36] utilisaient dix-huit paramètres, sans décrire cette phase *fcc*.

Un point à approfondir serait la présence d'intermétalliques à basse température du côté riche en ruthénium.

III.4. Conclusion sur les binaires Mo-platinoïdes

La réévaluation des modèles binaires Mo-Pd, Mo-Rh et Mo-Ru était une étape clef dans le développement d'un nouveau modèle thermodynamique du quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru et *a fortiori* du quinaire Mo-Pd-Rh-Ru-Tc.

A l'issue d'une revue critique de la littérature concernant ces trois binaires. Il a été décidé de mener de nouveaux travaux expérimentaux dans les binaires Mo-Pd et Mo-Rh. Ils ont permis, dans le système Mo-Pd, de préciser les températures de transition solide-liquide, de mesurer la composition des frontières du domaine biphasé *hcp* + *fcc* et d'apporter de nouveaux arguments concernant l'existence d'un intermétallique à basse température. Pour le système Mo-Rh, les nouveaux résultats expérimentaux ont permis de mieux définir les températures de transition entre les formes ordonnées (MoRh et MoRh₃) de la phase *hcp* et la solution solide désordonnée. Il a aussi été possible d'apporter des précisions sur la position du domaine biphasé *hcp* + *fcc*. Finalement, les trois modèles binaires Mo-Pd, Mo-Rh et Mo-Ru ont été réévalué en considérant les nouveaux résultats expérimentaux ainsi que de nouveaux résultats de calculs atomistiques fournis par l'ICMPE dans le cadre d'une collaboration (*cf. Chapitre II.3*).

Pour poursuivre le développement du modèle quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru, il est ensuite nécessaire d'aborder le cas des systèmes ternaires Mo-Pd-Rh, Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru. C'est justement le sujet du chapitre suivant.

III.5. Références Chapitre III

- [1] C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger, M. Kurata, S. Gossé, E. Corcoran, A. Quaini, R. Hania, A.L. Smith, M.H.A. Piro, T. Besmann, P.E.A. Turchi, J.C. Dumas, M.J. Welland, T. Ogata, B.O. Lee, J.R. Kennedy, C. Adkins, M. Bankhead, D. Costa, *Calphad* 72 (2021) 102212.
- [2] A.T. Dinsdale, *Calphad* 15 (1991) 317–425.
- [3] E. Raub, *Zeitschrift für Metallkunde* 45 (1954) 23–30.
- [4] C.W. Haworth, W. Hume-Rothery, *Journal of the Institute of Metals* 87 (1959) 165–272.
- [5] E. Anderson, *Journal of the Less Common Metals* 6 (1964) 81–84.
- [6] E.M. Savitskii, M.A. Tylkina, O.Kh. Khamidov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 9 (1964) 1475–1477.
- [7] H. Kleykamp, *Journal of Nuclear Materials* 167 (1989) 49–63.
- [8] R. Gürler, J.N. Pratt, *Journal of the Less Common Metals* 175 (1991) 71–78.
- [9] L.A. Cornish, J.N. Pratt, *Journal of Alloys and Compounds* 221 (1995) 153–156.
- [10] V.W. Zaiss, S. Steeb, T. Krabicbler, *Zeitschrift für Metallkunde* (1972) 6.
- [11] A. Maldonado, K. Schubert, *Zeitschrift für Metallkunde* 55 (1964) 219–226.
- [12] S. Curtarolo, D. Morgan, G. Ceder, *Calphad* 29 (2005) 163–211.
- [13] G.L.W. Hart, S. Curtarolo, T.B. Massalski, O. Levy, *Physical Review X* 3 (2013) 041035.
- [14] M. Yamawaki, N. Nagai, T. Kogai, M. Kanno, in: *Thermodynamic of Nuclear Materials 1979*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1980, pp. 249–261.
- [15] R. Gürler, *Journal of Alloys and Compounds* 191 (1993) 83–86.
- [16] G. Ghosh, G.B. Olson, *Journal of Phase Equilibria* 21 (2000) 32–39.
- [17] M.H. Kaye, B.J. Lewis, W.T. Thompson, *Journal of Nuclear Materials* 366 (2007) 8–27.
- [18] E. Anderson, W. Hume-Rothery, *Journal of the Less Common Metals* 2 (1960) 19–28.
- [19] R. Gürler, J.N. Pratt, *Journal of Alloys and Compounds* 177 (1991) 321–330.
- [20] B.C. Giessen, U. Jaehniegen, N.J. Grant, *Journal of the Less Common Metals* 10 (1965) 147–150.
- [21] R. Gürler, J.N. Pratt, *Journal of Alloys and Compounds* 189 (1992) 97–100.
- [22] D.S. Bloom, *Transaction of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 203 (1955) 420.
- [23] E. Anderson, W. Hume-Rothery, *Journal of the Less Common Metals* 2 (1960) 443–450.
- [24] H. Kleykamp, *Journal of the Less Common Metals* 136 (1988) 271–275.
- [25] R. Gürler, *Journal of Alloys and Compounds* 285 (1999) 133–136.
- [26] H. Kleykamp, *Journal of the Less Common Metals* 144 (1988) 79–86.
- [27] L.A. Cornish, J.N. Pratt, *Journal of Alloys and Compounds* 247 (1997) 66–71.
- [28] My.Y. Benarchid, N. David, J.-M. Fiorani, M. Vilasi, *Thermochimica Acta* 494 (2009) 26–29.
- [29] A.E. Kissavos, S. Shallcross, V. Meded, L. Kaufman, I.A. Abrikosov, *Calphad* 29 (2005) 17–23.
- [30] A.E. Kissavos, S. Shallcross, L. Kaufman, O. Grånäs, A.V. Ruban, I.A. Abrikosov, *Physical Review B* 75 (2007).
- [31] D. Shin, R. Arróyave, Z.-K. Liu, A. Van De Walle, *Physical Review B* 74 (2006) 024204.
- [32] O. Grånäs, P.A. Korzhavyi, A.E. Kissavos, I.A. Abrikosov, *Calphad* 32 (2008) 171–176.
- [33] J.S. Kasper, R.M. Waterstrat, *Acta Crystallographica* 9 (1955) 289–295.
- [34] M.H. Rand, P.E. Potter, *Physica B+C* 103 (1981) 21–30.
- [35] C.-S. Oh, H. Murakami, H. Harada, *Journal of Alloys and Compounds* 313 (2000) 115–120.
- [36] J. Liu, C. Zhou, H. Wang, *Calphad* 72 (2021) 102239.
- [37] J.-M. Joubert, *Progress in Materials Science* 53 (2008) 528–583.

CHAPITRE IV :

LE QUATERNAIRE MO-PD-RH-RU

La modélisation du système quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru nécessite d'optimiser tous les sous-systèmes binaires qui le constituent. C'est pourquoi les binaires Mo-Pd, Mo-Rh et Mo-Ru ont d'abord été réévalués (*cf. Chapitre III*) et un modèle de la littérature a été sélectionné pour le ternaire Pd-Rh-Ru. Concernant les autres sous-systèmes ternaires, Mo-Pd-Rh, Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru, le même travail de modélisation thermodynamique a été réalisé à partir de quelques données expérimentales de la littérature.

Ce chapitre est donc dédié à la présentation du nouveau modèle CalPhaD Mo-Pd-Rh-Ru. Dans un premier temps, le choix du modèle Pd-Rh-Ru sera présenté ainsi que les ajustements réalisés. Puis une partie sera dédiée aux résultats des nouvelles investigations expérimentales sur l'extension de la phase σ issue du binaire Mo-Ru dans les ternaires Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru. Enfin, sera présenté l'état de l'art sur les ternaires Mo-Pd-Rh, Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru ainsi que leurs nouvelles évaluations. Pour terminer, quelques calculs d'application seront réalisés pour valider l'extrapolation des modèles ternaires vers le quaternaire.

IV.1. Le ternaire Pd-Rh-Ru

Le projet de développement d'un nouveau modèle Mo-Pd-Rh-Ru-Tc, compatible avec la Taf-ID [1], pour la description du comportement thermodynamique des phases blanches dans le combustible a été initié par S. Gossé en 2011. Le ternaire Pd-Rh-Ru ainsi que les binaires qui le constituent ont été réévalués par Gossé *et al.* [2]. Le modèle a été par la suite amélioré par Laurin *et al.* [3] et a encore subi quelques modifications dans la présente étude.

Dans leur état de référence, le palladium et le rhodium sont tous deux de structure *fcc*, tandis que le ruthénium est de structure *hcp* [4]. Le diagramme de phase Pd-Rh (*Figure IV-1-a*) présente un simple fuseau solidus-liquidus entre le point de fusion du palladium (1828 K) et celui du rhodium (2237 K). Aux températures inférieures au solidus et jusqu'à 1200 K, la solution solide *fcc* est continue. En dessous de 1200 K, elle présente une lacune de miscibilité entre une solution *fcc* riche en Pd et une autre riche en Rh. Le diagramme de phase Pd-Ru (*Figure IV-1-b*) présente un long péritectique à 1867 K : Liquide + *hcp* → *fcc*, qui s'étend de 14 at.% Ru (liquide) à 94 at.% Ru (*hcp*). Un large domaine biphasé *fcc* + *hcp* est présent, avec les solubilités de Ru dans la *fcc* et de Pd dans la *hcp* qui diminuent rapidement avec la température (moins de 1 at.% en dessous de 1000 K). Enfin, le diagramme de phase Rh-Ru (*Figure IV-1-c*) présente un court péritectique à 2360 K : Liquide (38 at.% Ru) + *hcp* (48 at.% Ru) → *fcc* (40 at.% Ru). Le rhodium a une très large solubilité dans la phase *hcp* (jusqu'à 60 at.% Rh à 1350 K). Tandis que le ruthénium présente une solubilité plus faible dans la phase *fcc*; elle diminue quasi linéairement de 40 at.% Ru, à la température péritectique, jusqu'à 18 at.% Ru à 1000 K. Il en résulte un biphasé *fcc* + *hcp* relativement fin et constant en largeur qui s'élargit sous 1000 K.

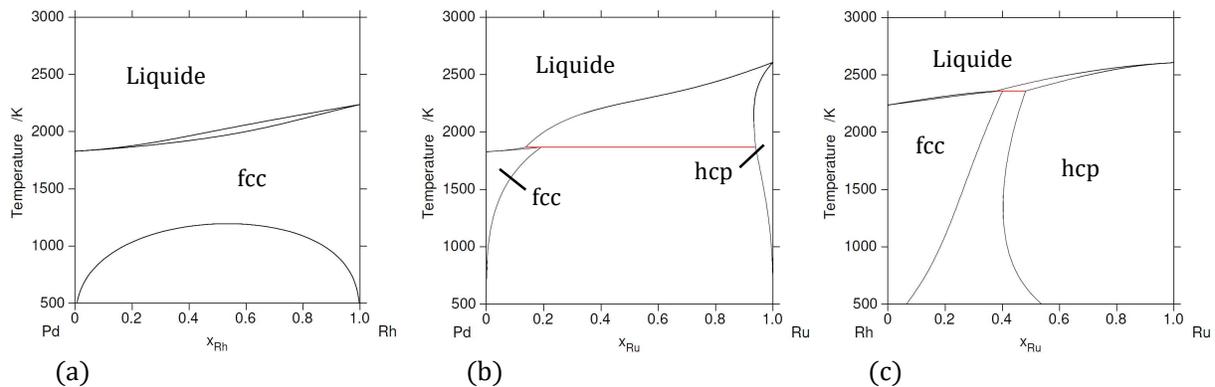


Figure IV-1 : Diagrammes de phases des binaires Pd-Rh (a), Pd-Ru (b) et Rh-Ru (c) d'après le modèle de Laurin *et al.* [3].

Les données thermodynamiques utilisées par Gossé *et al.* [2] pour l'évaluation des enthalpies de mélange des solutions solides binaires Pd-Rh, Pd-Ru, Rh-Ru et celles du ternaire Pd-Rh-Ru sont principalement issues de calculs DFT-SQS pour les phases *fcc* et *hcp* binaires et *fcc* ternaire. L'amélioration de la modélisation de ce ternaire par Laurin *et al.* [3] consiste en la prise en compte, dans l'évaluation du binaire Pd-Rh, des mesures d'activité du rhodium par Jacob *et al.* [5].

Les modifications apportées au modèle Pd-Rh-Ru dans la présente étude concernent des ajouts de paramètres d'interaction binaires et ternaires (Figure IV-2 et Figure IV-3). Ces modifications n'ont pas d'impact sur la description du système Pd-Rh-Ru en lui-même car la phase *bcc* y est métastable. Mais, elles sont importantes notamment pour l'extrapolation aux systèmes contenant du molybdène.

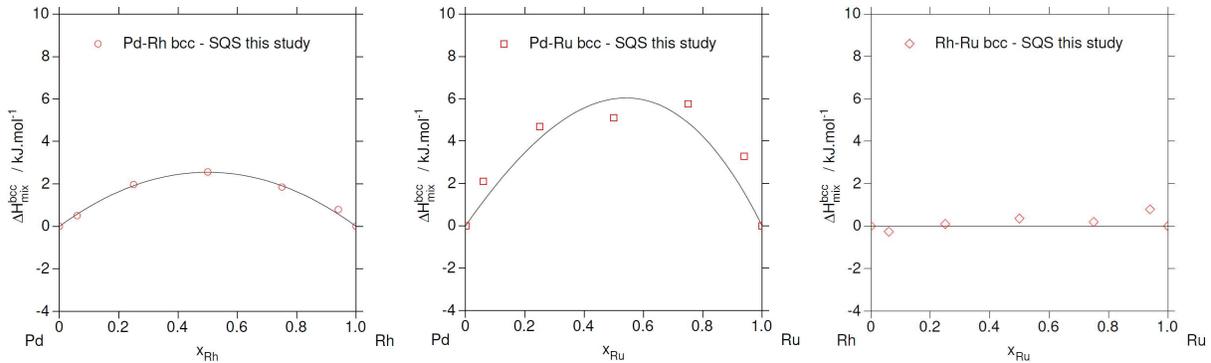


Figure IV-2 : Enthalpies de mélange binaires de la phase bcc pour les binaires Pd-Rh (a), Pd-Ru (b) et Rh-Ru (c) ajoutés dans le nouveau modèle.

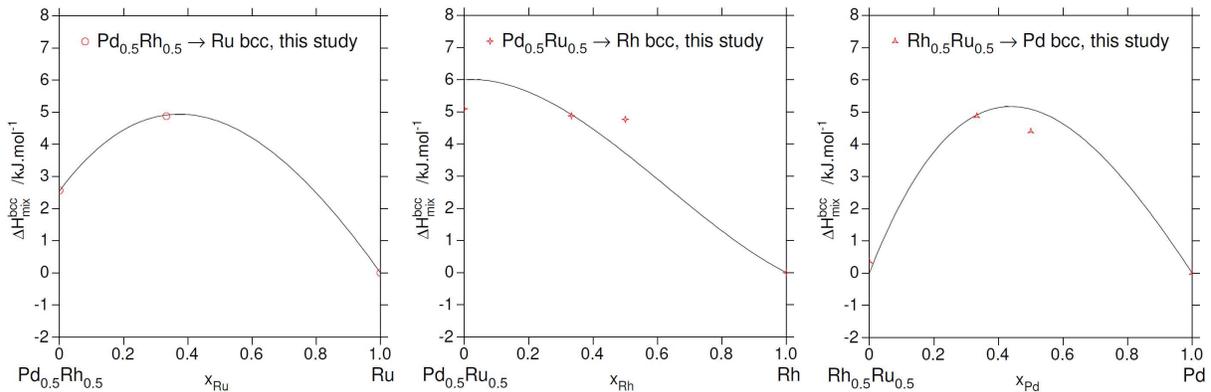


Figure IV-3 : Enthalpies de mélange ternaire de la phase bcc pour trois isoplèthes du ternaire Pd-Rh-Ru.

En parallèle, des paramètres d'interaction ternaires ont également été ajoutés pour la phase liquide et la phase *hcp* dans le but de mieux reproduire les données expérimentales disponibles pour l'isotherme à 1973 K [6] (Figure IV-4-a). Ces derniers paramètres ont été ajustés pour avoir un bon compromis entre la frontière du domaine de stabilité de la phase *hcp* et la position du domaine triphasé Liquide + *fcc* + *hcp*. A ce titre, le calcul de l'isotherme à 1973 K ne reproduit pas les compositions du liquide mesurées par Paschoal *et al.* [6] (Figure IV-4-a), bien que l'orientation des conodes Liquide + *hcp* et Liquide + *fcc* soit satisfaisante. Cet écart peut être lié à la difficulté de figer la composition d'un liquide à partir de la trempe d'un échantillon. Il est donc possible que la composition mesurée ne corresponde pas à la température d'équilibre à 1973 K mais à une température légèrement plus basse. La comparaison entre les point de liquidus de Paschoal *et al.* [6] et la projection du liquidus du ternaire Pd-Rh-Ru représentée sur la Figure IV-4-b montre une correspondance avec des équilibres compris entre [1850 – 1950] K. De plus, les échantillons de Paschoal *et al.* [6] Pd₃₅Rh₁₀Ru₅₅ et Pd₄₀Rh₁₀Ru₆₀ (Figure IV-4-a) sont annoncés biphasés *fcc* + *hcp* alors qu'ils sont situés entre les domaines du Liquide et celui de la phase *hcp*. Il est probable que la phase *fcc* observée dans ces échantillons soit les restes de la solidification du liquide.

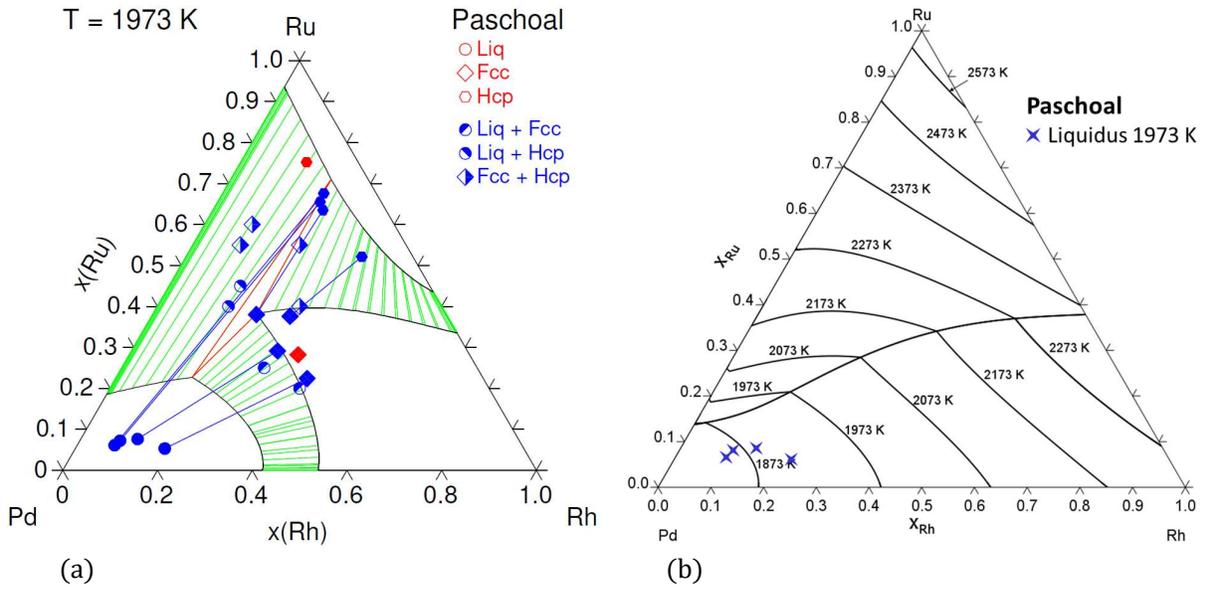


Figure IV-4 : Isotherme 1973 K (a) et projection des lignes de liquidus (b) du ternaire Pd-Rh-Ru. Comparées aux données de Paschoal et al. [6].

IV.2. Etude expérimentale de la phase σ ternaire

La phase σ est présente dans le binaire Mo-Ru, il est donc raisonnable de se questionner sur son domaine de stabilité dans les ternaires Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru. Peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant l'extension de la phase σ -MoRu dans les ternaires avec Pd et Rh.

Paschoal *et al.* [6] ont réalisé des recuits à 1973 K dans les deux ternaires, suivis d'analyses DRX et microsonde. Dans plusieurs cas et pour les deux ternaires Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru, ils ont observé, par DRX, des échantillons triphasés $bcc + hcp + \sigma$. Cependant, ils n'ont pas rapporté d'observation MEB ni de mesure de composition de la phase σ . Les mesures en microsonde réalisées sur ces échantillons, annoncés triphasés, ont permis d'établir des conodes $bcc + hcp$. Or ces conodes diffèrent d'un échantillon à l'autre ce qui est incompatible avec un équilibre triphasé dans un système ternaire. D'autre part, Naito *et al.* [7] ont aussi réalisé des recuits à 1723 K dans le ternaire Mo-Pd-Ru et ont observé un échantillon monophasé σ à la composition $Mo_{61}Pd_{4}Ru_{35}$.

Pour améliorer la compréhension du domaine de stabilité de la phase σ , il a été décidé de réaliser deux échantillons : $Mo_{61}Pd_{3}Ru_{36}$ et $Mo_{61}Rh_{3}Ru_{36}$. Ils ont été recuits à 1970 K pendant 4 heures et trempés à l'eau. Les échantillons ont été observés au MEB avant et après le recuit. Les échantillons bruts d'arc présentent des infondus de molybdène entourés d'une microstructure eutectique (*Figure IV-5*).

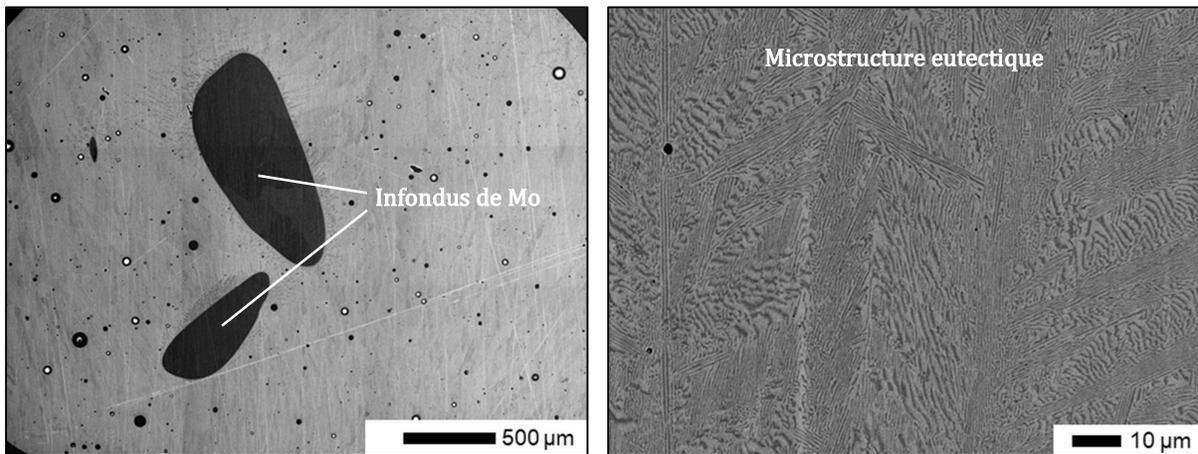


Figure IV-5 : Clichés MEB-BSE de l'échantillon $Mo_{61}Pd_{3}Ru_{36}$ brut d'arc.
Le cliché de gauche a été construit à partir de neuf clichés de plus forts grossissements

Les échantillons recuits (*Figure IV-6*) ont une microstructure très différente des échantillons bruts d'arc, preuve que le recuit a été efficace. Ils présentent toujours les infondus de molybdène dont la présence a agi comme un couple de diffusion avec le reste de l'échantillon. Loin des infondus, la microstructure présente de gros nodules – de quelques μm de diamètre – dispersés dans une matrice homogène (*Figure IV-6-c,d*), alors qu'aux abords des infondus l'échantillon $Mo_{61}Rh_{3}Ru_{36}$ présente une bande de quelques dizaines de μm de large, dépourvue de nodules (*Figure IV-6-b*). La matrice semble fragile ; on peut observer de nombreuses fissures parcourant l'échantillon et contournant les nodules. Les atomes de Pd, Rh et Ru ayant des structures électroniques proches (côte à côte dans la cinquième période de la classification), leurs spectres d'émission X ont certaines raies en commun. Cela biaise les analyses EDS et a empêché une quantification précise des compositions des domaines observés. Cependant, il est très probable que les nodules soient constitués de la solution solide hcp et que la matrice soit la phase σ .

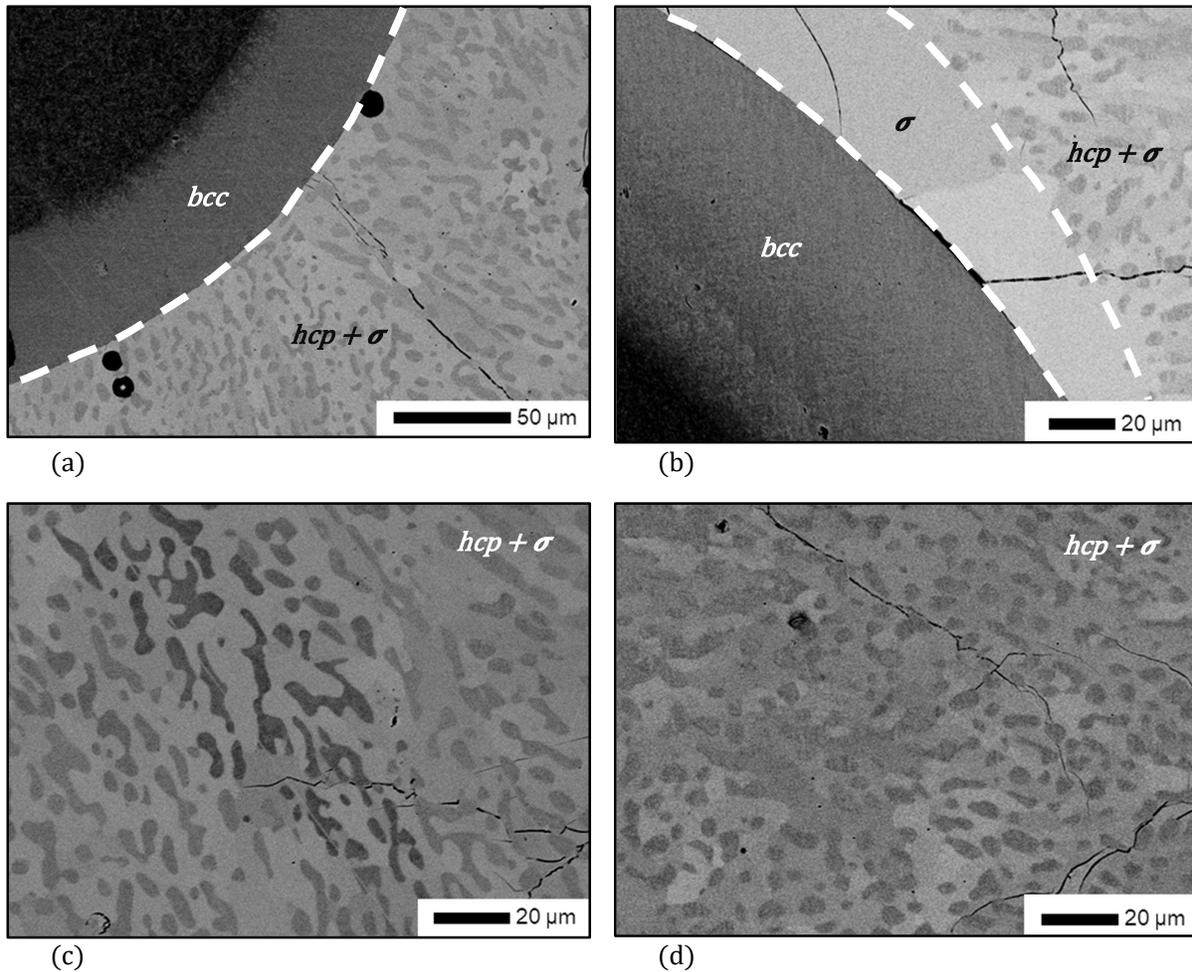


Figure IV-6 : Clichés MEB-BSE des échantillons Mo61Pd3Ru36 (gauche) et Mo61Rh3Ru36 (droite) après traitement thermique à 1973 K.

Les clichés (a) et (b) présentent la microstructure autour des infondus.

Les clichés (c) et (d) présentent la microstructure des échantillons loin des infondus.

Pour confirmer ces hypothèses, les échantillons ont été analysés en DRX et en microsonde de Castaing. Les résultats DRX confirment la présence d'une solution solide *hcp* et d'une phase σ (cf. Annexe VII.5). Pour l'échantillon Mo61Pd3Ru36 une phase *bcc* est elle aussi observée. Les paramètres de maille obtenus par raffinement Rietveld (cf. Annexe VII.5) sont cohérents avec les résultats de la littérature obtenus pour la phase σ -MoRu [8] et une solution solide *hcp* riche en Ru [9]. Les analyses microsonde confirment que les nodules ont une composition proche de celle de la phase *hcp* tandis que la matrice montre une composition qui correspond à celle d'une phase σ qui aurait solubilisé un peu de Pd ou de Rh (selon l'échantillon). Les analyses réalisées entre les infondus et la matrice ont permis de mesurer des conodes entre la phase *bcc* et la phase σ , et celles réalisées loin des infondus ont permis de mesurer des conodes entre la phase *hcp* et la phase σ . Comme l'échantillon Mo61Rh3Ru36 ne présente pas de domaine clairement triphasé mais plutôt deux domaines avec des équilibres locaux distincts, le choix a été fait de ne pas considérer la conode *bcc* + *hcp*.

Les résultats des analyses microsonde sont résumés dans le *Tableau III-5*. Ces nouveaux résultats sont en bon accord avec les résultats de Paschoal *et al.* [6] pour la composition des phases *bcc* et *hcp*. Il n'est cependant pas possible de conclure quant à l'étendu du domaine triphasé *bcc + fcc + hcp*. La solubilité du palladium mesurée dans la phase σ -MoPdRu, est légèrement inférieure aux observations de Naito *et al.* [7], 2,9 at.% Pd contre au moins 4 at.% Pd. Cependant, leurs recuits ont été réalisés à une température de 1723 K soit 250 K plus basse, ce qui pourrait expliquer la différence de solubilité observée.

TABLEAU IV-1 ANALYSES MICROSONDE DES ECHANTILLONS Mo61Pd3Ru36 ET Mo61Rh3Ru36

Composition nominale & Traitement thermique	Compositions mesurées (± 1 at.%)			Commentaires
	Mo	Pd	Ru	
Mo61Pd3Ru36 – 1973 K – 4 h	74,4	2,8	22,8	<i>bcc</i>
	62,2	2,9	34,9	σ
	50,1	5,4	44,5	<i>hcp</i>
Mo61Rh3Ru36 – 1973 K – 4 h	77,0	2,8	22,8	<i>bcc</i>
	61,7	3,3	35,0	σ
	49,1	5,6	45,3	<i>hcp</i>

IV.3. Modélisation du ternaire Mo-Pd-Rh

Les principales informations disponibles concernant le ternaire Mo-Pd-Rh, sont issues des études de Gürler & Pratt [10] et de Paschoal *et al.* [6] qui ont respectivement examiné les isothermes à 1373 K et 1973 K. Gürler & Pratt [10] ont réalisé seize recuits à 1373 K pendant 120 à 480 h. Ils ont mesuré des conodes dans les trois biphasés *bcc* + *fcc*, *bcc* + *hcp* et *hcp* + *fcc*. Cependant, leurs analyses chimiques ont été réalisées par EDS ce qui, dans le cas d'éléments chimiquement proches (comme Pd et Rh), peut engendrer un biais sur les mesures de plusieurs pourcents atomiques. Leurs résultats sont résumés dans la *Figure IV-7-a*. Ces auteurs n'ont pas observé de domaine triphasé, mais l'orientation des conodes qu'ils ont mesurées implique qu'il y ait un fin domaine *bcc* + *fcc* + *hcp* le long du binaire Mo-Pd, du côté riche en molybdène. Paschoal *et al.* [6] ont réalisé six recuits à 1973 K dans le ternaire Mo-Pd-Rh sur des périodes de 20 à 100 h. Leurs analyses chimiques ont été réalisées à l'aide d'une microsonde de Castaing. Cependant, à cette température le palladium est déjà liquide et certains des échantillons étaient partiellement fondus. Lors de la trempe, la mobilité atomique dans la phase liquide est encore grande il est donc compliqué de figer sa composition. C'est pourquoi il faut considérer avec précautions les valeurs données pour les équilibres contenant la phase liquide. Ces auteurs ont observé trois domaines biphasés : *Liq* + *fcc*, *fcc* + *hcp* et *bcc* + *hcp*. Leurs résultats sont présentés *Figure IV-7-b*. Il ne semble pas y avoir de domaine *bcc* + *fcc* + *hcp* à cette température. Depuis ces études, il n'y a pas eu de nouvelle étude expérimentale menée dans le ternaire Mo-Pd-Rh.

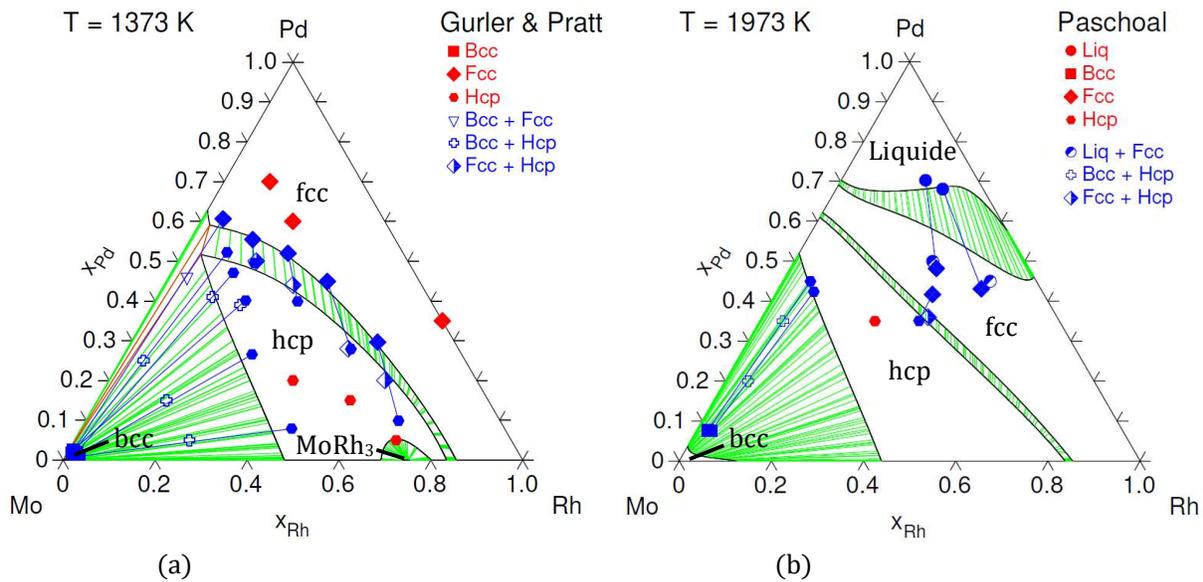


Figure IV-7 : Isothermes ternaires du système Mo-Pd-Rh à 1373 K (a) et 1973 K (b).
Calculées avec le nouveau modèle, comparée aux données de la littérature [6,10]

Il n'y a pas de données thermodynamiques dans la littérature concernant le ternaire Mo-Pd-Rh, autres que celles déjà présentées pour les compositions binaires. J.-C. Crivello a calculé l'enthalpie de mélange des phases *fcc* et *hcp* par une méthode DFT-SQS, pour la composition équimolaire ($\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$) et les trois compositions ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$). Les résultats sont présentés dans la *Figure IV-8-a* pour la phase *bcc* et dans la *Figure IV-8-b* pour la phase *fcc*.

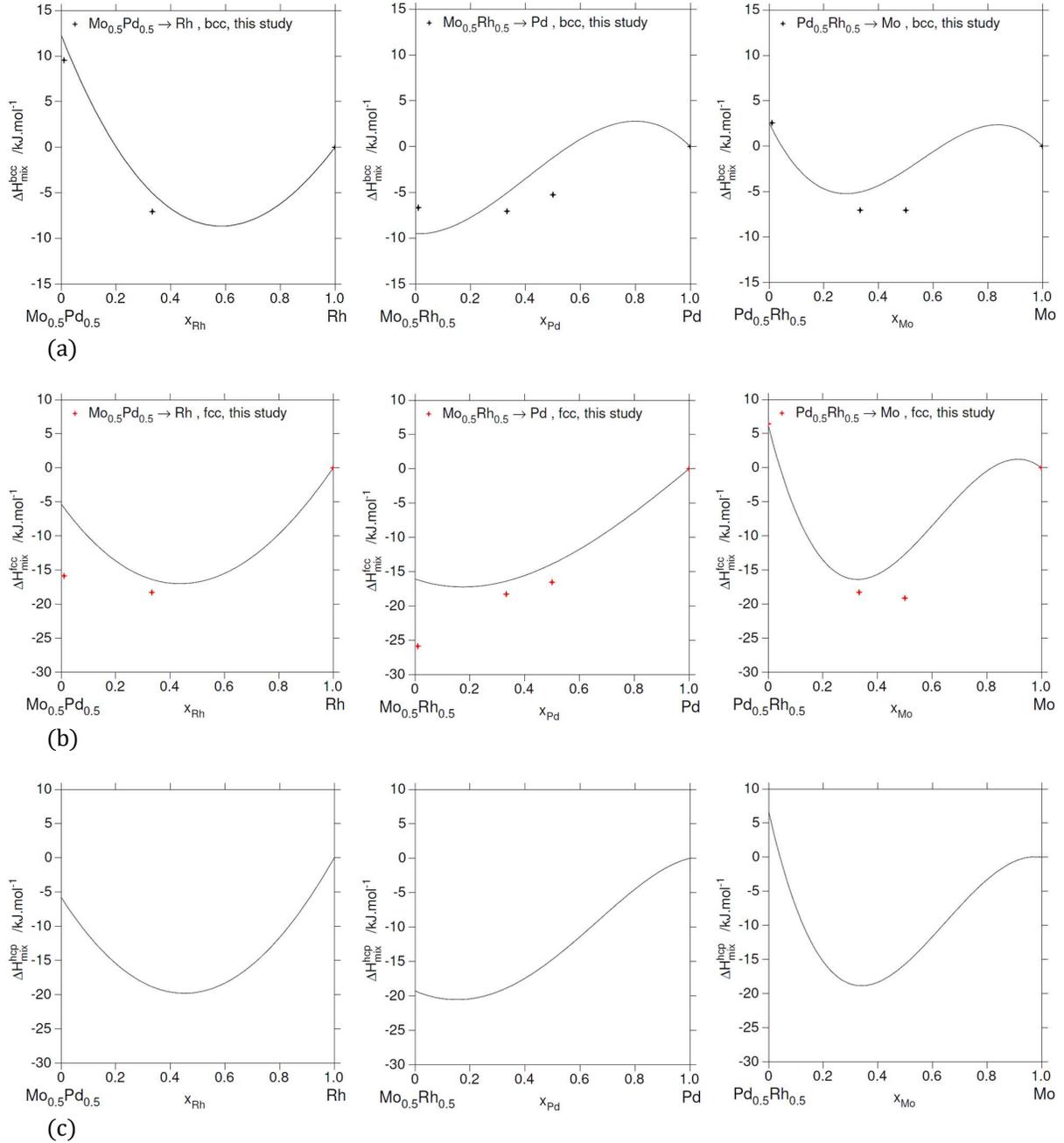


Figure IV-8 : Enthalpies de mélange des phases bcc (a), fcc (b) et hcp (c) dans le ternaire Mo-Pd-Rh. Comparées aux données calculées par DFT-SQS de J.-C. Crivello (a) et (b).

Le modèle Mo-Pd-Rh a été construit par extrapolation des binaires Mo-Pd, Mo-Rh et Pd-Rh, il est présenté dans l'Annexe VII.2 sous la forme d'une base de donnée ThermoCalc. Le modèle de mise en ordre de la phase *hcp*-MoRh, n'a pas été modifié pour accueillir d'autres éléments car aucune donnée n'est actuellement disponible sur l'éventuelle extension des phases MoRh et MoRh₃ dans le ternaire. Des paramètres ternaires ont été ajoutés pour les phases *bcc* et *fcc* afin de mieux décrire les données d'enthalpies de mélange Mo-Pd-Rh. Des paramètres ternaires ont également été ajoutés dans le liquide et la phase *hcp* pour améliorer l'accord entre les calculs et les données de diagramme de phases. Comme

relativement peu de données sont disponibles, les paramètres n'ont que des contributions enthalpiques (constantes, sans dépendance de la température). Au regard de la forte incertitude sur ces paramètres, il a été décidé de garder peu de chiffres significatifs.

Les données des coupes isothermes à 1373 K et 1973 K sont globalement bien reproduites (*Figure IV-7*). On peut voir sur l'isotherme à 1373 K que la phase *hcp* ternaire forme un équilibre avec la mise en ordre MoRh_3 proche de cette composition. Comme dans les binaires Mo-Pd et Mo-Rh, le domaine biphasé *fcc* + *hcp* est très étroit. Les résultats des calculs d'enthalpie de mélange ternaires sont, dans la majorité des cas, bien reproduits par le nouveau modèle. Quelques écarts sont observés pour l'enthalpie de mélange de la phase *fcc* proche des compositions $\text{Mo}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ et $\text{Mo}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$. Ils sont dus aux optimisations des binaires Mo-Pd et Mo-Rh, pour lesquelles des compromis ont dû être faits entre les données thermodynamiques et celles des diagrammes de phases.

IV.4. Modélisation du ternaire Mo-Pd-Ru

Quatre équipes ont étudié le ternaire Mo-Pd-Ru. Kleykamp [11] a étudié la coupe isotherme à 1273 K, Cornish & Pratt [12] celle à 1473 K, Naito *et al.* [7] celle à 1723 K et enfin, Paschoal *et al.* [6] celle à 1973 K. Kleykamp [11] a recuit treize échantillons à 1273 K pendant au moins trois semaines. Tous les échantillons analysés en microsonde apparaissent multiphasés. Ses résultats sont résumés sur la *Figure IV-9-a*. Il a pu déterminer les limites du domaine triphasé $bcc + fcc + hcp$ grâce à un échantillon de composition nominale Mo₄₆Pd₅₀Ru₄. Il a aussi établi plusieurs conodes dans les biphasés $bcc + hcp$ et $fcc + hcp$.

Cornish & Pratt [12] ont eux aussi synthétisé treize échantillons recuits à 1473 K sur des durées allant jusqu'à 1300 h. Les échantillons étaient encapsulés dans des ampoules de silice sous atmosphère d'argon en légère dépression, de manière à protéger les échantillons de l'oxydation même sur de longues durées de recuit. Ils ont aussi pu mesurer des conodes dans les domaines biphasés $bcc + hcp$ et $fcc + hcp$, sans préciser quelle méthode a été utilisée pour les analyses chimiques. Leurs résultats sont présentés dans la *Figure IV-9-b*. Leurs échantillons les plus pauvres en palladium présentaient des traces de phase σ , mais trop peu pour pouvoir en analyser la solubilité du Pd.

Naito *et al.* [7] ont réalisé plus d'une vingtaine de recuits à 1723 K durant 2 à 10 h. Seulement deux conodes ternaires ont été mesurées. Leurs résultats sont résumés sur la *Figure IV-9-c*. La position du domaine triphasé $bcc + hcp + \sigma$ a pu être estimée grâce aux échantillons Mo₆₁Pd₄Ru₃₅ et Mo₆₀Pd₁₀Ru₃₀ annoncés respectivement monophasé σ et biphasé $bcc + hcp$.

Ils ont aussi synthétisé un échantillon binaire Mo₅₀Pd₅₀, cependant leurs résultats sont incohérents avec la littérature. En effet ils n'observent pas la phase hcp-MoPd alors qu'elle devrait encore être stable à 1723 K d'après plusieurs auteurs [11,13]. Il est donc possible que leur méthode de trempe soit trop lente et qu'ils n'arrivent pas à conserver la phase hcp à température ambiante, comme cela a déjà été observé (*cf. Chapitre III.1.1*). De même, les résultats d'analyse de l'échantillon Mo₄₈Pd₄₇Ru₅ sont surprenants. Sa composition est annoncée triphasée $bcc + fcc + hcp$, alors que l'on pourrait s'attendre à un échantillon biphasé $bcc + hcp$ ou triphasé $bcc + hcp + hcp$, avec une lacune de miscibilité entre la solution solide hcp ternaire et la hcp-MoPd. Il y a un doute sur l'origine de la phase fcc observée dans l'échantillon Mo₄₈Pd₄₇Ru₅, elle est peut-être issue de la décomposition de la phase hcp pendant la trempe. Aucune nouvelle investigation expérimentale n'a été faite à cette température pour ce système, le doute n'a donc pas pu être levé.

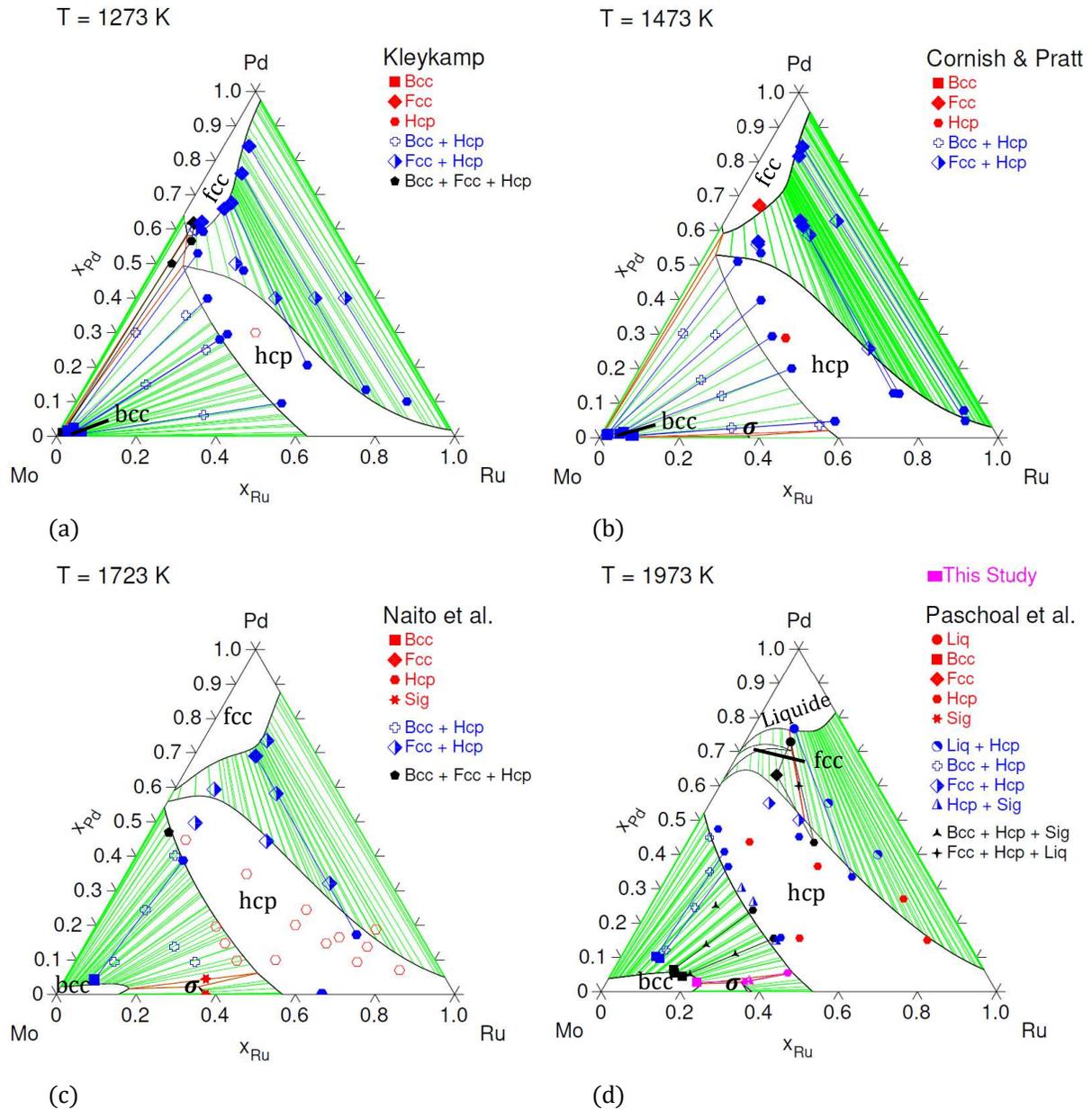


Figure IV-9 : Isothermes ternaires du système Mo-Pd-Ru à 1273 K (a), 1473 K (b), 1723 K (c) et 1973 K (d).

Calculées avec le nouveau modèle, comparées aux données de la littérature [6,7,11,12] et aux résultats d'analyse sur l'échantillon Mo₆₁Pd₃Ru₃₆

Paschoal *et al.* [6] ont réalisé une vingtaine d'échantillons Mo-Pd-Ru recuits à 1973 K sur des périodes de 20 à 100 h. Ils ont pu mesurer des conodes dans les biphasés Liq + hcp et bcc + hcp, ainsi que les compositions limites du triphasé Liq + fcc + hcp. Leurs mesures par microsonde sont résumées sur la Figure IV-9-d. La difficulté de figer la composition chimique de la phase liquide lors de la trempe impose de considérer avec prudence les résultats annoncés pour la phase liquide. Paschoal *et al.* [6] ont observé des traces de la phase σ dans plusieurs échantillons triphasés bcc + hcp + σ , grâce à des analyses DRX. Cependant, la phase σ n'était pas observable au MEB et sa composition n'a pas pu être mesurée. De plus, les conodes bcc + hcp mesurées dans ces échantillons triphasés ne se superposent pas. Il semblerait donc

que les échantillons annoncés $bcc + hcp + \sigma$, soient en fait des équilibres biphasés $bcc + hcp$ pollués par des traces de phase σ . L'étude expérimentale réalisée dans le cadre de cette thèse, pour étudier l'extension ternaire de la phase σ dans le système Mo-Pd-Ru n'a pas permis ni de valider ni d'infirmer les résultats de Paschoal *et al.* [6] concernant le domaine triphasé $bcc + hcp + \sigma$.

Le modèle Mo-Pd-Ru a été construit par extrapolation des binaires Mo-Pd, Mo-Ru et Pd-Ru, il est présenté dans l'*Annexe VII.2* sous la forme d'une base de donnée ThermoCalc. Des paramètres d'interaction ternaires ont été ajoutés à toutes les solutions : liquide, bcc , fcc et hcp . Dans un premier temps, les paramètres des phases bcc et fcc ont été ajustés sur les résultats d'enthalpie de mélange ternaire calculées par J.-C. Crivello. De même, les enthalpies de formation des *end-members* ternaires $Pd_{10}Mo_4Ru_{16}$ et $Ru_{10}Mo_4Pd_{16}$ de la phase σ ont été ajustés sur les résultats des calculs DFT de J.-C. Crivello. Par la suite, les autres paramètres ont été ajustés en conséquence et des dépendances en température ont été ajoutées pour reproduire au mieux les données de diagramme de phases disponibles sur les quatre sections isothermes 1273, 1473, 1723 et 1973 K [6,7,11,12].

Afin de reproduire les observations de Naito *et al.* [7] ainsi que les nouveaux résultats expérimentaux présentés (*Tableau III-5*) sur la phase σ , des paramètres d'interaction ont été ajoutés entre les *end-members* $Ru_{10}Mo_4Mo_{16}$ et $Pd_{10}Mo_4Mo_{16}$. Avec cet ajout seul, l'extension ternaire de la phase σ ne se faisait que le long de l'isoplèthe à 66 at.% Mo, ce qui n'était pas en accord avec les résultats de Naito *et al.* [7], ni avec les résultats de la présente étude. Pour que la phase σ soit stable le long de l'isoplèthe à 62 at.% Mo un paramètre d'interaction a été ajouté entre les *end-members* $Ru_{10}Mo_4Pd_{16}$ et $Ru_{10}Mo_4Mo_{16}$.

Le nouveau modèle est globalement en bon accord avec les données expérimentales à 1273, 1473, 1723 et 1973 K [6,7,11,12], notamment pour les deux températures extrêmes à 1273 K et 1973 K. Il est intéressant de noter deux points d'amélioration possible. D'une part, il y a un manque de données expérimentales sur les limites du domaine triphasé $bcc + hcp + \sigma$. D'autre part, les frontières du domaine hcp pour les compositions riches en palladium présentent une inflexion inhabituelle à haute température (*Figure IV-9-c,d*), qui n'est pas en bon accord avec les données expérimentales. Cela provoque aussi la forme courbée du domaine de stabilité de la phase fcc qui rend sa position très sensible aux modifications de paramètres. Lors de l'optimisation des paramètres, le domaine triphasé Liquide + $fcc + hcp$ à 1973 K a été difficile à positionner du fait de la forte sensibilité de la phase fcc .

Concernant les données thermodynamiques, la *Figure IV-10* présente les enthalpies de mélange ternaires des solutions solides bcc , fcc et hcp . Pour les phases bcc et fcc le modèle est globalement en bon accord avec les résultats des calculs DFT-SQS de J.-C. Crivello (*cf. Chapitre II.3*), bien que les enthalpies de mélange binaires des phases fcc -MoPd et bcc -MoRu ne soient pas bien reproduites. Pour rappel, ces dernières ne sont pas bien reproduites car lors de l'optimisation des binaires Mo-Pd et Mo-Ru il a fallu faire un compromis entre données thermodynamique et le diagramme de phases.

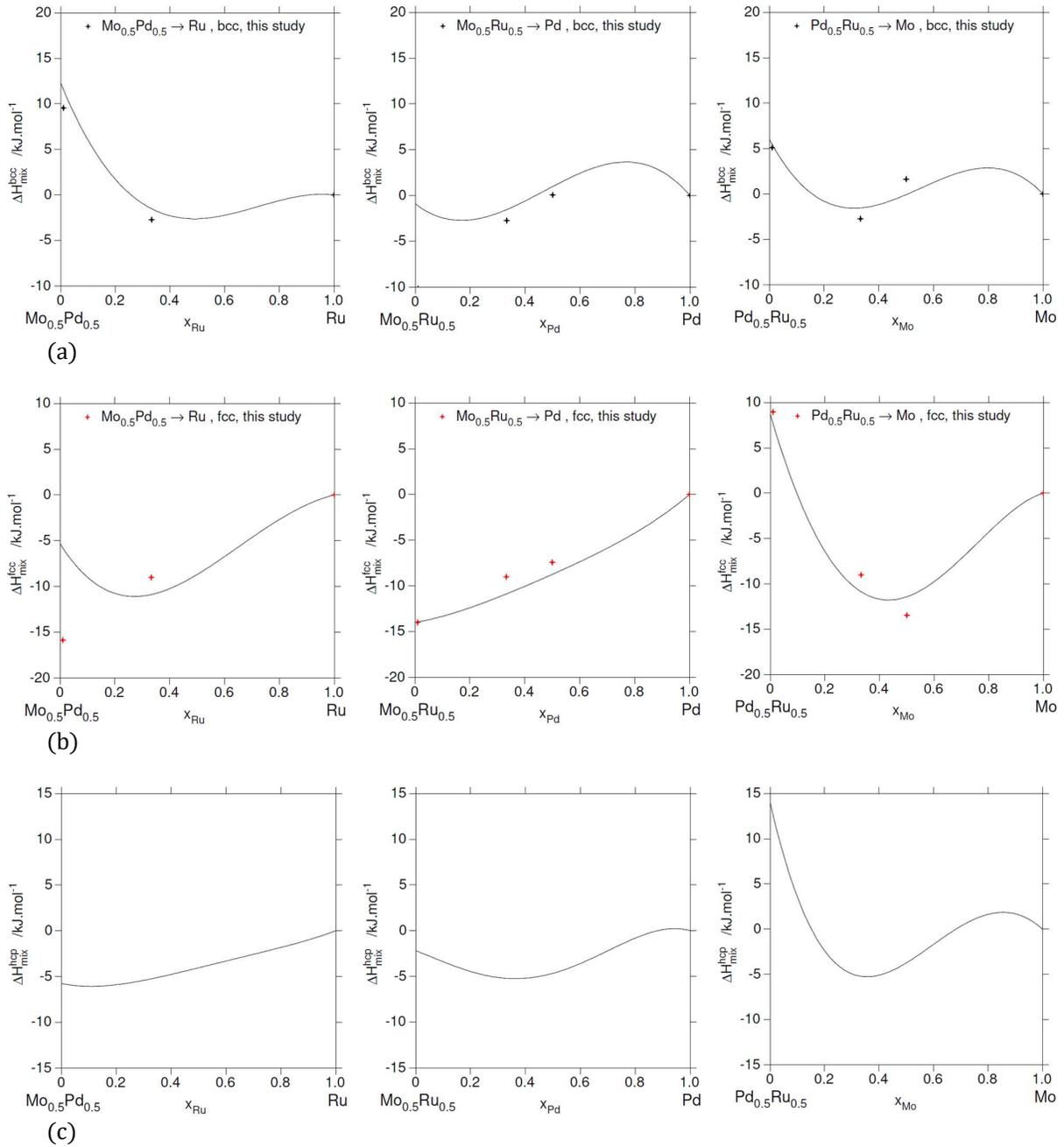


Figure IV-10 : Enthalpies de mélange des phases bcc (a), fcc (b) et hcp (c) dans le ternaire Mo-Pd-Ru. Comparées aux données calculée par DFT-SQS de J.-C. Crivello (a) et (b).

IV.5. Modélisation du ternaire Mo-Rh-Ru

Peu de données expérimentales sont disponibles pour le ternaire Mo-Rh-Ru, seule la section isotherme à 1973 K a été étudiée. Paschoal *et al.* [6] ont réalisé une vingtaine d'échantillons Mo-Rh-Ru recuits à 1973 K sur des périodes de 20 à 100 h. Par analyses DRX, ils rapportent la présence d'échantillons biphasés $bcc + hcp$ et $hcp + \sigma$. Cependant, aucune conode n'a été mesurée pour les échantillons biphasés. De plus, ils annoncent avoir observé par DRX des échantillons $bcc + hcp + \sigma$. Cependant comme pour leurs expérimentations dans le système Mo-Pd-Ru, la composition de la phase σ n'a pas pu être mesurée et les conodes $bcc + hcp$ ne se superposent pas (ce qui n'est pas compatible avec un équilibre triphasé). Enfin, leurs échantillons annoncés $hcp + \sigma$ ont des compositions proches de leurs conodes $bcc + hcp$. Au regard de ces résultats questionnables, il a été décidé de ne considérer que les points dont la composition a pu être mesurée par microsonde (points rouges et conodes dans la *Figure IV-11-b*).

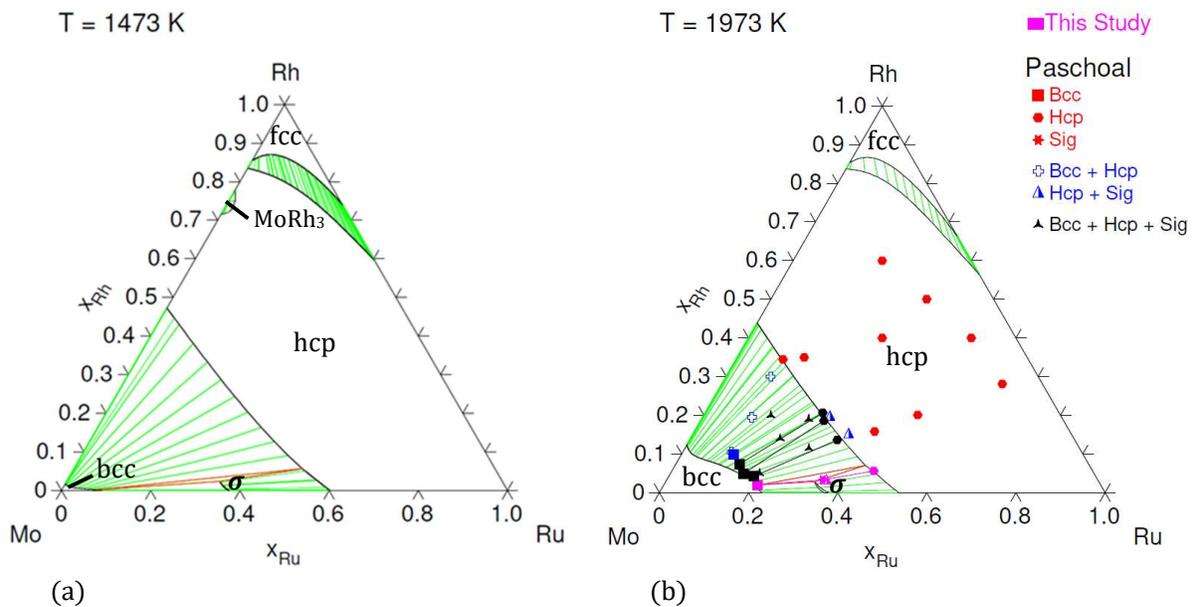


Figure IV-11 : Isothermes ternaires du système Mo-Rh-Ru à 1473 K (a) et 1973 K (b).
Calculées avec le nouveau modèle et comparée aux données de la littérature [6]

Les résultats des expérimentations menées dans la présente étude ont permis d'établir deux nouvelles conodes, l'une pour un équilibre $bcc + \sigma$ et l'autre pour un équilibre $hcp + \sigma$. Ces investigations n'ont pas apporté d'éléments concrets sur la position du triphasé $bcc + hcp + \sigma$.

Le modèle Mo-Rh-Ru a été construit par extrapolation des binaires Mo-Rh, Mo-Ru et Rh-Ru, il est présenté dans l'*Annexe VII.2* sous la forme d'une base de données ThermoCalc. Les paramètres du modèle sont simples (avec peu de chiffres significatifs) du fait du manque de données expérimentales. Des paramètres d'interaction ternaires ont été ajoutés pour les quatre solutions : Liquide, bcc , hcp et fcc . Pour les phases bcc et fcc les paramètres ont été dans un premier temps choisis pour reproduire au mieux les données d'enthalpies de mélange ternaires calculées par J.-C. Crivello (*cf. Chapitre II.3*). Par la suite, le paramètre de la phase hcp a été ajusté et une dépendance en température ajoutée au paramètre bcc pour améliorer la description des données disponibles pour l'isotherme à 1973 K (*Figure IV-11-b*).

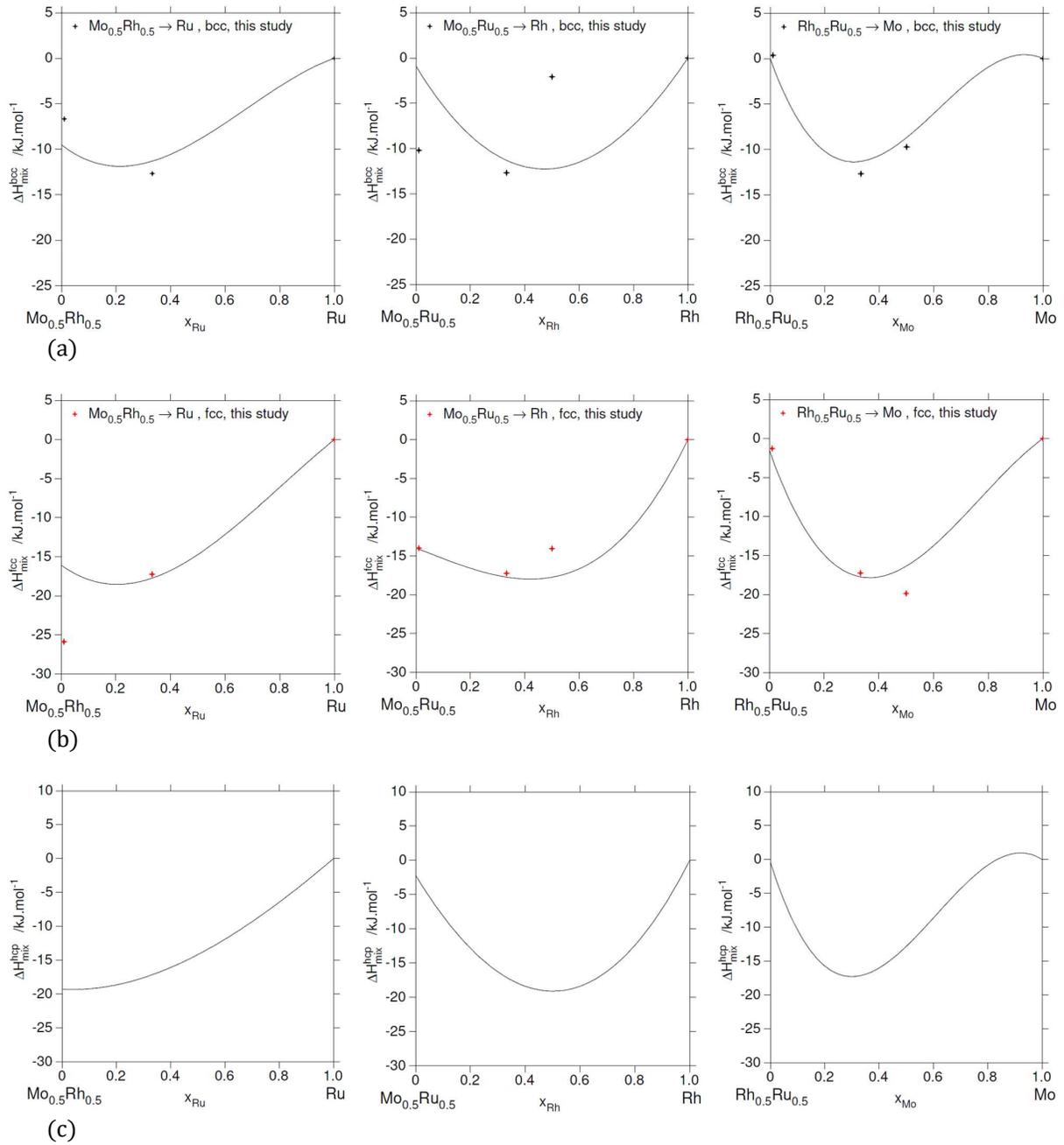


Figure IV-12 : Enthalpies de mélange des phases bcc (a), fcc (b) et hcp (c) dans le ternaire Mo-Rh-Ru. Comparées aux données calculée par DFT-SQS de J.-C. Crivello (a) et (b).

Bien qu'aucune donnée ne soit disponible pour le liquide, il a été décidé d'ajouter un paramètre d'interaction ternaire attractif pour éviter d'apporter des particularités non documentées au diagramme, comme une lacune de miscibilité par exemple. Le paramètre a été choisi égal à la contribution enthalpique du paramètre d'interaction de la phase *bcc*. La description de la mise en ordre de la phase *hcp* n'a pas été modifiée pour accueillir les atomes de ruthénium. Il est donc impossible de modéliser les extensions dans le ternaire Mo-Rh-Ru des phases B19 (MoRh) et D₀19 (MoRh₃). Cependant, il est possible que ces dernières apparaissent en équilibre avec des phases ternaires. C'est le cas dans la *Figure IV-11-a*, où l'on peut observer un domaine biphasé *hcp* + D₀19.

Concernant les données thermodynamiques, seules les enthalpies de mélange ternaires (*bcc* et *fcc*) calculées par J.-C. Crivello (*cf. Chapitre II.3*) sont disponibles. Le modèle les reproduit de façon acceptable (*Figure IV-12*). Deux problèmes sont à noter. D'une part l'enthalpie de mélange ternaire de la phase *bcc* à la composition Mo_{0,25}Rh_{0,5}Ru_{0,25} est très différente de la valeur à la composition Mo_{0,33}Rh_{0,33}Ru_{0,33} (- 2,1 kJ.mol⁻¹ contre - 12,7 kJ.mol⁻¹) ce qui rend difficile la reproduction de cette valeur par le modèle. D'autre part, comme pour les autres systèmes ternaires, certaines valeurs d'enthalpie de mélange ne sont pas bien calculées dans les systèmes binaires du fait de compromis qui ont été fait lors de l'optimisation. Pour le ternaire Mo-Rh-Ru, cela pose un problème pour l'enthalpie de mélange ternaire de la phase *bcc* proche de la composition MoRu et de la phase *fcc* proche de la composition MoRh.

IV.6. Validation du modèle Mo-Pd-Rh-Ru et conclusion

Le modèle Mo-Pd-Rh-Ru est construit par extrapolation des quatre modèles Mo-Pd-Rh, Mo-Pd-Ru, Mo-Rh-Ru et Pd-Rh-Ru. Comme aucune phase purement quaternaire n'a été observée dans la littérature, seules les phases déjà présentes dans les ternaires y sont présentes. Le modèle ne comporte donc aucun nouveau paramètre par rapport aux quatre modèles ternaires.

Quelques études ont été menées sur le quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru. En plus d'avoir étudié les quatre systèmes ternaires, Paschoal *et al.* [6] ont aussi réalisé une cinquantaine d'échantillons dans le plan Mo-Ru-(Pd_{0.5}Rh_{0.5}), recuits à 1973 K. Yamanaka & Kurosaki [14] ont réalisé quatre échantillons recuits à 1073 K. Enfin, King *et al.* [15] ont calculé par DFT l'enthalpie libre de plusieurs échantillons quaternaires dont la composition suit l'équation : $x.\text{Mo} + (1-x).(\text{Pd}_9\text{Rh}_9\text{Ru}_{42})_{1/60}$.

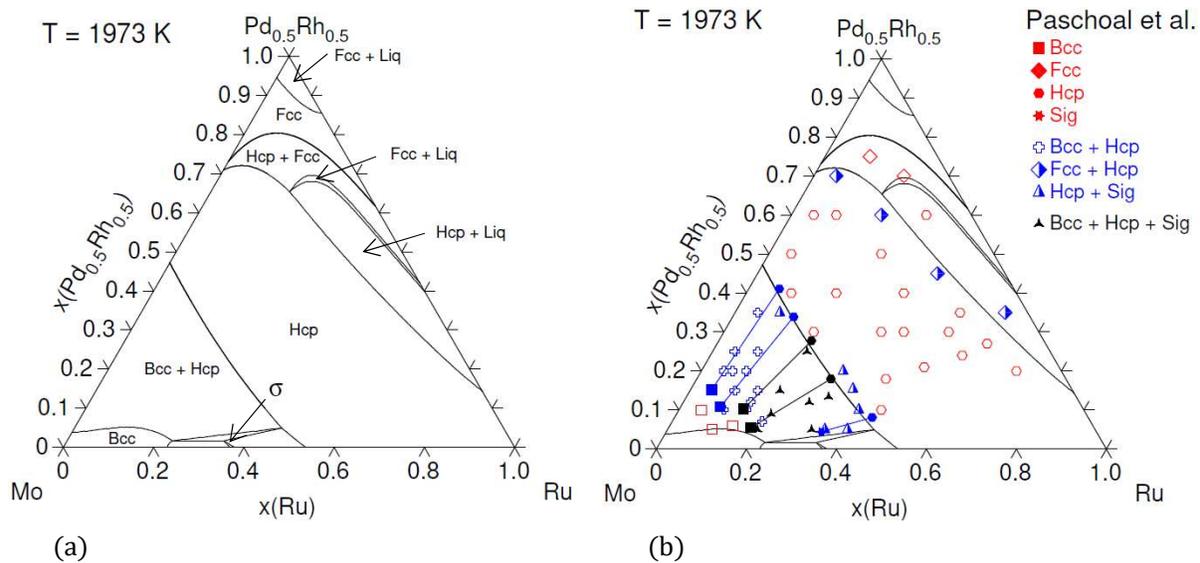


Figure IV-13 : Coupe quaternaire Mo-Ru-(Pd_{0.5}Rh_{0.5}) calculée via à 1973 K le nouveau modèle

La figure (a) indique la nature des domaines calculés par le modèle

La figure (b) présente la comparaison aux résultats de Paschoal *et al.* [6], seules les conodes qui sont presque dans le plan ont été tracées.

Paschoal *et al.* [6] ont décidé d'étudier la coupe Mo-Ru-(Pd_{0.5}Rh_{0.5}). Leur choix a du sens d'un point de vue thermodynamique car Pd et Rh sont de structure *fcc* et forment une solution solide continue à haute température et a aussi du sens d'un point de vue applicatif car le molybdène et le ruthénium sont les éléments majoritaires des phases blanches. Le seul souci est que la température de solidus et de liquidus de l'alliage Pd₅₀Rh₅₀ n'est pas connue, or d'après les données de Kaye *et al.* [16] la température de solidus serait comprise entre 1950 K et 2000 K. Il est donc possible qu'à 1973 K la composition Pd₅₀Rh₅₀ ne soit pas monophasée. Paschoal *et al.* [6] ont principalement analysé par DRX les échantillons recuits. Comme pour les ternaires Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru, ils observent des pics de diffraction correspondant à la phase σ dans de nombreux échantillons mais n'arrivent pas à observer la phase au MEB et donc ne mesurent pas sa composition chimique. La coupe quaternaire Mo-Ru-(Pd_{0.5}Rh_{0.5}) a été calculée à 1973 K avec le nouveau modèle, elle est présentée dans la Figure IV-13-a et est comparée aux résultats expérimentaux dans la Figure IV-13-b. La partie « basse » du diagramme, le long du binaire Mo-Ru, est cohérente avec les isothermes Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru (Figure IV-9-d et Figure IV-11-b). On y trouve une

solution solide *bcc* dans le coin riche en molybdène, la phase σ proche de la composition Mo_5Ru_3 et un large domaine *hcp* qui s'étend du coin riche en ruthénium vers le pseudo-binaire Mo-(Pd_{0.5}Rh_{0.5}). En revanche, dans le coin Pd50Rh50, la coupe quaternaire ne ressemble pas aux isothermes ternaires Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru. On retrouve plusieurs domaines différents, notamment des domaines biphasés contenant du liquide qui s'étendent jusqu'à des compositions relativement riches en ruthénium (la composition $\text{Mo}_2\text{Ru}_78\text{Pd}_{10}\text{Rh}_{10}$ est biphasée $\text{Liq} + \text{hcp}$). La comparaison avec les données de Paschoal *et al.* [6] est satisfaisante. Les conodes ont été mesurées par microsonde et ne sont pas toutes dans le plan de la coupe, seules celles dans le plan ou proches ont été représentées sur la *Figure IV-13-b*. Les domaines *bcc*, *bcc + hcp* et *hcp* sont en bon accord avec les données expérimentales. Un doute persiste sur le domaine ternaire *bcc + hcp + σ* , le modèle le prédit plus étroit que les résultats expérimentaux. Du côté riche en Pd et Rh, les prédictions du modèle ne sont pas en bon accord avec les résultats de Paschoal *et al.* [6].

Yamanaka & Kurosaki [14] ont étudié quatre échantillons à 1073 K : $\text{Mo}_{35}\text{Pd}_{25}\text{Rh}_9\text{Ru}_{31}$, $\text{Mo}_{20}\text{Pd}_{11}\text{Rh}_{15}\text{Ru}_{54}$, $\text{Mo}_{30}\text{Pd}_{13}\text{Rh}_{14}\text{Ru}_{43}$ et $\text{Mo}_{43}\text{Pd}_{11}\text{Rh}_{12}\text{Ru}_{34}$. Les échantillons étaient tous monophasés, de structure *hcp*, après recuit. Chaque composition a été calculée avec le nouveau modèle, tous sont bien prédits monophasés *hcp* sauf $\text{Mo}_{43}\text{Pd}_{11}\text{Rh}_{12}\text{Ru}_{34}$ qui est calculé biphasé avec une très faible quantité de *bcc* (inférieur à 2 % molaire). Les résultats sont résumés dans la *Figure IV-14*.

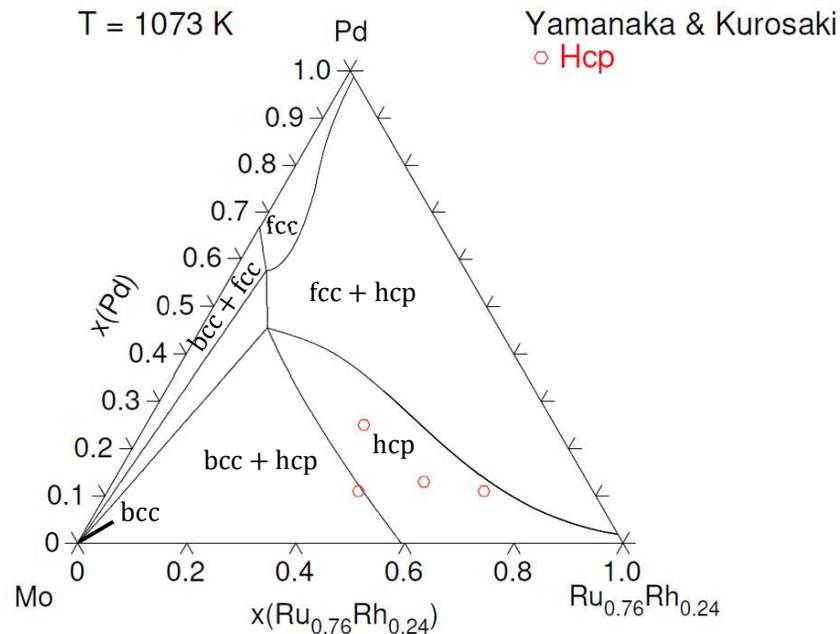


Figure IV-14 : Projection à 1073 K du quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru dans le plan Mo-Pd-(Ru_{0.76}Rh_{0.24}).

Calculée avec le nouveau modèle.

Comparée aux résultats expérimentaux de Yamanaka & Kurosaki [14], dont les compositions d'échantillons sont regroupées autour du plan Mo-Pd-(Ru_{0.76}Rh_{0.24}).

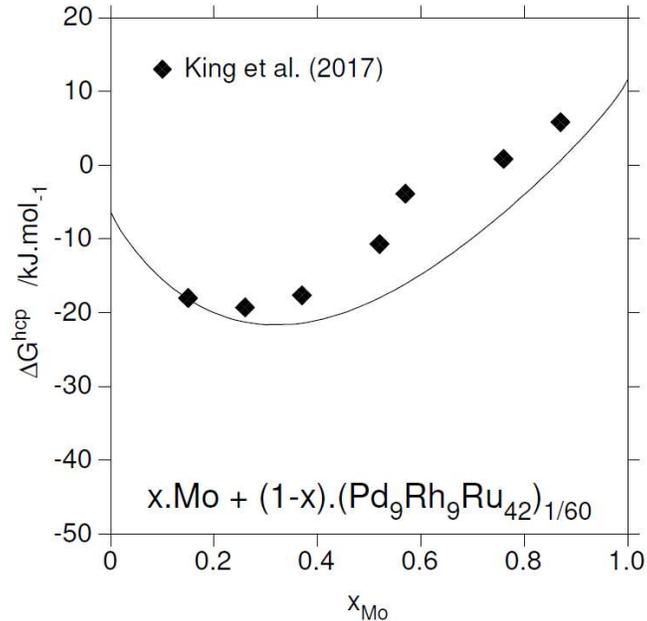


Figure IV-15 : Enthalpie libre de la phase hcp dans le quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru.
 Calculée avec le nouveau modèle. Comparée aux calculs DFT de King et al. [15].
 L'enthalpie libre est référencée à l'état SER de chaque élément.
 La composition suit l'équation $x\text{Mo} + (1-x).(\text{Pd}_9\text{Rh}_9\text{Ru}_{42})_{1/60}$.

Enfin, King *et al.* [15] ont réalisé des calculs DFT pour déterminer l'enthalpie libre à 1973 K de la phase *hcp* suivant la droite de composition : $x.\text{Mo} + (1-x).(\text{Pd}_9\text{Rh}_9\text{Ru}_{42})_{1/60}$. A cette température et pour les compositions choisies, la phase *hcp* est calculée stable par le nouveau modèle entre 50 et 90 at.% Mo. Dans cette gamme de composition, les résultats de King *et al.* [15] prévoient une lacune de miscibilité dans la solution solide *hcp*. Notre modèle calcule une enthalpie libre pour la phase *hcp* qui est en bon accord avec les résultats DFT. En revanche l'enthalpie libre calculée forme une enveloppe convexe qui contient les points de King *et al.* [15], et donc sans lacune de miscibilité.

Résumé quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru :

De nouvelles expérimentations ont été menées sur les ternaires Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru pour améliorer les connaissances autour de l'extension de la phase σ dans ces ternaires.

Le ternaire Pd-Rh-Ru sélectionné a été adapté de celui publié par Laurin *et al.* [3] qui était déjà une amélioration de celui publié par Gossé *et al.* [2]. Les trois autres ternaires ont été réévalués avec de nouveaux paramètres ternaires : paramètres d'interaction et *end-members* ternaires (pour la phase σ).

Le quaternaire a été obtenu par extrapolation des ternaires, aucun paramètre n'a été ajouté.

La validation du quaternaire par comparaison avec des données de la littérature (expérimentales et calculs DFT) est satisfaisante.

Quelques compositions pourraient être approfondies : l'extension de la phase σ dans les ternaires et dans le quaternaire, les températures de solidus et de liquidus dans les ternaires et dans le quaternaire.

IV.7. Références Chapitre IV

- [1] C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger, M. Kurata, S. Gossé, E. Corcoran, A. Quaini, R. Hania, A.L. Smith, M.H.A. Piro, T. Besmann, P.E.A. Turchi, J.C. Dumas, M.J. Welland, T. Ogata, B.O. Lee, J.R. Kennedy, C. Adkins, M. Bankhead, D. Costa, *Calphad* 72 (2021) 102212.
- [2] S. Gossé, N. Dupin, C. Guéneau, J.-C. Crivello, J.-M. Joubert, *Journal of Nuclear Materials* 474 (2016) 163–173.
- [3] C. Laurin, A. Quaini, E. Regnier, A. Laplace, T. Croze, S. Gossé, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 172 (2022) 106831.
- [4] A.T. Dinsdale, *Calphad* 15 (1991) 317–425.
- [5] K.T. Jacob, S. Priya, Y. Waseda, *Journal of Phase Equilibria* 19 (1998) 340–350.
- [6] O.A. Paschoal, H. Kleykamp, F. Thümmel, *Zeitschrift Für Metallkunde* 74 (1983) 652–664.
- [7] K. Naito, T. Tsuji, T. Matsui, A. Date, *Journal of Nuclear Materials* 154 (1988) 3–13.
- [8] E. Anderson, W. Hume-Rothery, *Journal of the Less Common Metals* 2 (1960) 443–450.
- [9] H. Kleykamp, *Journal of the Less Common Metals* 136 (1988) 271–275.
- [10] R. Gürler, J.N. Pratt, *Journal of Nuclear Materials* 186 (1991) 39–46.
- [11] H. Kleykamp, *Journal of Nuclear Materials* 167 (1989) 49–63.
- [12] L.A. Cornish, J.N. Pratt, *Journal of Alloys and Compounds* 247 (1997) 66–71.
- [13] E.M. Savitskii, M.A. Tylkina, O.Kh. Khamidov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 9 (1964) 1475–1477.
- [14] S. Yamanaka, K. Kurosaki, *Journal of Alloys and Compounds* 353 (2003) 269–273.
- [15] D.J.M. King, P.A. Burr, E.G. Obbard, S.C. Middleburgh, *Journal of Nuclear Materials* 488 (2017) 70–74.
- [16] M.H. Kaye, B.J. Lewis, W.T. Thompson, *Journal of Nuclear Materials* 366 (2007) 8–27.

CHAPITRE V :

LES SYSTEMES URANIUM-PLATINOÏDES

Ce chapitre est dédié aux résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des systèmes Pd-U, Rh-U, Ru-U ainsi que Rh-Ru-U et Pd-Ru-U. Dans un premier temps, pour chacun des systèmes chimiques traités, une revue critique de la littérature sera présentée dans le but de contextualiser les analyses et de pouvoir exploiter au mieux les résultats.

Les travaux de modélisation n'ont pas mené à des réévaluations suffisamment abouties des systèmes uranium-platinoïdes. C'est pourquoi, aucun nouveau modèle ne sera présenté dans cette étude. De plus, lorsque des diagrammes de phases seront nécessaires pour illustrer les propos de ce chapitre, ce sont les diagrammes de phases modélisés avec la base de données TAF-ID [1](Version 15) qui seront utilisés. Comme précisé dans le chapitre introductif (*cf. Chapitre I.4*), le système U-Pd-Rh-Ru a déjà été modélisé récemment par Wang & Kaye [2]. Cependant leur modèle n'utilise pas la base de données *SGTE Pur Elements* [3] pour décrire les éléments purs. Cette différence de référentiel nécessite une nouvelle évaluation des systèmes.

V.1. Binaire Pd-U

V.1.1. Revue critique de la littérature (Pd-U)

Plusieurs auteurs ont étudié le diagramme de phase Pd-U : Catterall *et al.* [4], Pells [5], Terekhov *et al.* [6] ainsi que Kleykamp & Kang [7,8]. La partie riche en uranium (25-100 at.% U) n'a été étudiée que par Catterall *et al.* [4] qui ont réalisé des mesures d'arrêts thermiques ainsi que des analyses microstructurales d'échantillons recuits. Leurs analyses thermiques ont permis de tracer une première estimation des lignes de solidus et de liquidus du système Pd-U, et aussi d'observer les transitions entre les trois allotropes de l'uranium (α -U, β -U et γ -U) pour des compositions entre 45 et 100 at.% U. Leurs analyses microstructurales établissent la présence de deux intermétalliques stables à haute température ($T > 1250$ K) PdU et Pd₆U₅ ainsi que l'intermétallique Pd₃U dont la fusion congruente correspond à la température de liquidus la plus élevée du diagramme de phase. Catterall *et al.* [4] n'ont observé que des échantillons monophasés pour les compositions inférieures à 35 at.% U. Ces dernières observations sont en large désaccord avec les résultats des autres auteurs.

Pells [5], Terekhov *et al.* [6] ainsi que Kleykamp & Kang [7,8] ont étudié la partie riche en palladium du diagramme Pd-U, principalement par analyses DRX d'échantillons recuits et aussi par analyses thermiques pour Terekhov *et al.* [6] et Kleykamp & Kang [7]. Pells [5] annonce l'existence de cinq intermétalliques : Pd₃U, Pd₄U, Pd₅U, Pd₁₁U₂ et Pd₁₇U₂. La présence de Pd₃U et Pd₄U est confirmée par les autres auteurs [6-8]. Terekhov *et al.* [6] confirment aussi la présence de Pd₁₇U₂ qu'ils reformulent Pd₈U. Il y a consensus sur les structures cristallines de Pd₃U et Pd₄U. Pd₃U a une structure hexagonale de prototype Ni₃Ti [6,7,9,10] et Pd₄U est une mise en ordre L1₂ d'une structure *fcc* [6,7,10] (prototype Cu₃Au). Cependant, sa stœchiométrie ne correspond pas à celle de la mise en ordre L1₂ (qui devrait être 3 pour 1). Dans le cas de Pd₄U, le sous-réseau de l'uranium accueille en substitution des atomes de palladium conduisant aux formulations Pd_{3,2}U_{0,8} ou Pd_{3+x}U_{1-x} qui mettent en avant l'hyper-stœchiométrie en palladium. Terekhov *et al.* [6] proposent une structure quadratique pour Pd₈U. L'intermétallique Pd₅U a aussi été observé par Żońnierek *et al.* [11] après un recuit à haute température. Cependant, avant le recuit l'échantillon présentait une structure *fcc* et la température du traitement thermique n'est pas indiquée par les auteurs. Enfin, l'intermétallique Pd₁₁U₂ n'a pas été observé par d'autres auteurs que Pells [5].

Le *Tableau V-1* résume les températures mesurées des réactions invariantes et monovariantes dans le système Pd-U. On peut y voir qu'un bon accord existe pour plusieurs températures de transition :

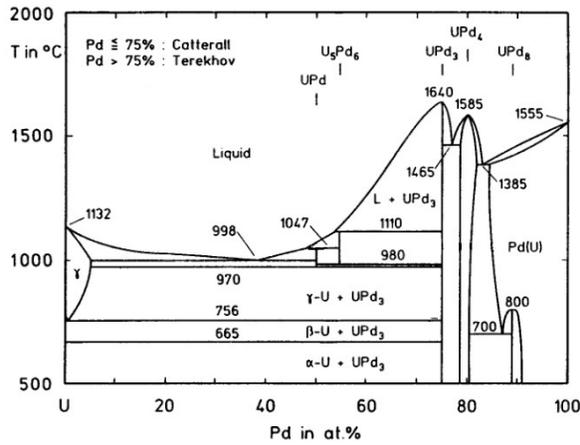
- Liquide \rightarrow γ -U + PdU (~ 1270 K) et PdU \rightarrow γ -U + Pd₃U (~ 1245 K) [4,7]
- *fcc*(Pd) \rightarrow Pd₄U + Pd₈U (~ 970 K) et Pd₈U \rightarrow *fcc*(Pd) (~ 1070 K). [5,6]

Néanmoins, ces différentes études mettent en avant plusieurs désaccords et des incertitudes sur les autres caractéristiques du diagramme de phases. La nature de la décomposition de Pd₄U ne fait pas consensus, certains auteurs proposent une décomposition péritectique [4,5], tandis que d'autres proposent une fusion congruente [6]. De même pour les températures de solidus et de liquidus entre [0 – 15] at.% U, : Catterall *et al.* [4] mesurent une température minimale de 1570 K alors que Terekhov *et al.* [6] mesurent une température de 1670 K.

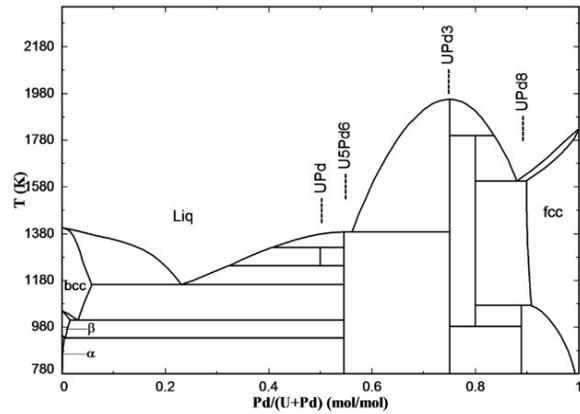
La dernière version publiée d'un diagramme empirique Pd-U a été proposé par Kleykamp & Kang [8], il est présenté dans la *Figure I-1-a*. Il reprend principalement les travaux de Catterall *et al.* [4] pour la partie riche en uranium et les travaux de Terekhov *et al.* [6] pour la partie riche en palladium. C'est pourquoi, il ne présente donc pas les intermétalliques Pd₅U et Pd₁₁U₂ et propose un intermétallique Pd₄U de fusion congruente.

TABLEAU V-1 : TRANSITIONS DE PHASE DU SYSTEME Pd-U

Transitions	Température (± 10 K)			
	Kleykamp [7]	Catterall [4]	Pells [5]	Terekhov [6]
Liquide \rightarrow γ -U + Pd(U)	1268	1271	-	-
Liquide + Pd ₆ U ₅ \rightarrow PdU	-	1320	-	-
PdU \rightarrow γ -U + Pd ₃ U	1248	1245	-	-
Liquide + Pd ₃ U \rightarrow Pd ₆ U ₅	1275	1383	-	-
Pd ₆ U ₅ \rightarrow PdU + Pd ₃ U	-	1253	-	-
Pd ₃ U \rightarrow Liquide	-	1913	-	-
Décomposition Pd ₄ U	-	1798	1793	1853
Liquide \rightarrow Pd ₄ U + Pd(U)	-	-	-	1658
Pd(U) \rightarrow Pd ₄ U + Pd ₈ U	-	-	967	973
Pd ₈ U \rightarrow Pd(U)	-	-	1073	1073



(a)



(a)

Figure V-1 : Diagramme de phases empirique adapté de Kleykamp & Kang [8] (a) et Diagramme calculé d'après Wang et Kaye [2]

Kleykamp [12] a étudié les propriétés thermodynamiques de nombreux intermétalliques contenant des platinoïdes. Il a notamment regroupé les résultats de Lorenzelli & Marcon [13], Wijbenga [14] et Burriel *et al.* [15] sur l'enthalpie libre de formation de Pd₃U ($\Delta_f G^{Pd_3U}(T)$) ainsi que les résultats de Möbius *et al.* [16] sur l'enthalpie libre de formation de Pd₄U ($\Delta_f G^{Pd_4U}(T)$). Prasad *et al.* [17,18] ont mesuré l'enthalpie libre de formation de Pd₃U [17] et Pd₄U [18] par mesure de la pression partielle en CO_(g) au-dessus d'un mélange réactionnel UO₂-C-Pd₃U-Pd₄U et UO₂-C-Pd₈₅U₁₅-Pd₄U, respectivement. Les mesures de $\Delta_f G^{Pd_3U}(T)$ et $\Delta_f G^{Pd_4U}(T)$ sont présentées en fonction de la température dans la Figure V-2. Pour Pd₃U, on peut noter qu'il n'y a pas de consensus sur la valeurs de $\Delta_f G^{Pd_3U}(T)$ entre les auteurs, bien que l'extrapolation à haute température des résultats de Burriel *et al.* [15] donne des valeurs en bon accord avec les données de Wijbenga [14]. Pour la valeur de $\Delta_f G^{Pd_4U}(T)$, les résultats semblent en bon accord puisque l'extrapolation des résultats de Prasad *et al.* [18] à plus haute température est en accord avec la valeur de Möbius *et al.* [16].

D'autres données thermodynamiques expérimentales sont disponibles, Burriel *et al.* [15] ont évalué la capacité calorifique à pression constante ($C_p(T)$) de Pd₃U entre [8 - 350] K par calorimétrie adiabatique

et entre [400 – 900] K par mesure d'incrément enthalpiques avec un calorimètre de chute. De même, Arita *et al.* [19] ont mesuré la $C_p(T)$ de Pd_3U entre [290 – 1500] K par calorimétrie modulée. L'ensemble de ces résultats est cohérent. Enfin, Jung & Kleppa [20] ont mesuré l'enthalpie standard de formation de Pd_3U par deux méthode distinctes : la calorimétrie de chute et la calorimétrie de réaction. Ils obtiennent des résultats en bon accord ($-286,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec la calorimétrie de chute contre $-294,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec la calorimétrie de réaction).

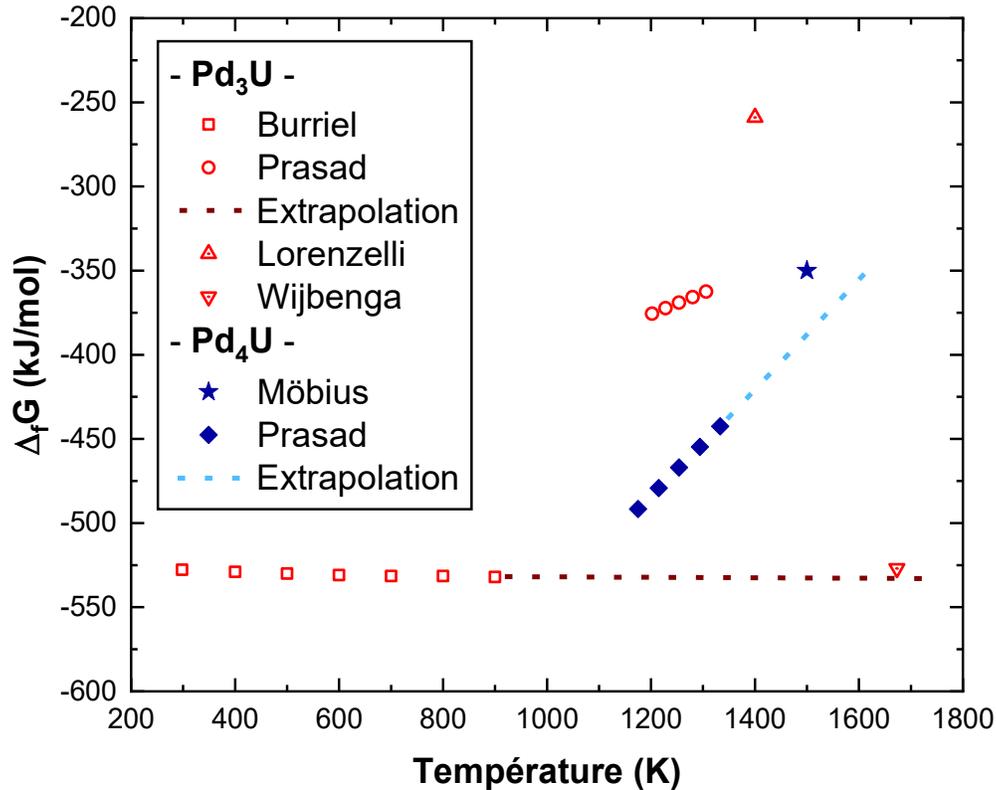


Figure V-2 : Enthalpie libre de formation des intermétalliques Pd_3U et Pd_4U .
D'après la littérature [13–18].

Concernant la modélisation CalPhaD, Wang & Kaye [2] ont récemment publié une évaluation du binaire Pd-U. La Figure V-1-b présente le diagramme de phase calculé à partir de leur modèle. Il est très différent du diagramme empirique proposé par Kleykamp & Kang [8] (Figure V-1). Premièrement, ils ont fait le choix de modéliser Pd_4U et Pd_3U comme des intermétalliques stœchiométriques. Dans leur modèle, Pd_4U se décompose par une réaction péritectique à haute température. Ensuite, Pd_6U_5 est calculé stable à basse température. Au contraire, Pd_4U apparaît instable à basse température. Enfin la réaction eutectique du côté riche en uranium est calculée avec une température approximativement 100 K inférieure aux données de Catterall *et al.*[4].

Une réévaluation du modèle Pd-U semblait importante pour deux raisons. D'une part, le modèle de Wang & Kaye [2] n'utilisent pas la référence *SGTE Pur Elements* [3], d'autre part, le diagramme de phase calculé par leur modèle est très éloigné des données expérimentales de la littérature. De plus, au vu des incohérences entre les données disponibles, il a été décidé de réaliser une nouvelle étude expérimentale du binaire Pd-U.

V.1.2. Résultats expérimentaux (Pd-U)

Une nouvelle étude expérimentale du système Pd-U a été menée, durant laquelle des analyses thermiques ont été réalisées ainsi que des analyses métallographiques et cristallographiques sur des échantillons bruts d'arc ou recuits. Les analyses thermiques ont été réalisées au LM2T. Deux méthodes ont été mises en place, d'une part des mesures d'arrêts thermiques simples et d'autre part, des analyses thermiques différentielles. Les analyses métallographiques ont été réalisées par imagerie MEB, couplée à des analyses élémentaires par EDS. De plus, quelques échantillons ont pu être analysés par microsonde.

Dans un premier temps, des recuits ont été réalisés au LM2T du CEA Saclay, la nécessité de réaliser des analyses microsonde pour établir la composition des phases a motivé la réalisation d'une deuxième campagne (synthèses, traitements thermiques, analyses) à l'UCCS de l'Université de Lille. Les détails des méthodes expérimentales sont décrits dans le chapitre dédié (*cf. Chapitre II.1*).

V.1.2.a. Analyses métallographiques (Pd-U)

Dans un premier temps, plusieurs échantillons ont été synthétisés et analysés brut d'arc, ces échantillons sont de composition : 73, 47, 35 et 20 at.% U. Les échantillons brut d'arc peuvent arborer des microstructures typiques des transitions de phases subies lors de leur refroidissement. Ils renseignent sur la nature des intermétalliques présents dans le système, le type de réaction responsable de leur formation et leur ordre d'apparition au refroidissement. Il faut toutefois garder à l'esprit que ces observations sont réalisées sur des échantillons hors équilibre. Elles constituent donc principalement des pistes d'investigation sur les phases formées au refroidissement et non des résultats absolus sur les états d'équilibre.

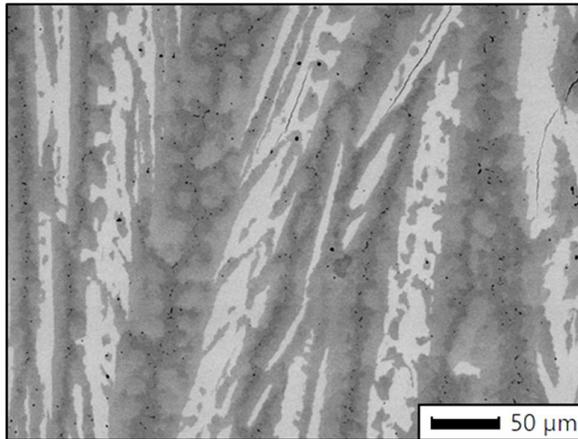
Les résultats des observations MEB et des mesures EDS sur les échantillons bruts d'arc sont présentés dans le *Tableau V-2*. Il semble que les mesures EDS ne soient pas adaptées aux alliages U-Platinoïdes, des déviations ont été observées sur les mesures de composition des alliages Pd-U de l'ordre de +2,5 at.% Pd. C'est pourquoi une colonne « Correction » a été ajoutée au *Tableau V-2*. Il n'a pas été jugé nécessaire de réaliser des mesures microsonde sur ces échantillons du fait de leur caractère hors équilibre.

L'échantillon à 20 at.% U avait pour objectif de vérifier la fusion congruente de la phase Pd₄U annoncée par Terekhov *et al.* [6] et repris dans le diagramme empirique de Kleykamp & Kang [8]. L'échantillon brut d'arc présente une microstructure triphasée caractéristique d'une réaction péritectique et non congruente. Un cliché BSE de l'échantillon à 20 at.% U est visible dans la *Figure V-3-a*. La phase la plus claire semble être la phase primaire (la première formée), sa composition corrigée est estimée à 23,8 at.% U (Pd₃U). Les phases secondaire (gris moyen) et tertiaire (noir) ont des compositions corrigées respectives de 20 at.% U et 16,6 at.% U. Il est probable que la phase noire qui semble monophasée soit un eutectique (biphasé) trop fin pour être distingué.

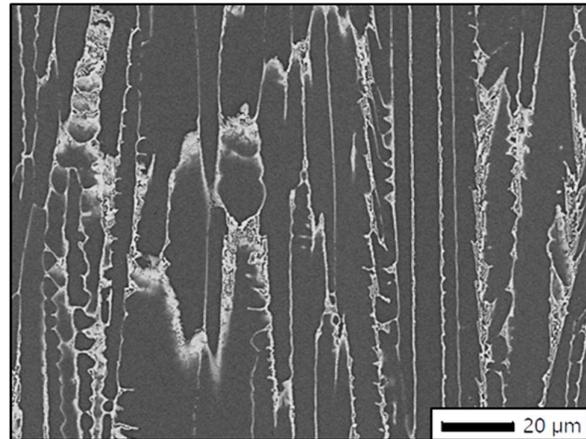
L'échantillon à 47 at.% U avait pour objectif de renseigner sur les intermétalliques PdU et Pd₆U₅ mais après synthèse, l'échantillon apparaît pratiquement monophasé avec une phase très largement majoritaire estimée à 41,5 at.% U et un résiduel hétérogène (*Figure V-3-b*) dont la composition est très enrichie en uranium. La phase majoritaire pourrait correspondre à l'intermétallique appelé Pd₆U₅ dans le diagramme de phases empirique de Kleykamp & Kang [8], mais la composition (41,5 at.% U) indiquerait plutôt un intermétallique Pd₅U₃ ou Pd₄U₃ comme il peut exister des intermétalliques Pd₅M₃ et Pd₄M₃ dans les systèmes à base de terres-rares ou de plutonium et dont les prototypes structuraux sont respectivement Pu₃Pd₅ et Pu₃Pd₄ [21].

TABLEAU V-2 : ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS Pd-U BRUTS D'ARC

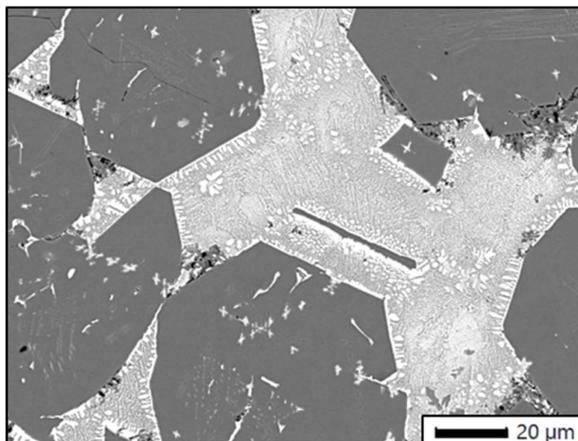
Composition Nominale	Mesures EDS (at.%)		Corrections (at.%)		Commentaires
	Pd	U	Pd	U	
20 at.% U	78,7	21,3	76,2	23,8	Primaire
	82,2	17,8	79,7	20,3	Secondaire
	85,9	14,1	83,4	16,6	Résidu
35 at.% U	77,3	22,7	74,8	25,2	Cristaux
	40-43	56-60	38-41	58-62	Eutectique
47 at.% U	61	39	58,5	41,5	Dendrites (Pd ₄ U ₃ ?)
	27,1	72,9	24,6	75,4	Hétérogène
73 at.% U	5,5	94,5	3	97	Dendrites
	44,5	55,5	42	58	Eutectique



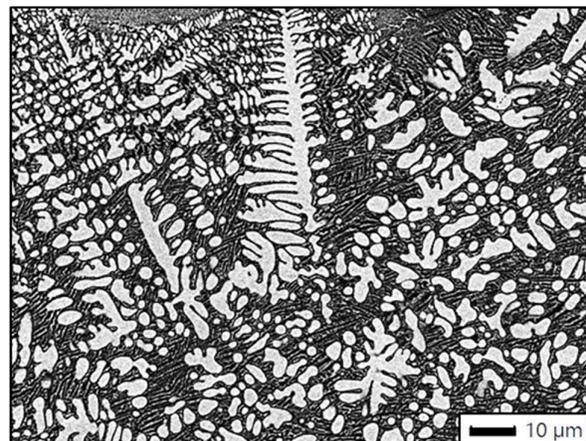
(a) Pd80U20



(b) Pd53U47



(c) Pd65U35



(d) Pd27U73

Figure V-3 : Clichés MEB-BSE d'échantillon Pd-U bruts d'arc.

Les échantillons de composition 35 at.% U et 73 at.% U présentent tous les deux des microstructures caractéristiques de la formation d'une phase pro-eutectique suivie d'une solidification eutectique (*Figure V-3-c&d*). A la composition Pd65U35, l'échantillon présente une phase primaire (*Figure V-3-c*) qui semble bien cristallisée (structure anguleuse avec des arêtes presque rectilignes) et dont la composition correspond à Pd₃U (estimé à 25,2 at.% U). Pour la composition Pd27U73 on observe des dendrites d'uranium solubilisant un peu de palladium (*Figure V-3-d*). Les deux échantillons présentent un domaine résiduel biphasé dont la composition est proche de 60 at.% U (*Tableau V-2*), ce qui correspondrait au point eutectique annoncé par Catterall *et al.* [4] à 63 at.% U.

TABLEAU V-3 : ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS PD-U RECUITS

Composition nominale & Traitement thermique	Mesures EDS (at.%)		Corrections (at.%)		Commentaires
	Pd	U	Pd	U	
11 at.% U 1023 K – 800 h	85,9	14,1	/	/	<i>fcc</i> -Pd
16 at.% U 1173 K – 150 h	86,1	13,9	/	/	<i>fcc</i> -Pd ?
18 at.% U 1473 K – 40 h	83,1	16,9	/	/	<i>fcc</i> +Pd ₄ U (DRX)
20 at.% U 1473 K – 40 h	81,6	18,4	78,1*	21,9*	Pd ₄ U (DRX)
23 at.% U 1173 K – 150h	82,5	17,5	80	20	Pd ₄ U
	77,6	22,4	75	25	Pd ₃ U
1473 K – 40 h	79,9	20,1	77	23	Pd ₄ U (DRX)
	78,3	21,7	75,1*	24,9*	Pd ₃ U (DRX)
1523 K – 40 h	81,2	18,8	79	21	Pd ₄ U
	79,4	20,6	77	23	Pd ₃ U
47 at.% U 1273 K – 10 h	-- Tout ou partie fondu--				

* Mesures microsonde

Plusieurs échantillons ont été synthétisés pour être recuits. Les premiers recuits ont été réalisés au LM2T (CEA Saclay) mais l'absence de moyens d'analyse par microsonde s'est avéré rédhibitoire pour établir les compositions précises. Les autres recuits ont été réalisés à l'UCCS pour pouvoir profiter des moyens de la plateforme analytique (MEB, EBSD, microsonde, DRX) pouvant accueillir des échantillons uranifères. Certains recuits ont donc été réalisés en double : un dans chaque laboratoire. Les résultats sont résumés dans le *Tableau V-3*.

Trois échantillons à 23 at.% U ont été recuits à 1173, 1473 et 1523 K. Ils présentent deux phases ; l'une, qui a pu être analysée en microsonde, est de teneur 24,9 at.% U, ce qui correspond à la composition de la phase Pd₃U. L'autre, qui n'a pu être analysée qu'en EDS, aurait une composition estimée entre [20 – 23] at.% U, ce qui correspondrait à la phase Pd₄U. A la température la plus basse (1173 K), les deux phases sont entremêlées (*Figure V-4-a*) alors qu'aux températures de 1473 et 1523 K, les phases se ségrègent avec l'une au centre de l'échantillon et l'autre en périphérie (*Figure V-4-b*). Ce phénomène de ségrégation soulève la question d'interactions stabilisantes entre la phase Pd₄U et l'oxygène. Ces échantillons complètent la description du domaine biphasé Pd₄U + Pd₃U, proposée dans la littérature [7,8].

L'échantillon contenant 20 at.% U recuit à 1473 K est monophasé. Les analyses microsonde indiquent une composition de 21,9 at.% U, ce qui est assez éloigné de la composition nominale. L'échantillon

18 at.% U semble lui aussi monophasé, cependant les analyses DRX (détaillées plus loin) indiquent la présence de deux phases.

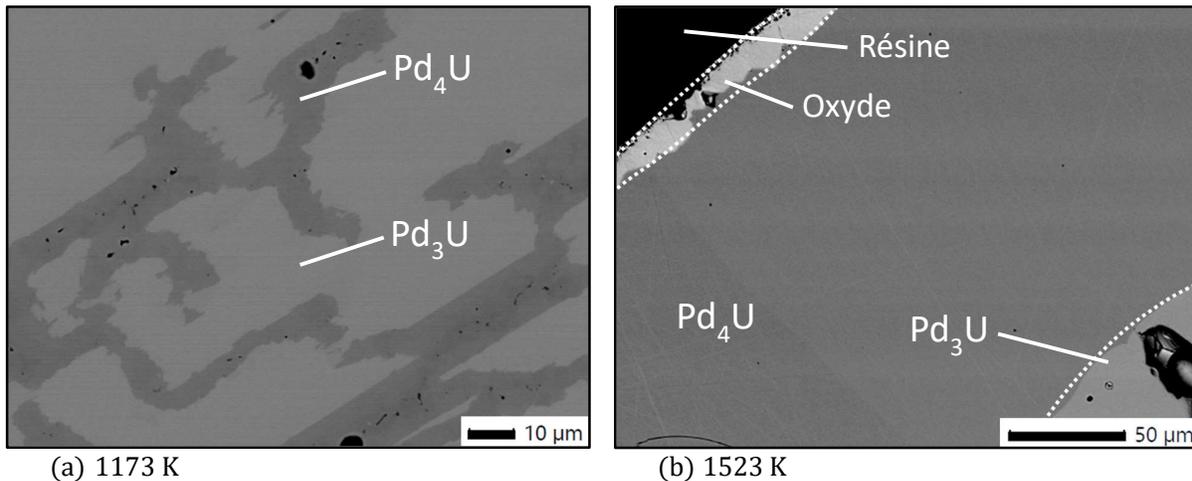


Figure V-4 : Clichés MEB-BSE d'échantillons Pd-U (23 at.% U) recuits à 1173 K (a) et 1523 K (b). Lors du recuit à haute température, la phase Pd₄U s'est ségréguée en périphérie de l'échantillons

Un échantillon Pd₅₃U₄₇ devait être recuit à 1273 K dans le but de le tremper et d'étudier le domaine biphasé Pd₆U₅ + PdU. Cependant, l'échantillon a fondu et a interagi avec le feuillard de tungstène qui le protégeait. De même, un échantillon Pd₈₉U₁₁ a été recuit à 1023 K dans le but d'analyser l'intermétallique Pd₈U, mais il n'a pas pu être broyé en raison de sa nature ductile. Il n'a donc pas été possible de réaliser les analyses DRX sur poudre.

Concernant les analyses DRX, peu d'échantillons ont pu être correctement broyés. Soit les échantillons étaient de nature métallique (ductile) et donc non broyables, soit les diffractogrammes n'étaient pas exploitables du fait de pics mal définis ou ayant des profils marqués, gaussiens ou lorentziens, conduisant à une forte versatilité entre les cycles d'affinement. Les diffractogrammes n'ayant pas pu être exploités sont tout de même présentés dans l'Annexe VII.21.

Pour le système Pd-U, quatre diffractogrammes ont pu être analysés. Les résultats sont présentés dans les Annexes VII.6 à VII.9. Le diffractogramme de l'échantillon à 20 at.% U recuit à 1473 K, a été affiné par méthode Rietveld. Il présente une phase de type AuCu₃ (L₁₂) avec des paramètres de maille en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [6,8]. L'affinement de l'occupation de la position de Wyckoff 1a du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ converge vers la valeur $\tau = 0.01808$ confirmant l'occupation conjointe de l'uranium et du palladium sur ce site. La formule cristallographique déduite de cet affinement est compatible avec le domaine d'homogénéité annoncé autour de la composition UPd₄.

L'affinement Rietveld du diffractogramme de l'échantillon Pd₇₇U₂₃ indique la présence d'une phase TiNi₃ largement majoritaire dont les paramètres de maille sont en accord avec les valeurs présentées dans la littérature [4,7]. La phase minoritaire semble être de structure L₁₂.

Le diffractogramme de l'échantillon à 18 at.% U (cf. Annexe VII.8) est compatible avec la présence d'une phase AuCu₃ (L₁₂) et une phase Pd-*fcc*. Les paramètres de maille de la phase L₁₂ sont cohérents avec les valeurs rapportées dans la littérature [6,7], en revanche pour la phase *fcc*, le paramètre de maille est plus grand que la valeur attendue [6,7]. Lors des observation MEB seule une phase avait été détectée.

Enfin, un échantillon Pd60U40 brut d'arc a été analysé pour essayer d'identifier la phase observée entre les compositions Pd₅U₃ et Pd₄U₃. L'affinement du diffractogramme par méthode Rietveld indique la présence de la phase Pd₃U (type TiNi₃) en équilibre avec une phase α-U. Les phases entre 25-50 at.% U n'ont pas pu être identifiées.

V.1.2.b. Analyses Thermiques

Deux types d'analyses ont été réalisés, d'une part des mesures d'arrêts thermiques, intéressantes pour mesurer les températures de liquidus et de solidus aux températures trop hautes pour que les thermobalances puissent opérer. D'autre part des mesures d'analyses thermiques différentielles (ATD). Elles sont plus précises et plus sensibles que les mesures d'arrêts thermiques, cela permet notamment de mesurer les transitions solide-solide.

Les résultats des mesures d'arrêts thermiques sont résumés dans le *Tableau V-4* et les thermogrammes sont présentés dans l'*Annexe VII.10*. L'échantillon à 20 at.% U présente un rebond thermique à 1790 K, suivi d'un épaulement à 1580 K. La température du rebond thermique est plus basse que la température de fusion de Pd₃U (mesurée à 1920 K par Catterall *et al.* [4]), ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une décomposition péritectique de Pd₄U. De plus, la température de l'épaulement est cohérente avec les températures de solidus mesurées par Catterall *et al.* [4] qui sont approximativement 100 K inférieures aux mesures de Terechkov *et al.* [6]. Ces résultats, couplés aux analyses des échantillons bruts d'arc, orientent vers une réaction péritectique Liquide + Pd₃U → Pd₄U proche de 1800 K et un invariant Liquide + fcc + Pd₄U proche de 1600 K.

Les échantillons à 35 ; 37,5 ; 45 ; 47,5 et 52,5 at.% U présentent tous un épaulement proche de 1400 K, ce qui pourrait indiquer la présence d'un invariant à cette température. Cependant, il faudrait plus d'informations pour pouvoir conclure sur la nature de cet invariant et des phases mises en jeu. Les analyses des échantillons 35 et 37,5 at.% U présentent aussi un épaulement qui apparaît à des températures plus hautes ; ce signal pourrait correspondre au liquidus. Les signaux relevés à 1300 K (respectivement 1330 K) pour les thermogrammes de Pd₆₅U₃₅ (respectivement Pd_{62,5}U_{37,5}) semblent correspondre au retour à la courbe de refroidissement normal (sans réaction) et peuvent donc être interprétés comme une fin de réaction. Il est cependant difficile de conclure sur la nature de cette réaction puisque cet événement n'est pas retrouvé sur les thermogrammes des échantillons à 45 et 52,5 at.% U.

TABLEAU V-4 : ARRETS THERMIQUES (PD-U)

Composition	Arrêt Thermique (K ± 50 K)
20 at.% U	1790
	1580
35 at.% U	1580
	1400
	1300
37,5 at.% U	1500
	1380
	1330
45 at.% U	1390
52,5 at.% U	1380

Peu de mesures d'analyse thermique différentielle ont été menées à cause de défaillances techniques sur la thermobalance METTLER pouvant accueillir des échantillons uranifères. Les échantillons analysés avaient pour compositions 12, 19, 30, 35 et 47 at.% U. Les résultats sont résumés dans le *Tableau V-5*. Les échantillons contenant 30 at.% U ou plus présentaient deux transitions à « basse température », l'une à ~935 K et l'autre à ~1025 K. Ces transitions sont cohérentes avec les résultats de Catterall *et al.* [4] et Kleykamp & Kang [7] attribuées aux changements de structure allotropique de l'uranium. Cependant, pour l'échantillon à 35 at.% U ces transitions étaient peu énergétiques et elles n'ont été observées que lors de la première rampe de chauffage. Ce résultat corroborerait l'hypothèse d'un intermétallique de composition proche de Pd₄U₃ mais n'explique pas pourquoi les transitions allotropiques de l'uranium ont été observées sur l'échantillon à 30 at.% U. Toujours concernant les échantillons riches en uranium, les transitions observées entre 1200 et 1600 K sont plus compliquées à interpréter. D'une part ces signaux sont superposés, d'autre part, les températures mesurées semblent incohérentes entre elles et sont en désaccord avec les résultats de la littérature [4,7].

Pour l'échantillon à 12 at.% U deux signaux sont observés à haute température. Le signal à 1590 K est très intense, alors que le signal à 1750 K est très faible. Le premier semble correspondre au solidus (ou un invariant) alors que le second semble correspondre à l'invariant Liquide-Pd₄U-Pd₃U et serait plutôt dû à des résidus ce qui expliquerait sa faible intensité. Aux plus basses températures, un signal peu énergétique s'étend de 950 K à 1050 K. Ces températures sont en bon accord avec les résultats de Terekhov *et al.* [6] sur l'eutectoïde *fcc* → Pd₈U + Pd₄U à 980 K et la décomposition de Pd₈U en *fcc* à 1070 K.

Enfin, l'échantillon à 19 at.% U présente un signal fin très intense à 1750 K qui semble correspondre à la décomposition de la phase Pd₄U. À plus basse température, on observe un autre signal mal défini. Il pourrait correspondre à un invariant Liquide + *fcc* + Pd₄U.

TABLEAU V-5 : ANALYSES THERMIQUES DIFFERENTIELLES (PD-U)

Composition	Température (K ± 20 K)	Composition	Température (K ± 20 K)
12 at. % U	1050	35 at. % U	935
	1590		1030
	1750		1250
19 at. % U	1630		1560
	1750		
30 at. % U		47 at. % U	940
	930		1025
	1025		1250
	1235		1310
	1255		1385
	1270		
	1310		

V.1.2.c. Discussion des nouveaux résultats Pd-U

Les nouveaux résultats expérimentaux sont résumés et comparés aux données de la littérature dans la *Figure V-5*, la description utilisée pour calculer le diagramme de phases est issue de la TAF-ID. Du côté riche en palladium (0 – 25 at.% U), l'existence et la structure de Pd₄U ont été confirmés une nouvelle fois par les observations MEB et les analyses DRX de l'échantillon Pd80U20 recuit à 1473 K. Sa structure a été

confirmée comme étant la mise en ordre L1₂. De plus, les résultats semblent indiquer une décomposition péritectique de Pd₄U, en effet, l'échantillon Pd80U20 analysé brut d'arc présente une microstructure caractéristique d'un péritectique avec trois phases à l'équilibre. L'invariant Liquide + *fcc* + Pd₄U est observé à 1590 K, ce qui est en accord avec les résultats de Catterall *et al.* [4], mais en désaccord avec ceux de Terekhov *et al.* [6]. La nature de cet invariant est inconnue, mais l'hypothèse d'un eutectique est favorisée par deux observations, d'une part la transition de phase à 1710 K dans l'échantillon Pd88U12 pourrait correspondre au liquidus Liquide + *fcc*, d'autre part l'intermétallique entre Pd₈U et Pd₄U observé par Pells [5] pourrait correspondre à une microstructure eutectique très fine qui aurait été confondue avec un intermétallique.

Entre 25–40 at.% U, les intermétalliques Pd₆U₅ et PdU n'ont pas été observés. Les observations d'échantillons bruts d'arc indiquent la présence d'un intermétallique dont la composition pourrait correspondre à une phase M₅U₃ (37,5 at.% U) ou U₃M₄ (42,9 at.% U) comme rencontré dans de nombreux systèmes binaires associant un actinide et un métal noble. Les analyses thermiques sont globalement en désaccord avec les résultats de la littérature. Cependant, il en ressort un possible invariant à 1390 K qui pourrait correspondre à l'invariant Liq + Pd₃U → Pd₄U₃.

L'étude expérimentale du système Pd-U apporte de nouvelles informations mais elle n'a pas permis de lever les doutes concernant la topologie de certaines régions du diagramme de phases Pd-U. Il faudrait réaliser une étude plus fine sur les températures de solidus et de liquidus à l'aide d'analyses thermiques. Entre 25–50 at.% U, il faudrait aussi réaliser des recuits à différentes températures et avec des fours de trempe assurant un refroidissement suffisamment rapide pour conserver les phases haute température lors de la trempe.

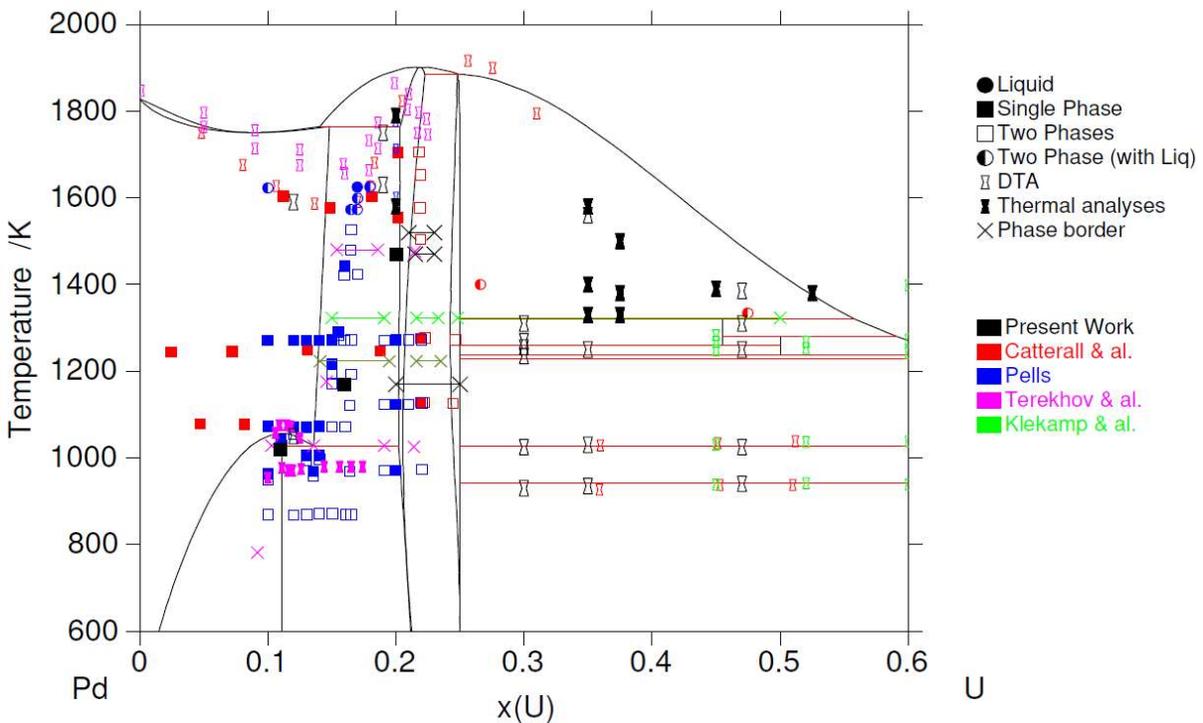


Figure V-5 : Diagramme de phases Pd-U (0–60 at.% U) calculé à partir de la TAF-ID V15 [1]
Comparé aux données de la littérature [4–8] et aux nouveaux résultats expérimentaux (symboles noirs)

V.2. Binaire Rh-U

V.2.1. Revue critique de la littérature (Rh-U)

Il y a très peu d'études disponibles sur le diagramme de phases Rh-U. De plus, les copies de plusieurs publications anciennes n'ont pas pu être obtenues. Park [22] a publié la dernière version empirique d'un diagramme de phase disponible, elle est présentée *Figure V-6*. Son évaluation critique s'est principalement basée sur trois sortes d'analyses thermiques : la dilatométrie (observation des changements de phase à basse température), les analyses thermiques simples (observation des accidents thermiques qui apparaissent sur les courbes de chauffage ou de refroidissement lors d'une réaction), et la détermination du point de fusion avec un four à filament (un filament est usiné à partir de l'alliage à étudier, il est chauffé par effet joule jusqu'à fondre, le suivi de température est réalisé par pyrométrie). Park [22] a aussi réalisé des analyses microstructurales et DRX sur des échantillons recuits. Il observe les 4 phases terminales : α -U, β -U et γ -U du côté riche en uranium et *fcc*-Rh du côté riche en rhodium. La solubilité du rhodium dans les différents allotropes de l'uranium a été déterminée par analyse thermique et la solubilité maximale de l'uranium dans la phase *fcc* a été estimée entre 2 et 5 at.% U sur des échantillons chauffés pendant 20min à 1873 K (domaine supposé biphasé Liquide + *fcc*-Rh). De plus, il observe quatre intermétalliques : Rh_3U_4 , Rh_4U_3 , Rh_5U_3 et Rh_3U , tous ont une décomposition péritectique à l'exception de Rh_3U dont la fusion est congruente. Park [22] n'observe pas la phase RhU_2 qui a été observée par Berndt & Dwight [23] dans leur étude sur la stabilité des phases MU_2 , et considère la transition observée comme une transition allotropique de Rh_3U_4 .

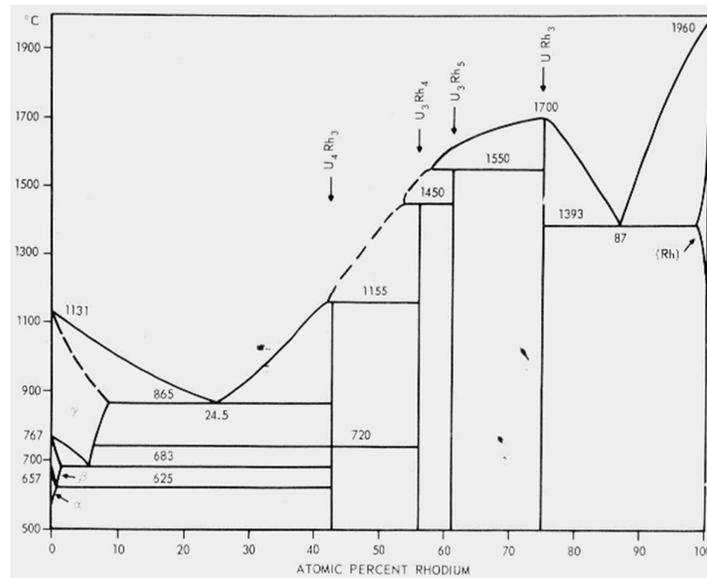
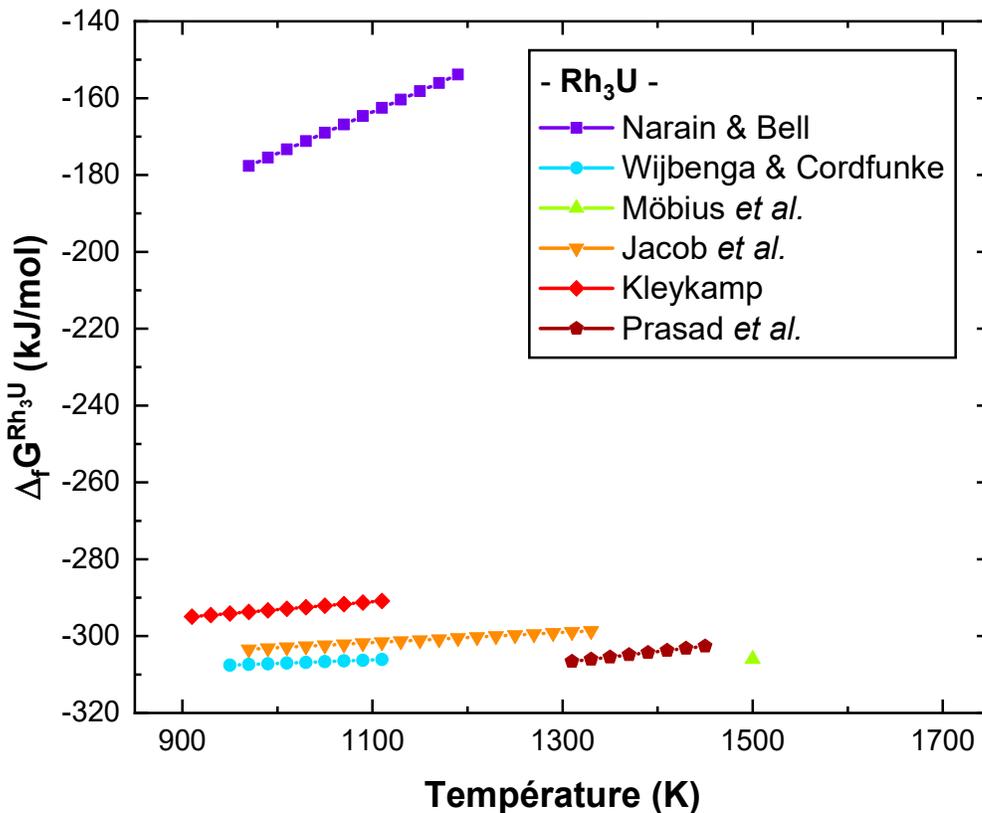


Figure V-6 : Diagramme de phases empirique Rh-U d'après Park [22].

Naraine & Bell [24] ont réalisé une étude thermodynamique du système Rh-U par mesures de force électromotrice. Avant de réaliser leurs mesures, ils ont vérifié quels étaient les intermétalliques stables dans le binaire. Ils ont observé RhU_2 , RhU , Rh_4U_3 , Rh_5U_3 et Rh_3U . Cette étude pointe le doute sur l'existence de l'intermétallique Rh_3U_4 avec deux formes allotropiques ou de celle de deux intermétalliques RhU_2 et RhU . Il est difficile aujourd'hui de faire un choix entre les deux options présentées au vu du faible nombre d'informations disponibles. Il y a aussi peu de données sur les structures cristallines des intermétalliques.

Berndt & Dwight [23] proposent une structure monoclinique pour la phase RhU_2 . La structure de Rh_3U fait consensus, c'est une mise en ordre $L1_2$ issue de la structure *fcc* (prototype AuCu_3) [10,22,25,26]. De nombreux auteurs ont étudié les propriétés thermodynamiques du composé Rh_3U . En revanche, peu de données sont disponibles pour les autres intermétalliques. Naraine & Bell [24] ont réalisé cinq piles galvaniques, pour calculer l'enthalpie libre de formation des intermétalliques Rh_3U , Rh_5U_3 , Rh_4U_3 , RhU et RhU_2 à partir de la mesure de force électromotrice des piles. Le principal inconvénient de leur méthode est que le calcul de l'enthalpie libre de formation de RhU_2 dépend de la valeur obtenue pour RhU , qui dépend de celle obtenue pour Rh_4U_3 et ainsi de suite, jusqu'à Rh_3U dont le calcul a été référencé au rhodium pur. Par conséquent, si une seule de ces mesures est erronée, tous les calculs qui suivent seront impactés. L'enthalpie libre de formation de Rh_3U a également été mesurée par de nombreux autres auteurs [14,16,27–29], tous ont utilisé des mesures de force électromotrice, à l'exception de Prasad *et al.* [29] qui ont réalisé des mesures de pression partielle de $\text{CO}_{(g)}$ au-dessus d'un mélange réactionnel ($\text{UO}_2\text{-C-Rh-Rh}_3\text{U}$). Leurs résultats sont comparés dans la *Figure V-7*. Les résultats de Wijbenga & Cordfunke [30], Möbius *et al.* [16], Jacob & Chandrasekharaiah [27] et Prasad *et al.* [29] sont en bon accord. Les résultats de Kleykamp [28] semblent surévaluer légèrement la valeur de $\Delta_f G^{\text{Rh}_3\text{U}}(T)$. Au contraire, l'enthalpie libre de formation de Rh_3U calculée par Naraine & Bell [24] est en large désaccord avec les résultats des autres auteurs. Comme précisé précédemment, un résultat erroné pour Rh_3U impactera les calculs de tous les autres intermétalliques.



*Figure V-7 : Enthalpie libre de formation de l'intermétallique Rh_3U
D'après les données de la littérature [16,24,27–30]*

Enfin, Cordfunke & Wijbenga [26] ainsi que Rai *et al.* [31] ont mesuré la capacité calorifique ($C_p(T)$) de Rh_3U , entre [5 – 850] K et [473 – 1273] K. Entre [5 – 350] K. Les valeurs ont été calculées à partir de la mesure de l'incrément enthalpique par calorimétrie de chute, sauf entre [5 – 350] K où Cordfunke & Wijbenga [26] ont réalisé des mesures par calorimétrie adiabatique. Sur la gamme de température [473 – 850] K commune aux deux études, les résultats sont en bon accord.

Concernant les précédentes évaluations thermodynamiques du système Rh-U. Wang [32] a développé deux modèles pour le binaire. L'un basé sur les observations de Park [22] avec quatre intermétalliques dont Rh_3U_4 et l'autre avec cinq intermétalliques (sans Rh_3U_4 , avec RhU_2 et RhU). Le modèle à cinq intermétalliques est en désaccord avec les analyses thermiques de Park [22]. Ce dernier observe les transitions allotropiques de l'uranium entre la composition de RhU_2 et celle de RhU , ce qui indiquerait que RhU_2 ne peut pas être stable au-delà de 900 K. Wang [32] a finalement conservé le modèle Rh-U à quatre intermétalliques pour la modélisation des systèmes ternaires U-platinoïdes.

Comme pour le modèle Pd-U, une réévaluation du modèle Rh-U avec les références *SGTE Pur Elements* [3] est nécessaire pour rendre compatible le modèle avec les bases de données multiéléments comme la TAF-ID [1]. De plus, il y a un large manque de données expérimentales pour le binaire Rh-U, autant pour le diagramme de phases que pour les données thermodynamiques : Liquidus mal connu, nature et structure cristalline des intermétalliques mal définies, presque aucune donnée thermodynamique à part pour Rh_3U . Ce manque de données a motivé une nouvelle investigation expérimentale de ce système binaire.

V.2.2. Résultats expérimentaux (Rh-U)

Une nouvelle étude expérimentale du système Rh-U a été menée, durant laquelle des mesures d'arrêts thermiques ont été réalisées ainsi que des analyses métallographiques et cristallographiques sur des échantillons bruts d'arc et recuits. Les analyses thermiques ont été réalisées au laboratoire LM2T du CEA Saclay avec le montage expérimental présenté dans le *Chapitre II.1.3.a* et les échantillons ont été analysés par MEB-EDS après les analyses thermiques. Les analyses métallographiques des échantillons recuits ont été effectuées à l'UCCS par imagerie MEB couplée à des analyses EDS dans un premier temps, puis des analyses complémentaires par microsonde ont pu être réalisées sur certains échantillons.

V.2.2.a. Mesures d'arrêts thermiques (Rh-U)

Quatre échantillons ont été synthétisés et analysés par mesures d'arrêts thermiques, de composition 37, 30, 25 et 20 at.% U. Le but de ces analyses était de vérifier et de compléter les données de liquidus de Park [22]. Les résultats sont résumés dans le *Tableau V-6* et les thermogrammes sont présentés dans l'*Annexe VII.11*.

L'échantillon Rh_5U_3 présente deux rebonds thermiques. Le premier proche de 1660 K est bien défini, mais il ne forme pas de plateau isotherme comme on pourrait s'y attendre dans le cas d'une réaction invariante, ce qui pourrait laisser penser que les arrêts thermiques du liquidus et de l'invariant sont confondus. Le second rebond est plus faible en intensité et est très court dans le temps. Il se pourrait que ce signal soit dû à une phase résiduelle de la réaction péritectique. Le rebond se produit à 1430 K, ce qui correspond à la température de l'invariant : $Liquide + Rh_4U_3 \rightarrow Rh_3U_4$ d'après Park [22]. Cependant, comme présenté ultérieurement, le résiduel présent dans l'échantillon a été analysé avec une composition enrichie en rhodium et non en uranium. Ce rebond présente une reproductibilité surprenante. De plus, aucun signal n'est observé qui pourrait correspondre à la formation de l'intermétallique Rh_4U_3 comme prédit par le diagramme de phases empirique de Park [22].

TABLEAU V-6 : ARRÊTS THERMIQUES (RH-U)

Composition	Arrêt Thermique (K \pm 50 K)
37 at.% U	1430
	1660
30 at.% U	1640
	1850
25 at.% U	1980
20 at.% U	1720
	1880

L'échantillon à 30 at.% U présentait un net épaulement à 1850 K et une recalescence à 1640 K. Le premier signal est attribué au liquidus car il est précédé d'oscillations que l'on retrouve sur les échantillons liquides (pulsations de la bille de métal fondu issues des mouvements de convection). Le second signal est donc attribué au péritectique Liquide + Rh₃U \rightarrow Rh₅U₃ car la température mesurée est en accord avec celle de l'échantillon Rh₅U₃.

L'échantillon à 25 at.% U ne présente qu'un seul rebond thermique. Ce dernier a une forme asymétrique, il débute comme un plateau isotherme puis un rebond apparait. La transition observée a été considérée comme la fusion congruente de Rh₃U.

Enfin, l'échantillon à 20 at.% U présentait un rebond suivi d'un plateau à 1720 K. Le plateau semble correspondre à l'eutectique Liquide \rightarrow Rh + Rh₃U et donc le premier rebond correspondrait au liquidus. Ce qui est cohérent avec les mesures de Park [22].

V.2.2.b. Analyses métallographiques (Rh-U)

Dans un premier temps, les échantillons ayant servi pour les mesures d'arrêts thermiques ont été analysés en MEB-EDS. Ces échantillons sont bruts d'arc puisque les cycles de chauffage-refroidissement des arrêts thermiques ont été réalisés à l'aide du four à arc (*cf. Chapitre II.1.3.a*). Les résultats des analyses sont résumés dans le *Tableau V-7*. L'échantillon à 25 at.% U est monophasé et celui à 20 at.% U a une structure eutectique avec les phases Rh₃U et *fcc*-Rh (solubilisant jusqu'à 11 at.% d'uranium) clairement identifiables (*Figure V-8-a*). L'échantillon à 30 at.% U est triphasé (*Figure V-8-b*) avec majoritairement une phase mesurée à 33,4 at.% U, des dendrites de composition 74,0 at.% U et une phase minoritaire à 38,7 at.% U. Cette microstructure ressemble à une microstructure péritectique avec une phase primaire Rh₃U, une phase secondaire Rh₂U et une phase résiduelle Rh₅U₃. La phase Rh₂U n'est pas annoncée dans la littérature. Enfin, l'échantillon à 37 at.% U est constitué de deux phases : une majoritaire mesurée à 38,9 at.% U et une phase très minoritaire à 33,7 at.% U. Les observations réalisées sur les deux derniers échantillons sont en contradiction avec la littérature et soulèvent la question de la stabilité de l'intermétallique Rh₅U₃ et de l'existence d'un intermétallique Rh₂U.

Pour compléter les analyses des échantillons bruts d'arc, des recuits ont été réalisés sur des échantillons Rh-U contenant 11, 20, 30, 40, 50 et 60 at.% U. Les températures et durées des recuits sont résumées dans le *Tableau V-8* ainsi que les résultats des analyses chimiques. L'échantillon Rh50U50 a été recuit par erreur à trop haute température (1523 K). Il a fondu et n'a pas pu être analysé car il a interagi avec les éléments du creuset. Les échantillons à 11 et 20 at.% U recuits à 1523 K contiennent la phase *fcc*-Rh solubilisant 6,9 at.% U ainsi que la phase Rh₃U légèrement hyper-stœchiométrique en rhodium. Ces

observations sont cohérentes avec les données de la littérature mais apportent tout de même des précisions sur la solubilité de l'uranium dans la phase *fcc* car aucune donnée n'était actuellement disponible.

TABLEAU V-7 : ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS RH-U BRUTS D'ARC

Composition Nominale	Mesures EDS (at.%)		Commentaires
	Rh	U	
20 at.% U	89,0	11,0	<i>fcc</i> -Rh
	74,1	25,9	Rh ₃ U
30 at.% U	74	26	Rh ₃ U
	66,6	33,4	Rh ₂ U
	61,3	38,7	Rh ₅ U ₃
37,5 at.% U	66,3	33,7	Rh ₂ U
	61,1	38,9	Rh ₅ U ₃

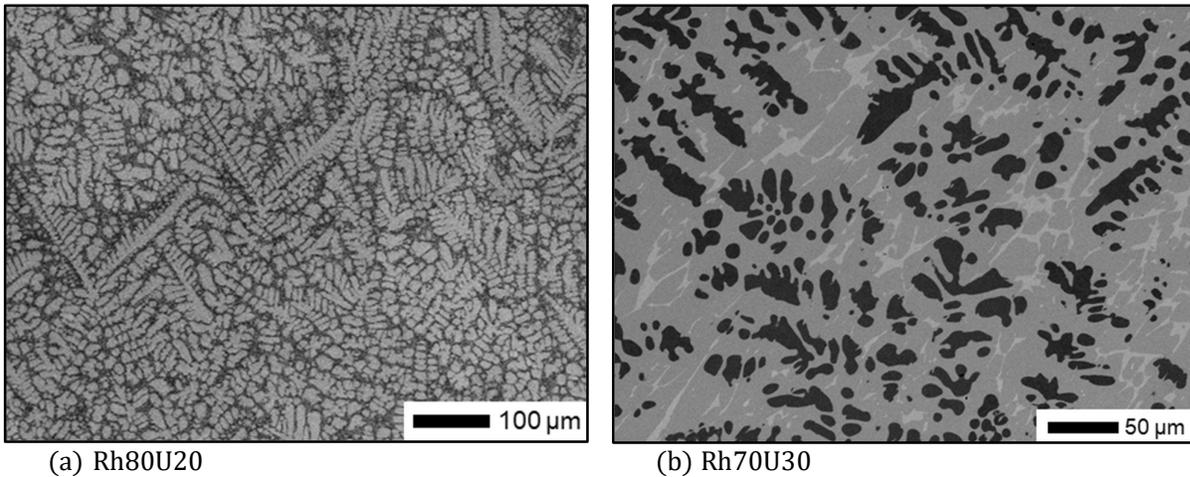


Figure V-8 : Clichés MEB-BSE d'échantillons Rh-U bruts d'arc

Les échantillons à 30 et 40 at.% U englobent les compositions des intermétalliques Rh₂U et Rh₅U₃. Après recuit, l'échantillon Rh70U30 est biphasé. Il est constitué de la phase Rh₃U ainsi que d'une phase contenant 31,9 at.% U qui pourrait correspondre à un intermétallique Rh₂U, comme observé sur les échantillons bruts d'arc. Rh₆₀U₄₀ est lui aussi biphasé, avec des phases de compositions 37,5 et 42,5 at.% U, ce qui correspondrait aux intermétalliques Rh₅U₃, respectivement Rh₄U₃.

Enfin, l'échantillon à 60 at.% U recuit à 1053 K présente trois phases dont les mesures de composition varient beaucoup entre les mesures EDS et microsonde. Les mesures microsonde indiquent la présence des intermétalliques RhU₂ et RhU. La troisième solution semble être la solution terminale en uranium. Le fait que l'échantillon soit encore triphasé montre qu'il n'a pas eu le temps de totalement s'équilibrer pendant le refroidissement.

TABLEAU V-8 : ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS RH-U RECUITS

Composition nominale & Traitement Thermique	Mesures EDS (at.%)		Microsonde (at.%)		Commentaires
	Rh	U	Rh	U	
11 at.% U 1523 K - 20 h	97,5	2,5	93,1	6,9	<i>Fcc</i> -Rh
	74,2	25,8	76,7	23,3	Rh ₃ U
20 at.% U 1523 K - 20 h	97,5	2,5	93,1	6,9	<i>Fcc</i> -Rh
	74,2	25,8	76,7	23,3	Rh ₃ U (DRX)
30 at.% U 1523 K - 20 h	72,5	27,5	75,4	24,6	Rh ₃ U (DRX)
	65	35	68,1	31,9	Rh ₂ U ?
40 at.% U 1523 K - 20 h	59,2	40,8	62,5	37,5	Rh ₅ U ₃
	54	46	57,5	42,5	Rh ₄ U ₃
50 at.% U 1523 K - 20 h	/	/	/	/	Fondu
60 at.% U 1053 K - 800 h	1	99	/	/	
	40,0	60,0	50,6	49,4	RhU
	24,9	75,1	34,0	66,0	RhU ₂

Concernant les analyses DRX des échantillons du système Rh-U, plusieurs n'ont pas pu être correctement broyés. Les diffractogrammes inexploités sont présentés dans l'*Annexe VII.21*.

Deux diffractogrammes ont pu être affinés par méthode Rietveld pour des échantillons de composition Rh₈₀U₂₀ et Rh₇₀U₃₀ bruts d'arc, les résultats sont présentés dans les *Annexes VII.12 & VII.13*. Ces deux échantillons contiennent une phase de type AuCu₃ (L1₂) dont les paramètres de maille affinés sont en bon accord avec les résultats de Dwight & Downey [25]. L'échantillon à 20 at.% U présente aussi une phase Rh-*fcc*, tandis que l'échantillon à 30 at.% U présente une seconde phase non-identifiée.

Un échantillon Rh₂U a été recuit à 1323 K et analysé en DRX. Le diffractogramme (*cf Annexe VII.14*) n'a pas permis de déterminer la structure du composé Rh₂U. Cependant, il est possible de dire que sa structure cristalline n'est pas compatible avec une phase de Laves C14 (type MgZn₂), structure-type pourtant annoncée par Kleykamp & Kang [7] pour un échantillon (Pd,Rh)₂U du ternaire Pd-Rh-U.

V.2.2.c. Discussions des nouveaux résultats Rh-U

Les intermétalliques observés lors de la nouvelle étude expérimentale sont Rh₃U, Rh₂U, Rh₅U₃, Rh₄U₃, URh et RhU₂. Ce sont donc les intermétalliques recommandés pour de futures modélisations, cependant, il serait intéressant d'approfondir les études sur la nature des intermétalliques Rh-U.

Du côté riche en rhodium, Rh₂U n'avait pas encore été observé dans le binaire Rh-U. Le diffractogramme mesurée est incompatible avec l'intermétallique ternaire M₂U observé dans le système Pd-Rh-U [7] de structure cristalline C14 (phase de Laves). Kleykamp & Kang [7] ont observé un domaine triphasé M₂U + Rh₃U + Rh₅U₃ ce qui indiquerait que la phase M₂U n'est pas la même que la phase Rh₂U observée dans la présente étude.

Du côté riche en uranium, deux possibilités sont proposées dans la littérature : Park [22] propose un seul intermétallique Rh₃U₄ avec deux formes allotropiques et Naraine & Bell [24] propose deux intermétalliques RhU₂ et RhU. Dans l'étude présente, on observe deux intermétalliques RhU₂ et RhU mais les échantillons n'étaient pas complètement équilibrés.

V.3. Binaire Ru-U

V.3.1. Revue critique de la littérature (Ru-U)

Le diagramme de phase Ru-U a principalement été déterminé à partir de deux études. Tout d'abord, Park [33] a étudié la partie [30 – 100] at.% U par deux méthodes d'analyses thermiques différentes : l'analyse thermique simple (observation des accidents thermiques qui apparaissent sur les courbes de chauffage ou de refroidissement lors d'une réaction), et la détermination du point de fusion avec un four à filament (un filament est usiné à partir de l'alliage à étudier, il est chauffé par effet joule jusqu'à fondre, le suivi de température est réalisé par pyrométrie). Par la suite, Mason & El-Genk [34] ont étudié la partie riche en ruthénium par arrêts thermiques et ont confirmé certains de leurs résultats avec d'autres méthodes d'analyses thermiques. Dans ces deux études, des analyses microstructurales ont aussi été réalisées. Il en résulte cinq intermétalliques stables qui sont RuU₂, RuU, Ru₄U₃, Ru₅U₃ et Ru₃U. La composition de l'intermétallique appelé RuU est annoncée à 53 at.% U. Seuls Ru₃U et RuU₂ ont une structure cristallographique connue. Comme Rh₃U, Ru₃U est du type Cu₃Au [10,26,33], mise en ordre L1₂ de la structure *fcc*. D'après Berndt & Dwight [23], RuU₂ a une structure monoclinique originale qu'il partage avec d'autres intermétalliques MU₂ (M = Tc, Rh, Re, Os, Ir).

Les résultats d'analyses thermiques de Park [33] sont auto-cohérents et en bon accord avec les résultats de Mason & El-Genk [34] sur la gamme de composition [25 – 40] at.% U analysée par les deux groupes de recherche. La partie riche en uranium semble donc raisonnablement bien définie en dépit du faible nombre de données disponibles. En revanche, pour la partie riche en ruthénium, certaines données de solidus et de liquidus de Mason & El-Genk [34] ne sont pas cohérentes entre elles. Par conséquent, un doute persiste sur les températures de liquidus dans cette région. Abou-Zahra & Hammad [35] ont aussi réalisé quelques analyses de dilatométrie à basse température et sur des échantillons à très faible teneur en ruthénium. Ils ont ainsi affiné la description des transitions de phase entre les différentes formes allotropiques de l'uranium.

Comme pour les systèmes Pd-U et Rh-U, les études thermodynamiques disponibles se concentrent sur les propriétés de Ru₃U. Quatre groupes ont calculé l'enthalpie libre de formation de Ru₃U ($\Delta_f G^{Ru_3U}(T)$) par mesure de force électromotrice [30,36–38]. Leurs résultats sont présentés et comparés dans la *Figure V-9*, accompagnés des résultats de Prasad *et al.* [39] qui ont calculé $\Delta_f G^{Ru_3U}(T)$ en utilisant une méthode basée sur la mesure de pression partielle de CO_(g) ou de N_{2(g)} au-dessus d'un mélange réactionnel. On peut voir que les résultats de Prasad *et al.* [39] sont cohérents entre eux, et en bon accord avec les résultats de Wijbenga & Cordfunke [30] ainsi que ceux de Kleykamp [38]. En revanche, Les résultats de Holleck & Kleykamp [36] et ceux de Edwards *et al.* [37] sont en désaccord complet avec les autres, les premiers étant bien inférieurs et les second bien supérieurs. Cordfunke & Wijbenga [26] ont mesuré la capacité calorifique ($C_p(T)$) de Ru₃U par calorimétrie adiabatique entre [5 – 350] K et par mesure d'incrément enthalpique dans un calorimètre de chute entre [400 – 850] K. Enfin, Kleykamp [38] a aussi calculé l'enthalpie de formation de Ru₅U₃ avec la même méthode que pour Ru₃U.

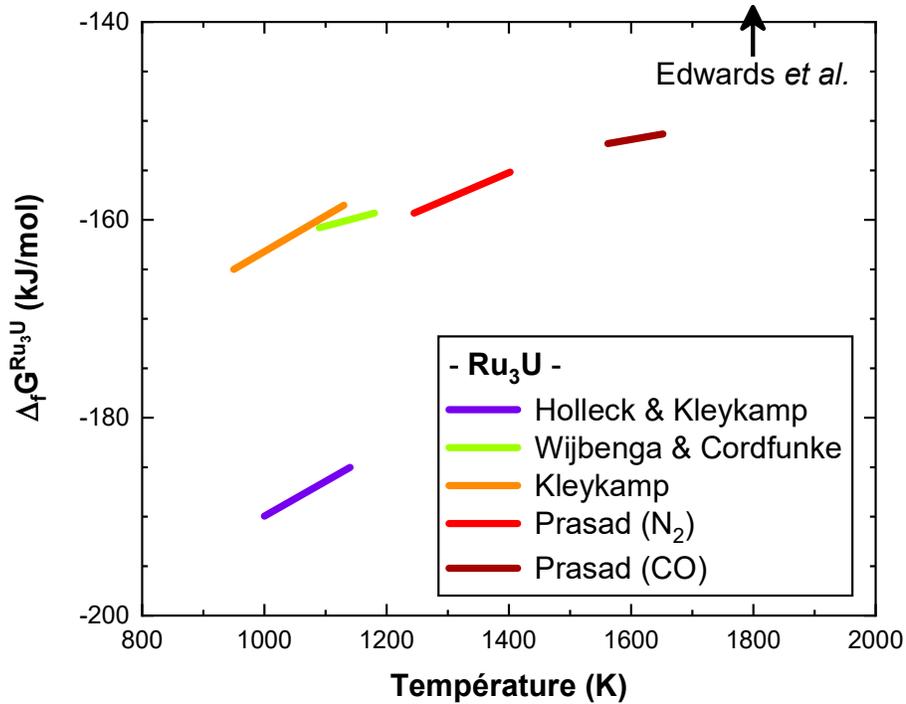


Figure V-9 : Enthalpie libre de formation de l'intermétalliques Ru₃U
D'après les données de la littérature [26,28,36,39]

Un modèle CalPhaD Ru-U utilisant comme références la base de donnée *SGTE Pur Elements* [3] a déjà été publié par Berche *et al.* [40] (présenté en *Figure V-10*) Il a été accepté par Wang [32] qui a dû l'adapter à son modèle. Il y a ajouté une légère solubilité d'uranium dans la phase *hcp-Ru*, mais sans qu'aucune donnée expérimentale ne soit disponible à ce sujet. Bien que la quantité de données disponibles pour décrire le système Ru-U soit limitée, le modèle de Berche *et al.* [40] semble satisfaisant pour servir dans la modélisation du système Pd-Rh-Ru-U. Il faudrait, toutefois apporter des données de solubilité de l'uranium dans la phase *hcp-Ru* pour pouvoir éventuellement ajouter un domaine de solubilité à la phase *hcp* et éviter un choix arbitraire.

De nouvelles études expérimentales du système Ru-U seraient donc intéressantes pour confirmer les données de Park [33], les compléter et aussi pour apporter de nouvelles informations sur les structures cristallines des intermétalliques RuU, Ru₄U₃, Ru₅U₃.

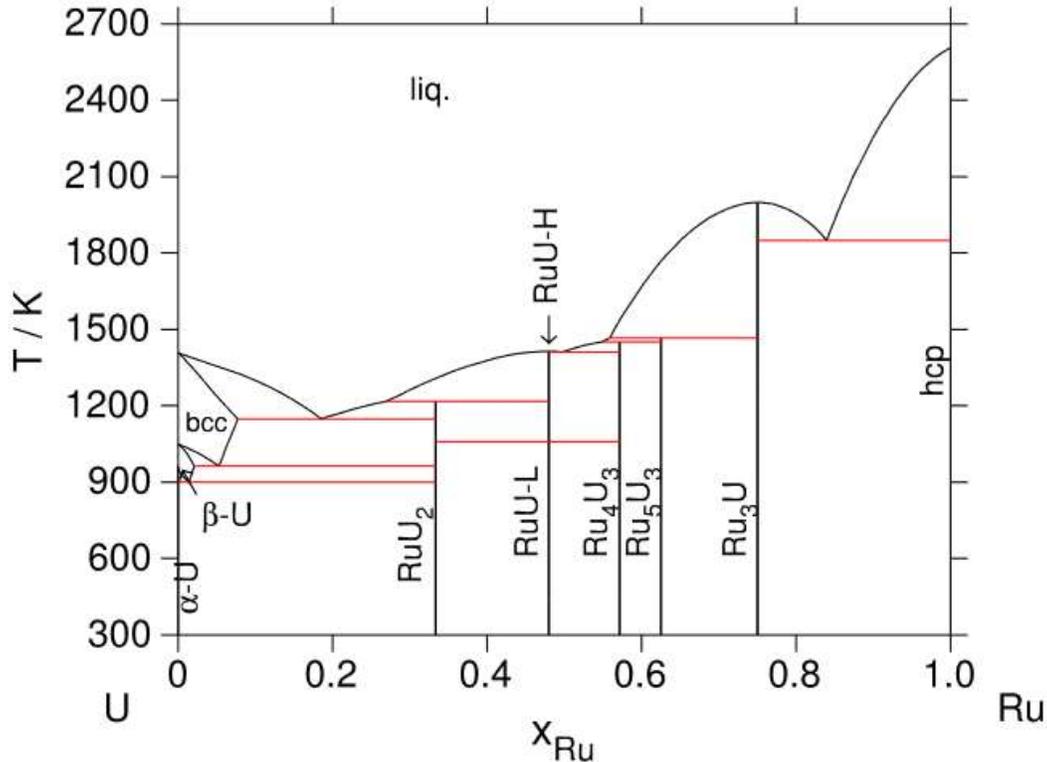


Figure V-10 : Diagramme de phases Ru-U tiré des travaux des Berche *et al.* [40]

V.3.2. Résultats expérimentaux (Ru-U)

Une nouvelle étude expérimentale du système Ru-U a été menée dans l'objectif de compléter et améliorer le modèle de Berche *et al.* [40]. Des recuits ont été réalisés sur plusieurs échantillons entre [10 – 60] at.% U pour vérifier la nature des intermétalliques présents dans le système Ru-U, caractériser leur structure cristallographique si possible et mesurer la solubilité de l'uranium dans la phase *hcp*.

V.3.2.a. Analyses métallographiques (Ru-U)

Six échantillons Ru-U ont été recuits puis analysés par imagerie MEB et analyses chimique EDS. Certains ont aussi pu être analysés en microsonde. Les résultats détaillés des recuits et des analyses chimiques sont présentés dans le *Tableau V-9*.

Les échantillons à 10 et 20 at.% U, recuits à 1673 K, présentent une microstructure eutectique, avec la phase terminale Ru-*hcp* entourée d'une matrice de Ru_3U (*Figure V-11-a&b*). La microstructure de l'échantillon Ru80U20 est étonnante car on y voit des dendrites de ruthénium. La présence de ces dendrites implique que la première phase à se former au cours de la solidification est la phase *hcp* et donc que l'échantillon se trouve du côté riche en Ru du point eutectique. Or à 20 at.% U, l'échantillon est proche de la composition de Ru_3U . L'analyse microsonde de l'échantillon Ru80U20 a permis de mesurer une solubilité de 0,9 at.% d'uranium dans la phase *hcp*. Cependant les échantillons n'ayant pas pu être trempés, cette solubilité n'est pas représentative de la solubilité maximale de l'uranium dans la phase *hcp*.

TABLEAU V-9 : ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS RU-U RECUITS

Composition nominale & Traitement Thermique	Mesures EDS (at.%)		Microsonde (at.%)		Commentaires
	Ru	U	Ru	U	
10 at.% U 1673 K – 8 h	99,1	0,9	/	/	Ru(<i>hcp</i>)
	73,6	26,4	/	/	Ru ₃ U
20 at.% U 1673 K – 8 h	99	1	99,1	0,9	Ru(<i>hcp</i>)
	73,3	26,7	76,2	23,8	Ru ₃ U
30 at.% U 1273 K – 99 h	72,8	27,2	76,1	23,9	Ru ₃ U
	59,9	40,1	63,5	36,5	Ru ₅ U ₃
40 at.% U 1273 K – 99 h	72,5	27,5	/	/	Ru ₃ U
	59,6	40,4	61,2	38,8	Ru ₅ U ₃
50 at.% U 1273 K – 99 h	54,2	45,8	58,3	41,7	Ru ₄ U ₃
	47,1	52,9	/	/	RuU
60 at.% U 1073 K – 800 h	47,2	52,8	50,7	49,3	RuU
	30,8	69,2	33,7	66,3	RuU ₂

L'échantillon à 30 at.% U, recuit à 1273 K, est biphasé (*Figure V-11-c*). Les analyses en microsonde ont permis d'identifier les phases Ru₃U et Ru₅U₃. Ce qui est cohérent avec les observations de Park [33].

L'échantillon 40 at.% U, recuit à 1273 K, est pratiquement monophasé de composition 38,8 at.% U. La seconde phase est très minoritaire et ségréguée sur les bords de l'échantillon. Sa composition correspond à la phase Ru₃U ce qui est incohérent avec la composition nominale de l'échantillon puisque l'on s'attendrait à avoir une phase de part et d'autre de la composition 40 at.% U et non deux phases du côté appauvri en uranium (38,8 et 25 at.% U). L'échantillon étant oxydé en surface, il est possible qu'une partie de l'uranium ait été consommée lors du recuit pour former des oxydes d'uranium. Par conséquent, l'échantillon se serait suffisamment appauvri en uranium, pour changer son état d'équilibre

L'échantillon à 50 at.% U, recuit à 1273 K, est biphasé, avec une structure qui ressemble à celle d'un eutectique (*Figure V-11-d*). Dans ce domaine biphasé, il est possible de distinguer de larges domaines monophasés. L'une des phases a une composition de 41,7 at.% U mesurée en microsonde (la phase sombre sur le cliché BSE). L'autre phase n'a pas pu être analysée en microsonde, mais sa composition semble proche de l'intermétallique RuU. C'est cohérent avec les données de la littérature : Park [33] propose un domaine biphasé RuU (annoncé à 52,8 at.% U) + Ru₄U₃.

Enfin, l'échantillon à 60 at.% U, recuit à 1073 K, présente une microstructure biphasée avec un domaine monophasé de composition RuU (mesuré à 49,3 at.% U en microsonde) sur la périphérie de l'échantillon. Et un domaine biphasé RuU + RuU₂ au cœur de l'échantillon.

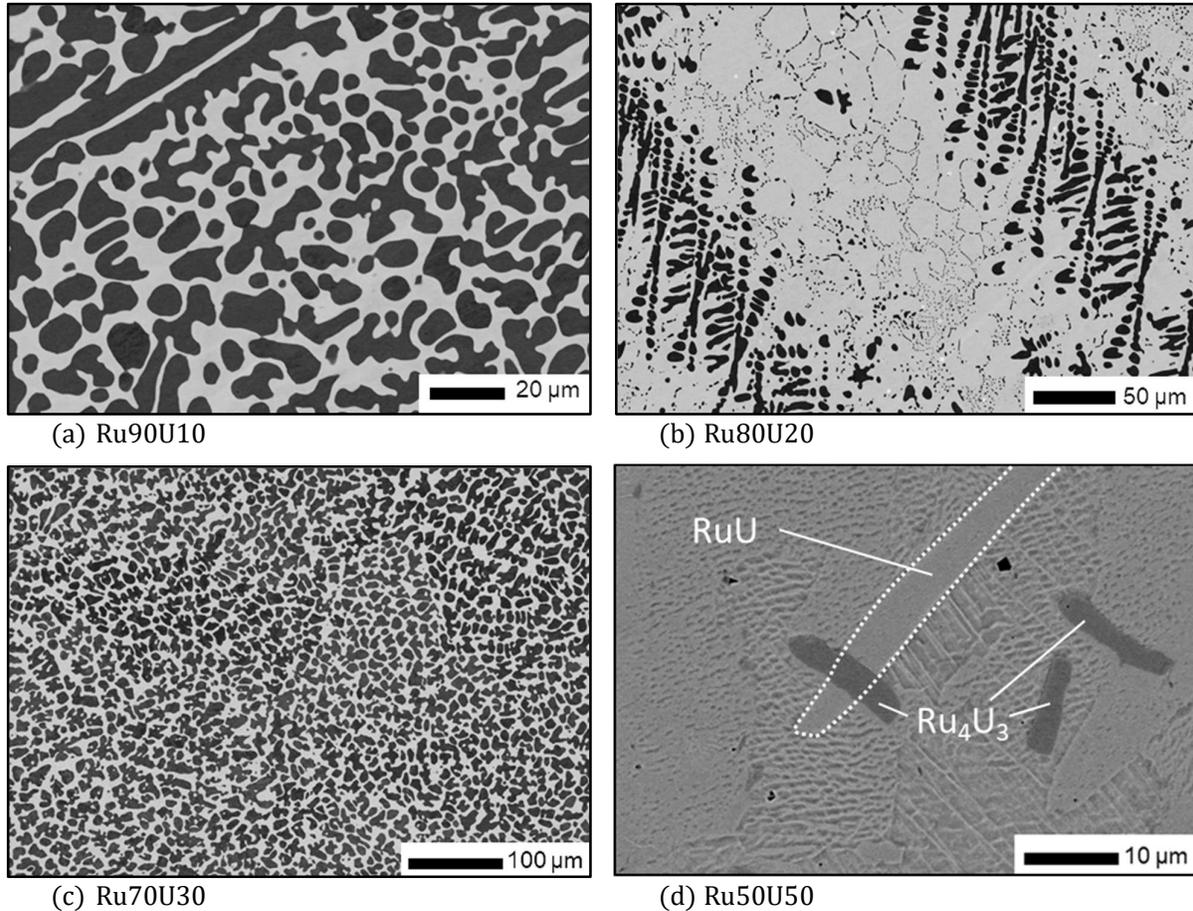


Figure V-11 : Clichés MEB-BSE d'échantillons Ru-U recuits.

Comme pour les systèmes précédents, de nombreux échantillons n'ont pas pu être broyés correctement pour réaliser des analyses de DRX sur poudre. Les diffractogrammes qui n'ont pas pu être analysés sont présentés dans l'Annexe VII.21.

Le diffractogramme de l'échantillon Ru60U40 recuit à 1273 K est présenté dans l'Annexe VII.15, la structure est compatible avec une phase cubique dont le paramètre de mail est de l'ordre de 12.9 Å. Il y a de nombreuses similitudes avec le diffractogramme d'une phase de type Ti_2Ni , mais la stœchiométrie ne correspond pas à la composition 38,8 at.% U mesurée en microsonde.

Le diffractogramme de l'échantillon Ru40U60 recuit à 1023 K est mal défini (cf. Annexe VII.16). Bien que les pics soient larges, ils semblent compatibles avec la structure annoncée par Berndt & Dwight [23], de symétrie monoclinique ($C2/m$). Ce résultat mériterait d'être confirmé par des analyses plus poussées.

V.3.2.b. Discussions des nouveaux résultats Ru-U

Les résultats des analyses métallographiques sur les échantillons Ru-U sont en accord avec les intermétalliques annoncés dans la littérature [33,34]. Les intermétalliques observés semblent être Ru_3U , Ru_5U_3 , Ru_4U_3 , RuU et RuU_2 . L'intermétallique RuU annoncé à 52,8 at.% U [33] a été mesuré en microsonde à 49,3 at.% U. La détermination des structures cristallines de ces intermétalliques nécessiterait une étude dédiée tant il est difficile d'obtenir des diffractogrammes de qualité.

V.4. Les autres systèmes uranium-platinoïdes

V.4.1. Revue critique de la littérature

Peu de résultats expérimentaux sont disponibles dans la littérature concernant les systèmes uranium-platinoïdes d'ordre supérieur aux binaires. Notamment, aucune étude des diagrammes de phases Pd-Ru-U et Rh-Ru-U n'a été trouvée.

Kleykamp & Kang [7] ont étudié l'isotherme ternaire Pd-Rh-U à 1323 K. Ils ont recuit plus de 70 échantillons de compositions entre [0 – 50] at.% U et ont mesuré la composition des phases à l'équilibre par microsonde. Ils n'ont pas fabriqué d'échantillons de plus forte teneur en uranium car à 1323 K, le liquide est déjà stable du côté riche en uranium pour les binaires Pd-U et Rh-U. L'ensemble de leurs résultats (domaines de phases) est présenté sur la *Figure V-12*. Ils observent les mêmes phases que dans les binaires (*fcc*, L_{12} (M_3U), Pd_3U (hexagonale), Rh_5U_3 , Rh_4U_3). La phase *fcc* s'étend le long du binaire Pd-Rh et solubilise jusqu'à 16,5 at.% U. La lacune de miscibilité entre la phase *fcc*-Pd et *fcc*-Rh présente dans le système Pd-Rh et aussi présente dans le ternaire. La phase L_{12} (Pd_4U dans Pd-U et Rh_3U dans Rh-U) forme une solution solide qui s'étend de la composition Pd_4U à la composition Rh_3U et aussi le long de l'axe M_3U jusqu'à la composition $Pd_{67}Rh_{8U}25$. Autour de la composition Pd_3U c'est la phase hexagonale qui est stable, elle solubilise jusqu'à 6 at.% Rh. La phase Rh_5U_3 est observée, mais ne peut solubiliser qu'une faible quantité de palladium, contrairement à la phase Rh_4U_3 qui s'étend de long de l'axe M_4U_3 au moins jusqu'à la composition $Pd_{24}Rh_{33U}43$. Une phase ternaire M_2U est observée entre les composition $Pd_{17}Rh_{50U}33$ et $Pd_{2}Rh_{65U}33$. Kleykamp & Kang [7] ont déterminé sa structure cristalline : une phase de Laves (C14, groupe d'espace $P6_3/mmc$). Ils observent aussi un domaine triphasé $L_{12} + M_2U + M_3U_5$ le long du binaire Rh-U, ce qui impliquerait que la phase M_2U ne soit pas stable dans le binaire Rh-U à cette température. D'autres phases solides ont été observées entre Rh_4U_3 et le domaine liquide, Kleykamp & Kang [7] proposent la phase M_3U_4 mais ils n'ont pas pu clairement l'identifier. Bien que leur étude ne se concentre que sur une seule isotherme, ce travail présente des données majeures puisque cette étude est la seule disponible pour le système Pd-Rh-U.

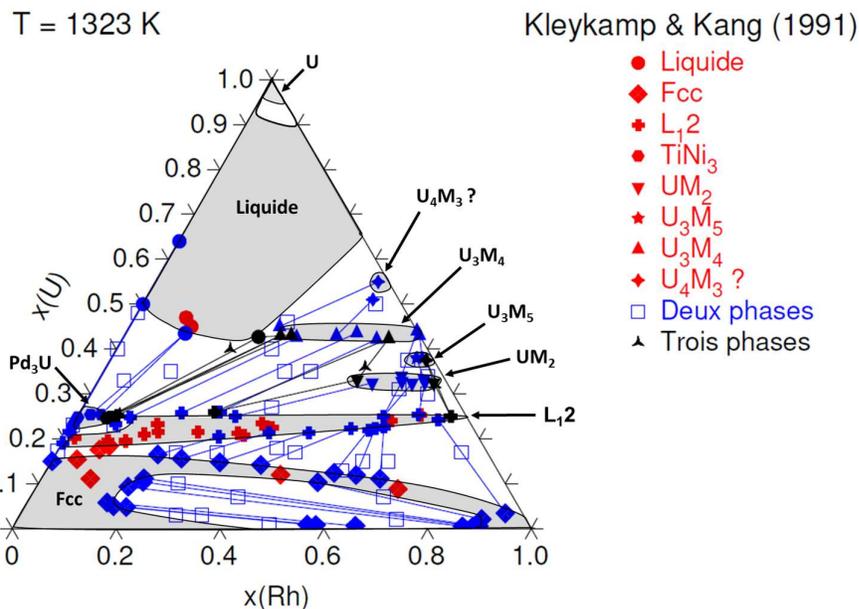
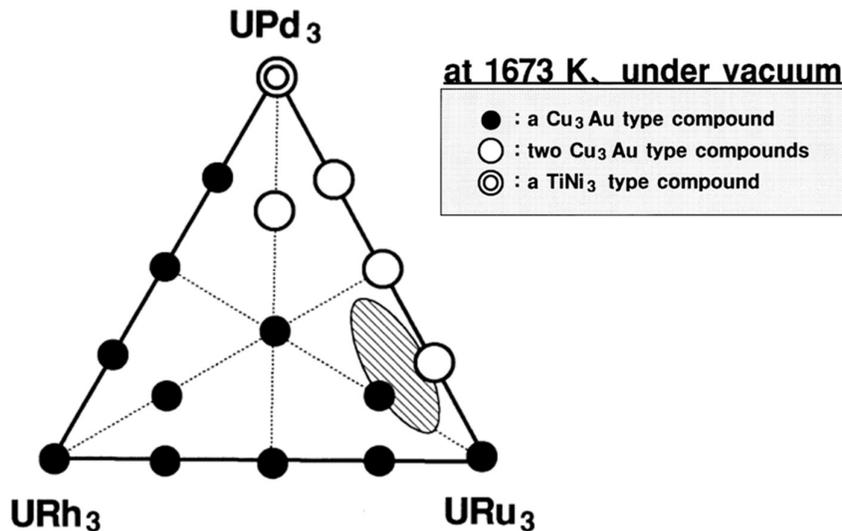


Figure V-12 : Isotherme empirique à 1323 K du système Pd-Ru-U d'après Kleykamp & Kang [7]

Toujours pour le ternaire Pd-Rh-U, Arita *et al.* [19] ont réalisé des mesures de capacité calorifique sur un échantillon $(\text{Pd}_{0,85}\text{Rh}_{0,15})_3\text{U}$ à l'aide d'une méthode de calorimétrie modulée. Ces données pourront servir pour de future réévaluation du ternaire.

Kurosaki & Uno [10,41] ont étudié la coupe pseudo ternaire $\text{Pd}_3\text{U}-\text{Rh}_3\text{U}-\text{Ru}_3\text{U}$ à 1673 K. Ils ont synthétisé et analysé seize échantillons : les trois intermétalliques terminaux Pd_3U , Rh_3U et Ru_3U , plus trois compositions par pseudo binaires et quatre compositions quaternaires. Les échantillons ont été recuits à 1623 K et analysés en DRX. Les résultats de Kurosaki & Uno [10,41] sont résumés dans la *Figure V-13* tirée de leur article [10]. L'échantillon Pd_3U présente une structure hexagonale en accord avec les études sur le binaire Pd-U [6]. Tous les autres échantillons présentaient une ou plusieurs phases L_{12} . En effet, les échantillons du pseudo binaire $\text{Pd}_3\text{U}-\text{Ru}_3\text{U}$, ainsi que l'échantillon $(\text{Pd}_2\text{Rh}_{0,5}\text{Ru}_{0,5})\text{U}$ étaient biphasés comme on peut le voir sur la *Figure V-13*. Des mesures en microsonde leur ont permis de mesurer la composition de la phase L_{12} riche en palladium. Elle contient au maximum 10 at.% Ru ($\text{Pd}_{65}\text{Ru}_{10}\text{U}_{25}$). Ils ne fournissent pas d'informations concernant les compositions d'équilibre $\text{L}_{12}-\text{L}_{12}$ mesurées pour l'échantillon quaternaire $(\text{Pd}_2\text{Rh}_{0,5}\text{Ru}_{0,5})\text{U}$.



*Figure V-13 : Résultats de recuits à 1673 K dans le pseudo-ternaire $\text{Pd}_3\text{U}-\text{Rh}_3\text{U}-\text{Ru}_3\text{U}$
D'après Kurosaki & Uno [41]*

Wang [32] a modélisé les systèmes ternaires Pd-Rh-U, Pd-Ru-U et Rh-Ru-U. Cependant, ses modèles sont des extrapolations directes des systèmes binaires. Il n'a pas ajouté de solubilité ternaire aux modèles des intermétalliques binaires. Ce choix peut s'expliquer par le manque de données pour les systèmes Pd-Ru-U et Rh-Ru-U. Cependant, pour le ternaire Pd-Rh-U et pour le pseudo-ternaire $\text{Pd}_3\text{U}-\text{Rh}_3\text{U}-\text{Ru}_3\text{U}$, les données expérimentales disponibles montrent qu'il peut y avoir substitution des éléments platinoïdes dans plusieurs intermétalliques. Les intermétalliques Pd_4U et Rh_3U forment une solution solide continue [7], *idem* pour Rh_3U et Ru_3U [10] et les intermétalliques Rh_4U_3 et Rh_5U_3 peuvent solubiliser du palladium [7]. Par conséquent, l'isotherme Pd-Rh-U à 1323 K calculée par Wang est en désaccord avec les points expérimentaux de Kleykamp & Kang [7]. De même pour le pseudo-ternaire $\text{Pd}_3\text{U}-\text{Rh}_3\text{U}-\text{Ru}_3\text{U}$ calculé par Wang, qui est incohérent avec les observations de Kurosaki & Uno [10,41].

V.4.2. Résultats expérimentaux ternaires Pd-Ru-U et Rh-Ru-U

Le ternaire Pd-Rh-U ayant déjà été étudié, il a été décidé de se concentrer sur les ternaires Pd-Ru-U et Rh-Ru-U. Quatre échantillons Pd-Ru-U et quatre échantillons Rh-Ru-U ont été synthétisés, recuits puis analysés par EDS. Pour les échantillons Rh-Ru-U il a aussi été possible de les analyser par microsonde. Pour pouvoir mieux interpréter les résultats, des isothermes Pd-Ru-U et Rh-Ru-U ont été calculées à 1373 K à partir des binaires disponibles dans la base de données TAF-ID [1]. Pour Pd-Ru-U, les deux phases binaires $L1_2$ (Pd_4U et Ru_3U) ne sont pas décrites avec le même modèle, et les autres intermétalliques ne sont *a priori* pas de même structure, donc aucune solubilité n'a été ajoutée. Pour Rh-Ru-U, les intermétalliques M_4U_3 , M_5U_3 et M_3U sont décrits avec des modèles similaires. Ils ont arbitrairement été modélisés comme des solutions solides stables de part en part du diagramme. Ces modèles ne constituent pas une évaluation des systèmes chimiques. Ils sont uniquement utilisés pour mieux visualiser les résultats d'analyses de ces relations de phases.

V.4.2.a. Résultats expérimentaux (Rh-Ru-U)

Des échantillons de composition Rh20Ru40U40, Rh30Ru35U35, Rh45Ru25U30 et Rh40Ru44U15 ont été synthétisés et recuits à 1323 K. Ils ont ensuite été analysés par MEB-EDS puis par microsonde car les résultats EDS présentaient un biais de mesure visible dans la *Figure V-14* : les conodes mesurées en EDS ne sont pas cohérentes avec les compositions nominales. Les résultats des analyses EDS et microsonde sont résumés dans le *Tableau V-10*.

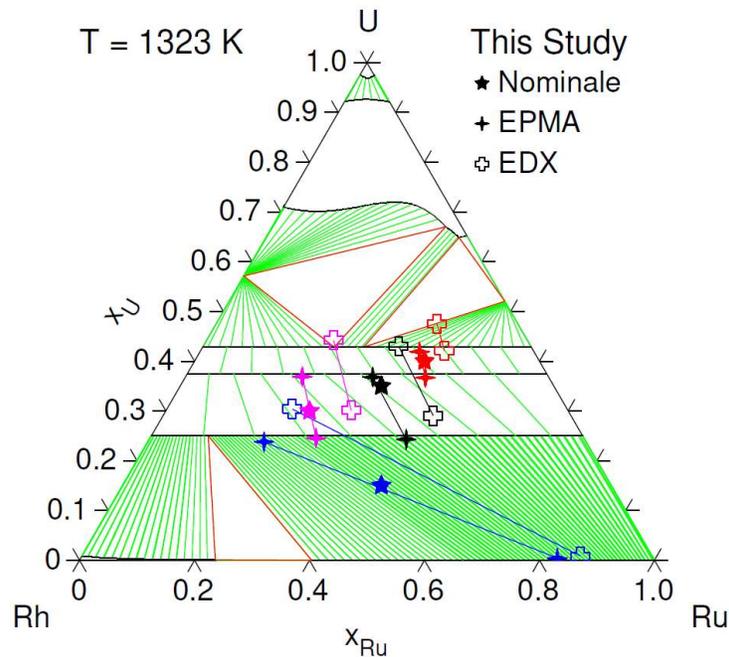


Figure V-14 : Isotherme Rh-Ru-U à 1323 K calculée avec un modèle adapté de la TAF-ID [1] et comparaison des analyses EDS et microsonde pour les quatre échantillons recuits. Chaque couleur représente un échantillon différent.

Les quatre échantillons semblent biphasés. L'échantillon Rh20Ru40U40 présente un équilibre entre deux intermétalliques M_4U_3 et M_5U_3 . Tandis que les échantillons Rh30Ru35U35 et Rh45Ru25U30 présentent tous les deux un équilibre entre les phase M_5U_3 et M_3U . Il n'est pas possible avec ces seuls résultats de dire si les intermétalliques observés forment des solutions solides continues entre les deux *end-members* de la solution solide $(Rh,Ru)_4U_3$ (respectivement $(Rh,Ru)_5U_3$ et $(Rh,Ru)_3U$) ou si pour une structure donnée, il existe deux jeux de compositions séparés par une lacune de miscibilité.

Les analyses du quatrième échantillon Rh40Ru45U15 décrivent une longue conode entre la phase M_3U solubilisant approximativement 20 at.% Ru et la phase Ru-*hcp* solubilisant très peu d'uranium (0,4 at.% U) et approximativement 17at.% Rh.

Les échantillons Rh40Ru44U15, Rh45Ru25U30 et Rh30Ru35U35 ont pu être analysés en DRX. Les résultats de l'affinement Rietveld sont présentés dans les *Annexes VII.17 – VII.19*. Les trois échantillons présentent une phase $AuCu_3$ (L_{12}) dont le paramètre de maille est cohérent avec ceux mesurés pour l'intermétallique Rh_3U .

TABLEAU V-10 : ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS RH-RU-U RECUITS

Composition & Traitement Thermique	Mesures EDS (at.%)			Microsonde (at.%)			Commentaires
	Rh	Ru	U	Rh	Ru	U	
Rh20Ru40U40 1323 K – 99 h	14,1	38,4	47,5	19,8	38,2	42,0	M_4U_3
	15,5	42,4	42,1	21,5	41,8	36,7	M_5U_3
Rh30Ru35U35 1323 K – 99 h	23,0	34,0	43,0	30,6	32,6	36,8	M_5U_3
	24,0	47,0	29,0	31	44,7	24,3	L_{12} (DRX)
Rh45Ru25U30 1323 K – 99 h	36,7	22,1	44,2	42,8	20,3	36,9	M_5U_3
	37,7	32,2	30,1	46,6	28,9	24,5	L_{12} (DRX)
Rh40Ru45U15 1323 K – 99 h	47,8	21,8	30,4	56	20,2	23,8	L_{12} (DRX)
	12,4	86,7	0,8	16,8	82,8	0,4	<i>hcp</i> -Ru (DRX)

V.4.2.b. Résultats expérimentaux (Pd-Ru-U)

Des échantillons de composition Pd10Ru50U40, Pd45Ru25U30, Pd10Ru60U30 et Pd40Ru45U15 ont été recuits à 1323 K. Les résultats obtenus sont présentés dans le *Tableau V-11*. Il apparaît que les analyses EDS sont biaisées : les compositions mesurées n'encadrent pas les compositions nominales (visible dans la *Figure V-15-a*). Les microstructures étudiées sont celles présentes au cœur des échantillons car ces derniers présentaient tous une couche d'oxydation en surface. Il n'a pas été possible de quantifier la diffusion de l'oxygène au cœur des échantillons.

Les échantillons Pd10Ru50U40 et Pd45Ru25U30 sont triphasés et présentent les trois mêmes phases ; elles sont identifiées comme Pd_3U (solubilisant du ruthénium), Ru_5U_3 (solubilisant du palladium) et Ru_4U_3 (solubilisant du palladium). Les formes des domaines triphasés décrits par les résultats des analyses de ces deux échantillons sont cohérentes entre elles. L'échantillon Pd45Ru25U30 a pu être analysé en DRX (cf. Annexe VII.20). L'affinement Rietveld du diffractogramme est compatible avec la présence de deux phases de type $AuCu_3$ (L_{12}). L'une a un paramètre de maille $a = 4,012(2)$ Å qui pourrait correspondre à une phase Ru_3U (solubilisant un peu de palladium), l'autre à un paramètre de

maille $a = 4,0939$ (3) Å cohérent avec une phase Pd₄U (solubilisant un peu de Ru). Ces observations sont en accord avec les résultats de Kurosaki & Uno [41] qui ont mesuré un équilibre de phase entre deux phases L1₂ l'une riche en Ru et l'autre riche en Pd, mais en contradiction avec les compositions observées MEB-EDS.

L'échantillon Pd₁₀Ru₆₀U₃₀ présente deux phases : Ru₃U (solubilisant du palladium) et Ru₅U₃ (solubilisant du palladium). Cependant la quantité de palladium mesurée dans les deux phases est très inférieure à la composition nominale. Il est possible qu'une troisième phase Pd₃U (solubilisant du ruthénium) n'ait pas été observée car le contraste chimique entre Pd₃U et Ru₃U est faible comparé au contraste entre Ru₃U et Ru₅U₃. Kurosaki & Uno [10] ont observé une phase Pd₆₅Ru₁₀U₂₅ (M₃U) de structure L1₂ en équilibre avec une phase Ru₃U (aussi L1₂) solubilisant du palladium. Il est donc possible que l'échantillon Pd₁₀Ru₆₀U₃₀ soit dans un domaine triphasé L1₂ (riche en Pd) + L1₂ (riche en Ru) + Ru₅U₃ (décrit par les pointillés dans la *Figure V-15-b*)

L'échantillon Pd₄₀Ru₄₅U₁₅ apparaît biphasé. Les phases à l'équilibre décrivent une longue conode entre la solution solide Ru-*hcp* solubilisant très peu de palladium et d'uranium, et la phase Pd₃U solubilisant un peu de ruthénium.

TABLEAU V-11 : ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS PD-RU-U RECUITS

Composition & Traitement Thermique	Mesures EDS (at.%)			Corrections (at.%)			Commentaires
	Pd	Ru	U	Pd	Ru	U	
Pd₁₀Ru₅₀U₄₀ 1323 K - 99 h	2,4	52,2	45,4	5	52	43	M ₄ U ₃
	4,2	55,5	40,3	6	56	38	M ₅ U ₃
	58,1	10,2	31,7	63	10	27	L1 ₂ / Pd ₄ U ?
Pd₁₀Ru₆₀U₃₀ 1323 K - 99 h	3,2	56,9	39,9	5	57	38	M ₅ U ₃
	5,1	67,3	27,5	7	67	26	Ru ₃ U
Pd₄₅Ru₁₅U₃₀ 1323 K - 99 h	2,4	52,9	44,7	4	53	43	M ₄ U ₃
	3,8	56,3	39,9	6	56	38	M ₅ U ₃
	57,8	10,9	31,3	63	11	26	L1 ₂ / Pd ₄ U ?
Pd₄₀Ru₄₅U₁₅ 1323 K - 99 h	56,1	12,9	31,0	61	13	26	2 L1 ₂ (DRX)
	1,4	98,1	0,5	1	98	1	<i>hcp</i> -Ru

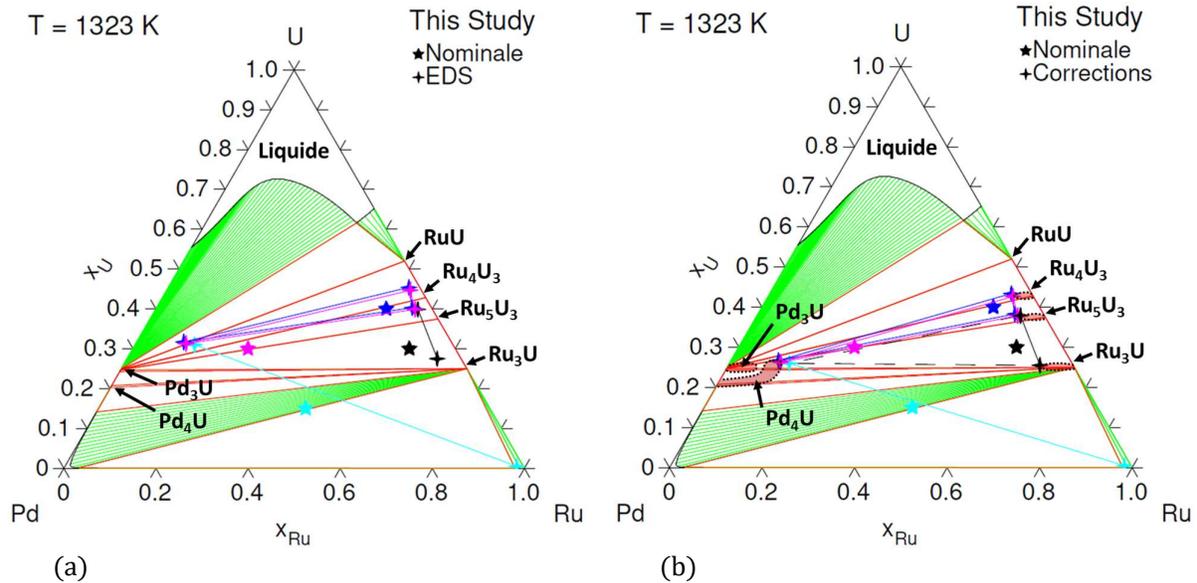


Figure V-15 : Isotherme Pd-Ru-U à 1323 K calculée à partir de la TAF-ID [1] comparée aux analyses EDS des échantillons recuits (a) et comparée aux résultats d'analyse corrigés (b).

Chaque couleur représente un échantillon différent.

Les surfaces rouges délimitées par des pointillés sont des limites de phases supposées des intermétalliques analysés.

V.4.3. Discussion

La comparaison des résultats du ternaire Pd-Ru-U avec l'isotherme extrapolée à partir des binaires de la TAF-ID [1] (*Figure V-15-b*) semble indiquer que la phase Pd₃U (solubilisant un peu de ruthénium) est très stable, puisqu'elle est observée formant des équilibres avec Ru₄U₃, Ru₅U₃, Ru₃U et Ru-*hcp*. D'après Kurosaki & Uno [10,41], cette phase serait de structure L1₂ et de composition Pd₆₅Ru₁₀U₂₅. Ce qui suppose que quelque part entre les compositions Pd₇₅U₂₅ et Pd₆₅Ru₁₀U₂₅ il existe un équilibre entre la phase de structure TiNi₃ (Pd₃U) et la phase de structure L1₂ (M₃U).

Pour le système Rh-Ru-U, les nouveaux résultats montrent de larges domaines de solubilité des intermétalliques (Rh,Ru)₄U₃, (Rh,Ru)₅U₃ et (Rh,Ru)₃U. Cela conforte les résultats de Kurosaki & Uno [10,41], qui annoncent une solution solide L1₂-(Rh,Ru)₃U continue entre les compositions Rh₃U et Ru₃U.

Ces nouveaux résultats originaux montrent la nécessité d'intégrer dans un seul et même modèle la description des phases L1₂ (Pd₄U, Rh₃U et Ru₃U) pour les futures modélisations du système Pd-Rh-Ru-U.

V.5. Conclusion sur l'étude du système Pd-Rh-Ru-U

La connaissance des systèmes chimiques composant le quaternaire Pd-Rh-Ru-U est encore limitée. Quelques données expérimentales de relations de phases sont disponibles dans la littérature et le peu de données thermodynamiques disponibles concerne principalement les phases M_3U ($M = Pd, Rh, Ru$).

Dans ce contexte, de nouveaux travaux expérimentaux ont été menés pour, d'une part, vérifier les résultats de la littérature et, d'autre part, apporter de nouvelles données visant à améliorer la compréhension des systèmes U-platinoïdes.

Le binaire Pd-U est celui qui a été le plus étudié, mais c'est aussi celui où l'on retrouve le plus de données contradictoires. L'étude expérimentale menée a permis, entre autre, de mettre en avant l'existence d'un intermétallique dont la composition pourrait correspondre à Pd_5U_3 ou Pd_4U_3 . A l'inverse, les intermétalliques Pd_6U_5 et PdU, annoncés dans la littérature, n'ont pas été observés. Enfin, la microstructure de solidification de l'échantillon Pd80U20 ainsi que les résultats des analyses thermiques semblent indiquer une décomposition péritectique de la phase Pd_4U .

Un doute persiste sur la nature des intermétalliques présents dans le binaire Rh-U. Dans la présente étude six intermétalliques ont été observés. Rh_3U , Rh_5U_3 et Rh_4U_3 faisaient déjà consensus. Du côté riche en uranium deux hypothèses s'opposent, un intermétallique Rh_3U_4 avec plutôt deux allotropes contre deux intermétalliques RhU_2 et RhU. Les nouvelles observations indiqueraient la présence de RhU et RhU_2 . Du côté riche en rhodium, une phase de composition Rh_2U a été mise en évidence. Une phase M_2U avait déjà été observée dans le ternaire Pd-Rh-U [7] mais pas dans le binaire Rh-U. Cependant, la structure cristalline du composé Ru_2U semble incompatible avec celle proposée pour M_2U .

Les nouveaux résultats expérimentaux dans le binaire Ru-U n'ont pas apporté d'information originale. Les intermétalliques observés sont ceux déjà considérés dans la littérature [2].

En ce qui concerne les diagrammes de phases ternaires, seul Pd-Rh-U avait déjà été étudié. Par conséquent les résultats obtenus pour les systèmes Pd-Ru-U et Rh-Ru-U sont complètement originaux. Il en ressort que les phases M_4U_3 , M_5U_3 et M_3U dans le système Rh-Ru-U semblent pouvoir substituer de grandes parts de Rh et Ru. Et pour le système Pd-Ru-U, une phase $Pd_{3-x}Ru_xU$ semble très stable car elle apparait en équilibre avec plusieurs intermétalliques riches en ruthénium. Cependant, un doute persiste sur sa structure cristallographique, elle pourrait être de symétrie hexagonale comme l'intermétallique binaire Pd_3U , mais elle pourrait aussi être de structure $L1_2$ comme proposé par Kurosaki & Uno [41].

Aucun travail de modélisation n'a été effectué pour les systèmes uranifères, mais plusieurs recommandations peuvent être faites :

- Améliorer les connaissances sur les intermétalliques Pd-U entre [50 – 75] at.% U.
- Faire une étude plus poussée des structures cristallines des intermétalliques présents dans le système Pd-Rh-Ru-U.
- Étudier les propriétés thermodynamiques des phases du système, par des études expérimentales ou par des calculs *ab initio* pour aider à la modélisation thermodynamique.
- Pour la modélisation : utiliser un modèle commun pour les phases possédant la même structure cristallographique. Plus particulièrement, modéliser les phases $L1_2$ (Pd_4U , Rh_3U et Ru_3U) avec un modèle de mise en ordre de la phase *fcc*.

V.6. Références Chapitre V

- [1] C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger, M. Kurata, S. Gossé, E. Corcoran, A. Quaini, R. Hania, A.L. Smith, M.H.A. Piro, T. Besmann, P.E.A. Turchi, J.C. Dumas, M.J. Welland, T. Ogata, B.O. Lee, J.R. Kennedy, C. Adkins, M. Bankhead, D. Costa, *Calphad* 72 (2021) 102212.
- [2] L.-C. Wang, M.H. Kaye, *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science* 7 (2021) 011601.
- [3] A.T. Dinsdale, *Calphad* 15 (1991) 317–425.
- [4] J.A. Catterall, J.D. Grogan, R.J. Pleasance, *Journal of the Institute of Metals* 85 (1956) 63–67.
- [5] G.P. Pells, *Journal of the Institute of Metals* 92 (1964) 416–418.
- [6] G.I. Terekhov, S.I. Sinyakova, M.V. Vedernikov, O.S. Ivanov, *Collection on the Physical Chemistry of Alloys and Refractory Compounds with Thorium and Uranium* (1968) 118–122.
- [7] H. Kleykamp, S.G. Kang, *Zeitschrift Für Metallkunde* 82 (1991) 544–552.
- [8] H. Kleykamp, S.G. Kang, *Journal of Nuclear Materials* 230 (1996) 280–286.
- [9] T.J. Heal, G.I. Williams, *Acta Cryst.* 8 (1955) 494–498.
- [10] K. Kurosaki, M. Uno, *Journal of Alloys and Compounds* 271–273 (1998) 641–644.
- [11] Z. Żołnierczyk, R. Troć, D. Kaczorowski, *Anomalous Rare Earths and Actinides* (1987) 184–186.
- [12] H. Kleykamp, *Journal of Nuclear Materials* 201 (1993) 193–217.
- [13] N. Lorenzelli, J.-P. Marcon, *Journal of Nuclear Materials* 44 (1972) 57–63.
- [14] G. Wijbenga, *Journal of Chemical Thermodynamics* 14 (1982) 483–493.
- [15] R. Burriel, M. To, H. Zainel, E.F. Westrum, E.H.P. Cordfunke, R.P. Muis, G. Wijbenga, *Journal of Chemical Thermodynamics* 20 (1988) 815–823.
- [16] S. Möbius, L. Hellwig, C. Keller, *Journal of the Less Common Metals* 121 (1986) 43–48.
- [17] R. Prasad, S. Dash, S.C. Parida, Z. Singh, V. Venugopal, *Journal of Nuclear Materials* 277 (2000) 45–48.
- [18] R. Prasad, S. Dash, S.C. Parida, Z. Singh, V. Venugopal, *Journal of Alloys and Compounds* 290 (1999) 203–208.
- [19] Y. Arita, T. Matsui, N. Sasajima, *Journal of Nuclear Materials* 247 (1997) 232–234.
- [20] W. Jung, O.J. Kleppa, *Journal of Chemical Thermodynamics* 23 (1991) 147–153.
- [21] P. Villars, K. Cenzual, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA (2022).
- [22] J.J. Park, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 72A (1968) 11–17.
- [23] A.F. Berndt, A.E. Dwight, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 233 (1965) 2075–2078.
- [24] M.G. Naraine, H.B. Bell, *Journal of Nuclear Materials* 50 (1974) 83–90.
- [25] A.E. Dwight, J.W. Downey, R.A. Conner, *Acta Cryst.* 14 (1961) 75–76.
- [26] E.H.P. Cordfunke, G. Wijbenga, *Journal of Chemical Thermodynamics* 17 (1985) 1035–1044.
- [27] K.T. Jacob, M.S. Chandrasekharaiah, *Z. Metallkunde* 81 (1990) 509–512.
- [28] H. Kleykamp, *Pure and Applied Chemistry* 63 (1991) 1401–1408.
- [29] R. Prasad, Y.S. Sayi, J. Radhakrishna, C.S. Yadav, P.S. Shankaran, G.C. Chhapru, *Journal of Alloys and Compounds* 199 (1993) 141–143.
- [30] G. Wijbenga, E.H.P. Cordfunke, *Journal of Chemical Thermodynamics* 14 (1982) 409–417.
- [31] A.K. Rai, H. Tripathy, B.J. Ganesh, S. Raju, *Journal of Nuclear Materials* 427 (2012) 378–383.
- [32] L.C. Wang, *Developing a Thermodynamic Model for the U-Pd-Rh-Ru Quaternary System for Use in the Modelling of Nuclear Fuel*, University of Ontario Institute of Technology, 2018.
- [33] J.J. Park, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 72A (1968) 1–10.
- [34] R.E. Mason, M.S. El-Genk, *Journal of Nuclear Materials* 217 (1994) 304–321.
- [35] A.A. Abou-Zahra, F.H. Hammad, *Journal of the Less Common Metals* 48 (1976) 177–181.
- [36] H. Holleck, H. Kleykamp, *Journal of Nuclear Materials* 35 (1970) 158–166.
- [37] J.G. Edwards, J.S. Starzynski, D.E. Peterson, *Journal of Chemical Physics* 73 (1980) 908–912.
- [38] H. Kleykamp, *Journal of the Less Common Metals* 167 (1991) 373–379.
- [39] R. Prasad, Y.S. Sayi, D.D. Sood, *Journal of Alloys and Compounds* 184 (1992) 329–335.
- [40] A. Berche, N. Dupin, C. Guéneau, C. Rado, B. Sundman, J.C. Dumas, *Journal of Nuclear Materials* 411 (2011) 131–143.
- [41] K. Kurosaki, M. Uno, *Journal of Alloys and Compounds* 274 (1998) 222–228.

CHAPITRE VI : CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse s'inscrivent dans un projet plus général de description des propriétés thermodynamiques des précipités métalliques – appelés « phases blanches » – pouvant se former au sein du combustible nucléaire. Parmi ces précipités, ceux les plus riches en éléments platinoïdes – palladium, rhodium et ruthénium – présentent un intérêt tout particulier par leur impact sur les procédés de retraitement des déchets nucléaires (particulièrement lors des étapes de vitrification), de leur rôle supposé sur les interactions entre le combustible et les matériaux de gainage et de leur potentielle valorisation économique si des procédés de transmutation venaient à voir le jour à grande échelle. Ces travaux se concentrent majoritairement sur l'étude de deux systèmes chimiques : Mo-Pd-Rh-Ru-Tc et Pd-Rh-Ru-U. Le premier groupe correspond aux éléments majoritaires des précipités métalliques présents dans les combustibles oxydes (UO_2 et MO_x) en conditions opérationnelles nominales. Le second correspond aux phases formées en conditions incidentelles dans l'éventualité d'une interaction entre le combustible irradié et le caloporteur sodium avec réduction du potentiel d'oxygène de la phase fluorine. Ces conditions sont typiquement rencontrées en cas de brèche dans le gainage d'un assemblage combustible d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium liquide (RNR-Na). L'objectif de cette thèse était de développer un nouveau modèle thermodynamique pour les systèmes chimiques Mo-Pd-Rh-Ru et Pd-Rh-Ru-U, tout en associant la modélisation thermodynamique à des essais expérimentaux pour combler le manque de données. Cette méthode de calcul thermodynamique – appelé méthode CalPhaD – a été décrite dans le *Chapitre 1.3*. Afin de réaliser des modèles thermodynamiques pertinents, il est nécessaire de rassembler de nombreuses données de diagramme de phases ou de

propriétés thermodynamiques. A ce titre, une large revue bibliographique a été réalisée pour l'ensemble des sous-systèmes binaires et ternaires. L'étude de la littérature a permis de recueillir les informations déjà connues concernant les systèmes chimiques d'intérêt et d'y apporter un regard critique. Cette première étape a aussi permis de mettre en place les plans d'expérience qui ont permis une nouvelle étude de cinq systèmes binaires : Mo-Pd, Mo-Rh, Pd-U, Rh-U et Ru-U, ainsi que quatre systèmes ternaires Mo-Pd-Ru, Mo-Rh-Ru, Pd-Ru-U et Rh-Ru-U.

A la lumière de cette revue bibliographique et des nouvelles études expérimentales menées, un modèle quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru a été développé et intégrera peut-être la base de donnée TAF-ID. En revanche, le système Pd-Rh-Ru-U n'a pas pu être réévalué par le calcul. Les travaux expérimentaux concernant les systèmes uranium-platinoïdes constituent néanmoins un apport important pour l'étude de ces systèmes chimiques, notamment grâce aux résultats sur les ternaires Pd-Ru-U et Rh-Ru-U qui n'avaient encore jamais été étudiés.

Conclusion sur le système Mo-Pd-Rh-Ru

Dans le système Mo-Pd-Rh-Ru, les nouvelles investigations expérimentales se sont focalisées sur les systèmes binaires Mo-Pd et Mo-Rh ainsi que sur l'extension dans les ternaires Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru de la phase σ -MoRu. Dans les binaires Mo-Pd et Mo-Rh, les compositions des équilibres biphasés $fcc + hcp$, mal connues jusqu'alors, ont été déterminées. En parallèle, les analyses thermiques effectuées dans ces binaires ont permis de mettre en évidence des transitions liées à la présence d'intermétalliques que l'on suppose être MoPd₂, MoRh et MoRh₃. De plus, des équilibres ont pu être mesurés entre la phase σ et les phases bcc et hcp ternaires.

Grâce à ces résultats, la nouvelle modélisation du système Mo-Pd intègre l'intermétallique MoPd₂ et prend en compte les nouvelles données d'équilibre de phases ainsi que les nouvelles données d'enthalpie de mélange des solutions solides. La réévaluation du binaire Mo-Rh s'est principalement axée sur l'application d'un modèle de mise en ordre (à quatre sous-réseaux) de la solution solide hcp , qui permet de décrire les intermétalliques MoRh, MoRh₃ et la solution désordonnée hcp selon un modèle unique. Pour le binaire Mo-Ru, des modifications mineures ont été apportées au diagramme, principalement pour prendre en compte des résultats de calculs d'enthalpie de mélange dans les solutions solides et l'enthalpie de formation de la phase σ .

Les ternaires Mo-Pd-Rh, Mo-Pd-Ru et Mo-Rh-Ru ont aussi été optimisés. Comme globalement peu de données sont disponibles, notamment pour les propriétés thermodynamiques, l'introduction de paramètres d'interactions a été faite simplement, sans y associer un fichier d'optimisation. Finalement, le modèle quaternaire Mo-Pd-Rh-Ru est construit par extrapolation des modèles binaires et ternaires. Les calculs d'application réalisés avec ce nouveau modèle ont donné des résultats très satisfaisants concernant l'isoplèthe Mo-(Pd_{0,5}Rh_{0,5})-Ru à 1973 K ou l'enthalpie libre de la phase hcp . Il pourra être intégré à la base de données TAF-ID.

Pour perfectionner la modélisation des systèmes Mo-platinoïdes, de nouvelles données sont nécessaires. Premièrement, il faudrait des données thermodynamiques supplémentaires, telle que les enthalpies de mélange des phases liquides binaires ou des mesures d'enthalpie libre des solutions solides ternaires. D'autre part, il serait également intéressant de mieux caractériser les intermétalliques MoPd₂, MoRh et MoRh₃ et étudier les équilibres de phases aux basses températures (inférieures à 1073 K) afin de mieux définir leur comportement dans les ternaires.

La description retenue pour la phase σ est un modèle à trois sous-réseaux : (Mo, Pd, Rh, Ru)₁₀(Mo)₄(Mo, Pd, Rh, Ru)₁₆. Cependant, dans l'optique d'une évolution de la base de données vers un modèle contenant plus d'éléments, la description de la phase σ pourrait faire l'objet de modifications. Soit vers un modèle

plus simple, pour limiter le nombre de *end-members* à considérer, soit vers un modèle plus complexe qui serait nécessaire à la bonne description de tous les systèmes chimiques.

Pour aller plus loin dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des « phases blanches », il est nécessaire d'ajouter le technétium à la base de données. Cependant, peu de données expérimentales sont disponibles sur les interactions entre le technétium et les éléments constitutifs des « phases blanches ». De plus, son caractère radioactif restreint les possibilités d'études d'envergures. Or, l'ajout du technétium au modèle Mo-Pd-Rh-Ru implique l'intégration d'au moins quatre nouveaux systèmes binaires : Mo-Tc (avec une phase σ), Pd-Tc, Rh-Tc et Ru-Tc. Un article est en cours de finalisation dont l'objectif est de proposer une description du système quinaire Mo-Pd-Rh-Ru-Tc en se basant sur le peu de données disponibles dans la littérature et sur des résultats de calculs atomistiques.

Conclusion sur le système Pd-Rh-Ru-U

L'étude de la littérature a mis en avant le manque d'informations fiables concernant les diagrammes de phases et la thermochimie des systèmes uranium-platinoïdes. Lors de cette étude, l'accent a donc été porté sur l'acquisition de données expérimentales dans ces systèmes. Par manque de temps, il n'a pas été possible de développer un modèle thermodynamique. Les résultats issus des recuits et des analyses métallographiques ont permis de confirmer la formation de certains intermétalliques sans pour autant les caractériser entièrement. Il s'agit de composés dont la formulation correspondrait à Pd_4U_3 et RuU ou encore Rh_2U . De nouvelles données de solidus et de liquidus ont aussi été obtenues grâce aux analyses thermiques dans les systèmes Pd-U et Rh-U. Enfin, les isothermes à 1973 K des systèmes ternaires Pd-Ru-U et Rh-Ru-U ont été étudiées pour la première fois. Les résultats montrent que la plupart des intermétalliques binaires présentent des domaines de solubilité ternaires dont certains fortement étendus. Ces quelques résultats expérimentaux discréditent les modèles ne considérant pas l'extension de domaines d'homogénéité des phases intermétalliques dans les ternaires.

Encore beaucoup de travaux sont à mener sur les systèmes uranium-platinoïdes pour améliorer leur compréhension. Les structures cristallines de plusieurs phases ainsi que les équilibres de phases dans les systèmes ternaires Pd-Ru-U et Rh-Ru-U sont encore mal connus et doivent être étudiés plus en détails. Enfin, les données thermodynamiques sont quasi-inexistantes empêchant de développer des modèles suffisamment robustes. L'insuffisance de nouvelles données d'entrée explique pourquoi aucun modèle thermodynamique Pd-Rh-Ru-U n'a été proposé au cours de cette étude.

CHAPITRE VII :

ANNEXES

VII.1. Résumé du choix de modèles pour les phases du système Mo-Pd-Rh-Ru

Nom	Phase	Modèle
GAS	Gaz	$(\text{Mo, Pd, Rh, Ru})_1$
LIQUID	Liquide	$(\text{Mo}^{+4}, \text{Pd}^{+2}, \text{Rh}^{+3}, \text{Ru}^{+4})_1(\text{Va})_1$
BCC_A2	Bcc	$(\text{Mo, Pd, Rh, Ru})_1(\text{Va})_3$
FCC_A1	Fcc	$(\text{Mo, Pd, Rh, Ru})_1(\text{Va})_1$
HCP_A3	Hcp	$(\text{Mo, Pd, Rh, Ru})_1(\text{Va})_{0.5}$
HCP_ORD	B19 / D0 ₁₉	$(\text{Mo, Rh})_{0.25}(\text{Mo, Rh})_{0.25}(\text{Mo, Rh})_{0.25}(\text{Mo, Rh})_{0.25}(\text{Va})_{0.5}$
SIGMA	σ	$(\text{Mo, Pd, Rh, Ru})_{10}(\text{Mo})_4(\text{Mo, Pd, Rh, Ru})_{16}$
MOPD2	MoPd ₂	$(\text{Mo})_1(\text{Pd})_2$

*Va = Vacancies

VII.2. Modèle Mo-Pd-Rh-Ru : copie du fichier .TDB

```

$ Database Mo-Pd-Rh-RUM02
$ Doctorat CROZE Theo

ELEMENT /- ELECTRON_GAS          0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00 !
ELEMENT VA VACUUM                0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00 !
ELEMENT MO BCC_A2                9.5940E+01  4.5890E+03  2.8560E+01 !
ELEMENT PD FCC_A1               1.0642E+02  5.4685E+03  3.7823E+01 !
ELEMENT RH FCC_A1               1.0291E+02  4.9204E+03  3.1505E+01 !
ELEMENT RU HCP_A3               1.0107E+02  4.6024E+03  2.8535E+01 !

SPECIES MO+4                     MO1/+4 !
SPECIES MO2                      MO2 !
SPECIES PD+2                     PD1/+2 !
SPECIES RH+3                     RH1/+3 !
SPECIES RH+4                     RH1/+4 !
SPECIES RU+4                     RU1/+4 !

DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEFINE_SYSTEM_ELEMENT VA /- !

TYPE_DEF % SEQ * !
TYPE_DEF 1 GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !
TYPE_DEF 2 GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
TYPE_DEF 4 GES A_P_D HCP_A3 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
TYPE_DEF 6 GES A_P_D HCP_ORD DIS_PART ,,, !

$=====
$
$                               FONCTIONS
$
$=====

FUNCTION AMOBCC                   298.15 +1.4378E-5*T+2.33031E-10*T**2
    +1.14687E-12*T**3;                6000 N !

FUNCTION BMOBCC                   298.15 +1+1.13837E-11*P+4.875E-16*T*P
    +1.2675E-19*T**2*P;                6000 N !

FUNCTION CMOBCC                   298.15 +7.88107E-12+3.375E-16*T
    +8.775E-20*T**2;                6000 N !

FUNCTION DMOBCC                   298.15 +1*LN(BMOBCC#);                6000 N !

FUNCTION EMOBCC                   298.15 +1*LN(CMOBCC#);                6000 N !

FUNCTION F14562T                  298.15 +369512.41-31.1883312*T
    -21.7238*T*LN(T)+0.001246047*T**2-2.915795E-7*T**3
    +15794.285*T**-1;                1000 Y
    +373159.728-51.4596341*T-19.20343*T*LN(T)+0.0014135165*T**2

```

```

-5.28501667E-7*T**3-700867*T** -1;                               1800 Y
+425198.304-390.890604*T+26.38264*T*LN(T)-0.016322765*T**2
+7.64466667E-7*T**3-1.1832085E7*T** -1;                           3200 Y
+186236.4+517.493075*T-86.28461*T*LN(T)+0.007406315*T**2
-1.77186E-7*T**3+8.368845E7*T** -1;                               6600 Y
+596000.062-304.073797*T+7.218185*T*LN(T)-0.0021568925*T**2
+7.706275E-9*T**3-2.559045E8*T** -1;                               6600.01 N !

FUNCTION F14791T                298.15 +550683.52-89.1707609*T
-13.74722*T*LN(T)-0.00990765*T**2+1.2104855E-6*T**3
-89268.15*T** -1;                                                  1100 Y
+536704.084+43.1572973*T-32.62209*T*LN(T)+0.00146847*T**2
-8.08293667E-8*T**3+1860319*T** -1;                               3700 Y
+533376.949+33.9467137*T-31.13061*T*LN(T)+6.14675E-4*T**2
-2.97377833E-8*T**3+6176445*T** -1;                               8600 Y
+873138.576-541.844409*T+32.99643*T*LN(T)-0.004780588*T**2
+5.55304167E-8*T**3-3.328013E8*T** -1;                            8600.01 N !

FUNCTION F14820T                298.15 +647068.786-84.8380982*T
-14.23411*T*LN(T)-0.012450605*T**2+2.17271667E-6*T**3
-45362.465*T** -1;                                                  800 Y
+634552.466+66.8337672*T-36.79786*T*LN(T)+0.00570265*T**2
-5.7829E-7*T**3+1261186.5*T** -1;                               2000 Y
+668049.819-147.367387*T-8.154724*T*LN(T)-0.00501343*T**2
+1.64185617E-7*T**3-5934605*T** -1;                               4400 Y
+629646.768+22.3232894*T-29.35906*T*LN(T)-5.44767E-4*T**2
+7.84363167E-10*T**3+2379071.5*T** -1;                           8600 Y
+784704.836-262.769717*T+2.696574*T*LN(T)-0.003465424*T**2
+5.02576167E-8*T**3-1.3718125E8*T** -1;                            8600.01 N !

FUNCTION GBCCPD                298.15 +295.973+174.276315*T-32.211*T*LN(T)
+0.007120975*T**2-1.919875E-6*T**3+168687*T** -1;                 900 Y
+11417.062+47.859892*T-13.5708*T*LN(T)-0.00717522*T**2
+1.91115E-7*T**3-1112465*T** -1;                               1828 Y
-56661.018+368.302147*T-54.2067086*T*LN(T)+0.002091396*T**2
-6.2811E-8*T**3+1.8683526E7*T** -1;                              6000 N !

FUNCTION GFCCMO                298.15 +15200+0.63*T+GHSERMO#;       6000 N !

FUNCTION GHCPMO                298.15 +11550+GHSERMO#;           6000 N !

FUNCTION GHCPPD                298.15 -8204.027+176.176315*T
-32.211*T*LN(T)+0.007120975*T**2-1.919875E-6*T**3
+168687*T** -1;                                                  900 Y
+2917.062+49.759892*T-13.5708*T*LN(T)-0.00717522*T**2+1.91115E-7*T**3
-1112465*T** -1;                                               1828 Y
-65161.018+370.202147*T-54.2067086*T*LN(T)+0.002091396*T**2
-6.2811E-8*T**3+1.8683526E7*T** -1;                              6000 N !

FUNCTION GH CPRH                298.15 -4848.828+131.520923*T
-24.0178336*T*LN(T)-0.003424186*T**2-1.68032E-7*T**3
+55846*T** -1;                                                  1200 Y
-25367.852+305.271019*T-48.3766632*T*LN(T)+0.00966345*T**2
-1.512774E-6*T**3+3348162*T** -1;                               2237 Y
-6234470.48+30151.1342*T-3874.21058*T*LN(T)+1.04921361*T**2
-5.3978814E-5*T**3+1.88036218E9*T** -1;                          2450 Y

```

```

-41863.489+344.389895*T-50.58456*T*LN(T);                6000 N !

FUNCTION GHSERMO                298.15 -7746.302+131.9197*T
-23.56414*T*LN(T)-0.003443396*T**2+5.66283E-7*T**3+65812*T**-1
-1.30927E-10*T**4;                2896 Y
-30556.41+283.559746*T-42.63829*T*LN(T)-4.849315E33*T**-9; 6000 N !

FUNCTION GHSERPD                298.15 -10204.027+176.076315*T
-32.211*T*LN(T)+0.007120975*T**2-1.919875E-6*T**3
+168687*T**-1;                900 Y
+917.062+49.659892*T-13.5708*T*LN(T)-0.00717522*T**2+1.91115E-7*T**3
-1112465*T**-1;                1828 Y
-67161.018+370.102147*T-54.2067086*T*LN(T)+0.002091396*T**2
-6.2811E-8*T**3+1.8683526E7*T**-1;                6000 N !

FUNCTION GHSERRH                298.15 -7848.828+132.020923*T
-24.0178336*T*LN(T)-0.003424186*T**2-1.68032E-7*T**3
+55846*T**-1;                1200 Y
-28367.852+305.771019*T-48.3766632*T*LN(T)+0.00966345*T**2
-1.512774E-6*T**3+3348162*T**-1;                2237 Y
-6237470.48+30151.6342*T-3874.21058*T*LN(T)+1.04921361*T**2
-5.3978814E-5*T**3+1.88036218E9*T**-1;                2450 Y
-44863.489+344.889895*T-50.58456*T*LN(T);                6000 N !

FUNCTION GHSERRU                298.15 -7561.873+127.866233*T
-22.9143287*T*LN(T)-0.004062566*T**2+1.7641E-7*T**3
+56377*T**-1;                1500 Y
-59448.103+489.516214*T-72.3241219*T*LN(T)+0.018726245*T**2
-1.952433E-6*T**3+1.1063885E7*T**-1;                2607 Y
-3.8588773E7+168610.517*T-21329.705*T*LN(T)+5.221639*T**2
-2.40245985E-4*T**3+1.30829926E10*T**-1;                2740 Y
-55768.304+364.482314*T-51.8816*T*LN(T);                6000 N !

FUNCTION GMOLIQ                298.15 +34085.045+117.224788*T
-23.56414*T*LN(T)-0.003443396*T**2+5.66283E-7*T**3+65812*T**-1
-1.30927E-10*T**4+4.24519E-22*T**7;                2896 Y
+3538.963+271.6697*T-42.63829*T*LN(T);                6000 N !

FUNCTION GPMOBCC                298.15 +YMOBCC#*EXP(ZMOBCC#); 6000 N !

FUNCTION MO2GAS                298.15 +892320.138+5.95304372*T
-37.156*T*LN(T)+3.61E-5*T**2-1.10858333E-7*T**3+113615*T**-1; 1000 Y
+878307.025+162.383892*T-60.077*T*LN(T)+0.0165846*T**2-2.3378E-6*T**3
+1706980*T**-1;                1800 Y
+1105100.83-1223.34666*T+124.219*T*LN(T)-0.05020415*T**2
+2.21706167E-6*T**3-5.07888E7*T**-1;                3100 Y
+641365.422+619.744903*T-105.798*T*LN(T)+6.5385E-4*T**2
+1.02916667E-7*T**3+1.25079E8*T**-1;                6000 N !

FUNCTION MOGAS                298.15 +651326.983-41.0946081*T
-21.0437*T*LN(T)+2.7252545E-4*T**2-4.77857833E-8*T**3
+5594.93*T**-1;                1600 Y
+633752.125+83.3186552*T-37.98605*T*LN(T)+0.007623775*T**2
-6.52545667E-7*T**3+3471277.5*T**-1;                3500 Y
+1134689.66-1617.69443*T+169.6658*T*LN(T)-0.03080567*T**2
+6.87557667E-7*T**3-2.240338E8*T**-1;                5000 Y

```

```
+1008188.16-1437.30781*T+150.7395*T*LN(T)-0.03086233*T**2
+7.54569333E-7*T**3-1.0601775E8*T**-1;          6200 Y
-929123.768+2587.60477*T-309.2377*T*LN(T)+0.017761425*T**2
-2.10949167E-7*T**3+1.426406E9*T**-1;          6200.01 N !
```

```
FUNCTION RTLNP          298.15 +R#*T*LN(1.0E-5*P);    6000 N !
FUNCTION UN_ASS         298.15 +0;                    6000 N !
FUNCTION VMOBCC         298.15 +9.34372E-6*EXP(AMOBCC#); 6000 N !
FUNCTION XMOBCC         298.15 +1*EXP(0.6923076*DMOBCC#)-1; 6000 N !
FUNCTION YMOBCC         298.15 +VMOBCC#*EXP(-EMOBCC#);  6000 N !
FUNCTION ZERO           298.15 +0;                    6000 N !
FUNCTION ZMOBCC         298.15 +1*LN(XMOBCC#);         6000 N !
```

```
$=====
$                                     $
$                               PHASES $
$                                     $
$=====
```

```
PHASE BCC_A2 %1          2 1 3 !
CONST BCC_A2           : MO PD RH RU : VA : !

PHASE FCC_A1 %2          2 1 1 !
CONST FCC_A1           : MO PD RH RU : VA : !

PHASE GAS:G %           1 1 !
CONST GAS:G            : MO MO2 PD RH RU : !

PHASE HCP_A3 %4          2 1 0.5 !
CONST HCP_A3           : MO PD RH RU : VA% : !

PHASE HCP_ORD:F %6       5 0.25 0.25 0.25 0.25 0.5 !
CONST HCP_ORD:F        : MO% RH% : MO% RH% : MO% RH% : MO% RH% : VA% : !

PHASE LIQUID:Y %         2 1 1 !
CONST LIQUID:Y         : MO+4 PD+2 RH+3 RU+4 : VA : !

PHASE MOPD2 %            2 1 2 !
CONST MOPD2            : MO : PD : !

PHASE SIGMA %           3 10 4 16 !
CONST SIGMA            : MO RU% PD RH : MO% : MO RU PD RH : !
```

```

$=====
$
$          PARAMETRES          $
$          $                    $
$=====

$ ===== [Mo]

PARAM G(BCC_A2,MO:VA;0)      298.15 +GHSERMO#+GPMOBCC#;      6000 N REF0 !
PARAM G(FCC_A1,MO:VA;0)      298.15 +GFCCMO#;      6000 N REF0 !
PARAM G(GAS,MO2;0)           298.15 +MO2GAS#+RTLNP#;      6000 N REF2 !
PARAM G(GAS,MO;0)            298.15 +MOGAS#+RTLNP#;      6000 N REF3 !
PARAM G(HCP_A3,MO:VA;0)      298.15 +GHCPMO#;      6000 N REF0 !
PARAM G(HCP_ORD,MO:MO:MO:MO:VA;0) 298.15 ZERO#;      6000 N TCPHD !
PARAM G(LIQUID,MO+4:VA;0)    298.15 +GMOLIQ#;      6000 N REF5 !
PARAM G(SIGMA,MO:MO:MO;0)    298.15 +490000+30*GHSERMO#; 6000 N TCPHD !

$ =====
$ ===== [Pd]
PARAM G(BCC_A2,PD:VA;0)      298.15 +GBCCPD#;      6000 N REF4 !
PARAM G(FCC_A1,PD:VA;0)      298.15 +GHSERPD#;      6000 N REF2 !
PARAM G(GAS,PD;0)            298.15 +F14562T#
+R#*T*LN(1.0E-5*P);          6000 N REF0 !
PARAM G(HCP_A3,PD:VA;0)      298.15 +GHCPPD#;      6000 N REF5 !
PARAM G(LIQUID,PD+2:VA;0)    298.15 +1302.731+170.964153*T
-32.211*T*LN(T)+0.007120975*T**2-1.919875E-6*T**3
+168687*T**-1;                600 Y
+23405.778-116.918419*T+10.8922031*T*LN(T)-0.027266568*T**2
+2.430675E-6*T**3-1853674*T**-1; 1828 Y
-12373.637+251.416903*T-41.17*T*LN(T); 6000 N REF0 !

$ =====
$ ===== [Rh]
PARAM G(BCC_A2,RH:VA;0)      298.15 +11151.172+127.320923*T
-24.0178336*T*LN(T)-0.003424186*T**2-1.68032E-7*T**3
+55846*T**-1;                1200 Y
-9367.852+301.071019*T-48.3766632*T*LN(T)+0.00966345*T**2
-1.512774E-6*T**3+3348162*T**-1; 2237 Y
-6218470.48+30146.9342*T-3874.21058*T*LN(T)+1.04921361*T**2
-5.3978814E-5*T**3+1.88036218E9*T**-1; 2450 Y
-25863.489+340.189895*T-50.58456*T*LN(T); 6000 N REF5 !

PARAM G(FCC_A1,RH:VA;0)      298.15 +GHSERRH#;      6000 N REF0 !
PARAM G(GAS,RH;0)            298.15 +F14791T#
+R#*T*LN(1.0E-5*P);          6000 N REF0 !

```

```

PARAM G(HCP_A3,RH:VA;0)          298.15 +GH CPRH#;          6000 N REF5 !

PARAM G(HCP_ORD,RH:RH:RH:RH:VA;0) 298.15 ZERO#;          6000 N TCPHD !

PARAM G(LIQUID,RH+3:VA;0)         298.15 +11244.082+125.099593*T
-24.0178336*T*LN(T)-0.003424186*T**2-1.68032E-7*T**3
+55846*T**-1;          700 Y
+35898.508-147.926418*T+15.6492377*T*LN(T)-0.028665357*T**2
+2.100572E-6*T**3-2638940*T**-1;          2237 Y
-18208.54+332.974832*T-50.58456*T*LN(T);          6000 N REF0 !

$ =====
$ ===== [Ru]
PARAM G(BCC_A2,RU:VA;0)          298.15 +GHSERRU#+21500-5.05*T; 6000 N REF5 !

PARAM G(FCC_A1,RU:VA;0)          298.15 +4938.127+125.466233*T
-22.9143287*T*LN(T)-0.004062566*T**2+1.7641E-7*T**3
+56377*T**-1;          1500 Y
-46948.103+487.116214*T-72.3241219*T*LN(T)+0.018726245*T**2
-1.952433E-6*T**3+1.1063885E7*T**-1;          2607 Y
-3.8576273E7+168608.117*T-21329.705*T*LN(T)+5.221639*T**2
-2.40245985E-4*T**3+1.30829926E10*T**-1;          2740 Y
-43268.304+362.082314*T-51.8816*T*LN(T);          6000 N REF5 !

PARAM G(GAS,RU;0)                298.15 +F14820T#
+R#*T*LN(1.0E-5*P);          6000 N REF5 !

PARAM G(HCP_A3,RU:VA;0)          298.15 +GHSERRU#;          6000 N REF5 !

PARAM G(LIQUID,RU+4:VA;0)         298.15 +19918.743+119.467485*T
-22.9143287*T*LN(T)-0.004062566*T**2+1.7641E-7*T**3
+56377*T**-1;          800 Y
+50827.232-179.818561*T+19.539341*T*LN(T)-0.026524167*T**2
+1.667839E-6*T**3-3861125*T**-1;          2607 Y
-17161.807+349.673561*T-51.8816*T*LN(T);          6000 N REF0 !

$ =====
$ ===== [Mo,Pd]
PARAM G(BCC_A2,MO,PD:VA;0)       298.15 +49140-11.7*T;          6000 N TCPHD !

PARAM G(FCC_A1,MO,PD:VA;0)       298.15 -21300-5.9*T;          6000 N TCPHD !
PARAM G(FCC_A1,MO,PD:VA;1)       298.15 +67680-23.7*T;          6000 N TCPHD !

PARAM G(HCP_A3,MO,PD:VA;0)       298.15 -23078-2.73*T;          6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_A3,MO,PD:VA;1)       298.15 +30639;          6000 N TCPHD !

PARAM G(LIQUID,MO+4,PD+2:VA;0)   298.15 -46480+12*T;          6000 N TCPHD !
PARAM G(LIQUID,MO+4,PD+2:VA;1)   298.15 +79600-29*T;          6000 N TCPHD !

PARAM G(MOPD2,MO:PD;0)           298.15 -28600+0.6*T+GHSERMO#
+2*GHSERPD#;          6000 N TCPHD !

PARAM G(SIGMA,MO:MO:PD;0)        298.15 +14*GHSERMO#+16*GHSERPD#+180000
+30*T;          6000 N TCPHD !
PARAM G(SIGMA,PD:MO:MO;0)        298.15 +10*GHSERPD#+20*GHSERMO#+330000

```

```

-200*T;
PARAM G(SIGMA,PD:MO:PD;0) 298.15 +26*GHSERPD#+4*GHSERMO#+140000 6000 N TCPHD !
-80*T; 6000 N TCPHD !

$ =====
$ ===== [Mo, Rh]
PARAM G(BCC_A2,MO,RH:VA;0) 298.15 -38100-25.1*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(BCC_A2,MO,RH:VA;1) 298.15 +51300+5.1*T; 6000 N TCPHD !

PARAM G(FCC_A1,MO,RH:VA;0) 298.15 -64300-24.6*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(FCC_A1,MO,RH:VA;1) 298.15 78500; 6000 N TCPHD !

PARAM G(HCP_A3,MO,RH:VA;0) 298.15 -77220-20.7*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_A3,MO,RH:VA;1) 298.15 +81400; 6000 N TCPHD !

PARAM G(HCP_ORD,MO,RH:MO,RH:RH:VA;0) 298.15 -55700; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,MO,RH:RH:MO,RH:RH:VA;0) 298.15 -55700; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,MO,RH:RH:RH:MO,RH:VA;0) 298.15 -55700; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,MO:MO:MO:RH:VA;0) 298.15 +22800; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,MO:MO:RH:MO:VA;0) 298.15 +22800; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,MO:MO:RH:RH:VA;0) 298.15 -22900; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,MO:RH:MO:MO:VA;0) 298.15 +22800; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,MO:RH:MO:RH:VA;0) 298.15 -22900; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,MO:RH:RH:MO:VA;0) 298.15 -22900; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,MO:RH:RH:RH:VA;0) 298.15 -30200; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,RH:MO,RH:MO,RH:RH:VA;0) 298.15 -55700; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,RH:MO,RH:RH:MO,RH:VA;0) 298.15 -55700; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,RH:MO:MO:MO:VA;0) 298.15 +22800; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,RH:MO:MO:RH:VA;0) 298.15 -22900; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,RH:MO:RH:MO:VA;0) 298.15 -22900; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,RH:MO:RH:RH:VA;0) 298.15 -30200; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,RH:RH:MO,RH:MO,RH:VA;0) 298.15 -55700; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,RH:RH:MO:MO:VA;0) 298.15 -22900; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,RH:RH:MO:RH:VA;0) 298.15 -30200; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_ORD,RH:RH:RH:MO:VA;0) 298.15 -30200; 6000 N TCPHD !

PARAM G(LIQUID,MO+4,RH+3:VA;0) 298.15 -59400-23.9*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(LIQUID,MO+4,RH+3:VA;1) 298.15 +68300; 6000 N TCPHD !

PARAM G(SIGMA,MO:MO:RH;0) 298.15 +14*GHSERMO#+16*GHSERRH# 6000 N TCPHD !
-50000;
PARAM G(SIGMA,RH:MO:MO;0) 298.15 +10*GHSERRH#+20*GHSERMO#-100000 6000 N TCPHD !
-200*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(SIGMA,RH:MO:RH;0) 298.15 +26*GHSERRH#+4*GHSERMO#+240000 6000 N TCPHD !
-90*T; 6000 N TCPHD !

$ =====
$ ===== [Mo, Ru]
PARAM G(BCC_A2,MO,RU:VA;0) 298.15 -3660-4.179*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(BCC_A2,MO,RU:VA;1) 298.15 +17588; 6000 N TCPHD !

PARAM G(FCC_A1,MO,RU:VA;0) 298.15 -56000+20*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(FCC_A1,MO,RU:VA;1) 298.15 -9000; 6000 N TCPHD !

PARAM G(HCP_A3,MO,RU:VA;0) 298.15 -8790-5.365*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_A3,MO,RU:VA;1) 298.15 55114-22.65*T; 6000 N TCPHD !

```

```

PARAM G(LIQUID,MO+4,RU+4:VA;0) 298.15 -53006+12.2*T;          6000 N TCPHD !
PARAM G(LIQUID,MO+4,RU+4:VA;1) 298.15 +1730;                6000 N TCPHD !

PARAM G(SIGMA,MO:MO:RU;0)      298.15 +10*GHSERMO#+4*GHSERMO#+16*GHSERRU#
+473550;                      6000 N TCPHD !
PARAM G(SIGMA,RU:MO:MO;0)      298.15 +10*GHSERRU#+20*GHSERMO#+89184
-154.62*T;                    6000 N TCPHD !
PARAM G(SIGMA,RU:MO:RU;0)      298.15 +10*GHSERRU#+4*GHSERMO#+16*GHSERRU#
+34130+54*T;                  6000 N TCPHD !

$ =====
$ ===== [Pd,Rh]
PARAM L(BCC_A2,PD,RH:VA;0)     298.15 +10200;                6000 N TCPHD !

PARAM L(FCC_A1,PD,RH:VA;0)     298.15 +24746-4.17*T;          6000 N GOS20 !
PARAM L(FCC_A1,PD,RH:VA;1)     298.15 -2025+0.92*T;          6000 N GOS20 !

PARAM G(HCP_A3,PD,RH:VA;0)     298.15 +26701;                6000 N GOS16 !
PARAM G(HCP_A3,PD,RH:VA;1)     298.15 +7969;                6000 N GOS16 !

PARAM L(LIQUID,PD+2,RH+3:VA;0) 298.15 +13418.5+0*T;          6000 N GOS20 !

$ =====
$ ===== [Pd,Ru]
PARAM L(BCC_A2,PD,RU:VA;0)     298.15 +24000;                6000 N GOS16 !
PARAM L(BCC_A2,PD,RU:VA;1)     298.15 -4000;                6000 N TCPHD !

PARAM L(FCC_A1,PD,RU:VA;0)     298.15 +34852-5.308*T;          6000 N GOS16 !
PARAM L(FCC_A1,PD,RU:VA;1)     298.15 +2767.19;              6000 N GOS16 !

PARAM G(HCP_A3,PD,RU:VA;0)     298.15 +55996.64-0.261*T;        6000 N GOS16 !
PARAM G(HCP_A3,PD,RU:VA;1)     298.15 +14662.79;              6000 N GOS16 !

PARAM L(LIQUID,PD+2,RU+4:VA;0) 298.15 +21698.3+2.496*T;          6000 N GOS16 !

$ =====
$ ===== [Rh,Ru]
PARAM G(FCC_A1,RH,RU:VA;0)     298.15 -6013.6-1.62*T;          6000 N GOS16 !
PARAM G(FCC_A1,RH,RU:VA;1)     298.15 +3727.8;                6000 N GOS16 !

PARAM G(HCP_A3,RH,RU:VA;0)     298.15 -1654;                6000 N GOS16 !
PARAM G(HCP_A3,RH,RU:VA;1)     298.15 +2703.8;              6000 N GOS16 !

PARAM L(LIQUID,RH+3,RU+4:VA;0) 298.15 +0+0*T;                6000 N GOS16 !

$ =====
$ ===== [Mo,Pd,Rh]
PARAM G(BCC_A2,MO,PD,RH:VA;0)  298.15 -200000;          6000 N TCPHD !

PARAM G(FCC_A1,MO,PD,RH:VA;0)  298.15 -260000;          6000 N TCPHD !

PARAM G(HCP_A3,MO,PD,RH:VA;0)  298.15 -200000;          6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_A3,MO,PD,RH:VA;1)  298.15 -365000;          6000 N TCPHD !
PARAM G(HCP_A3,MO,PD,RH:VA;2)  298.15 -300000;          6000 N TCPHD !

```

```

PARAM G(LIQUID,MO+4,PD+2,RH+3:VA;0) 298.15 -260000; 6000 N TCPHD !

PARAM G(SIGMA,PD:MO:RH;0) 298.15 +UN_ASS#; 6000 N TCPHD !
PARAM G(SIGMA,RH:MO:PD;0) 298.15 +UN_ASS#; 6000 N TCPHD !

$ =====
$ ===== [Mo,Pd,Ru]
PARAM G(BCC_A2,MO,PD,RU:VA;0) 298.15 -250000+50*T; 6000 N REF0 !

PARAM G(FCC_A1,MO,PD,RU:VA;0) 298.15 -240000+44*T; 6000 N REF0 !
PARAM G(FCC_A1,MO,PD,RU:VA;1) 298.15 -130000+44*T; 6000 N REF0 !
PARAM G(FCC_A1,MO,PD,RU:VA;2) 298.15 -130000+44*T; 6000 N REF0 !

PARAM G(HCP_A3,MO,PD,RU:VA;0) 298.15 -120000; 6000 N REF0 !
PARAM G(HCP_A3,MO,PD,RU:VA;1) 298.15 -350000+60*T; 6000 N REF0 !
PARAM G(HCP_A3,MO,PD,RU:VA;2) 298.15 -170000; 6000 N REF0 !

PARAM G(LIQUID,MO+4,PD+2,RU+4:VA;0) 298.15 -20000; 6000 N TCPHD!

PARAM G(SIGMA,PD,RU:MO:MO;0) 298.15 +100000-130*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(SIGMA,PD:MO:RU;0) 298.15 +10*GHSERPDP#+4*GHSERMO#+16*GHSERRU#
+860000-100*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(SIGMA,RU:MO:MO,PD;0) 298.15 +100000-200*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(SIGMA,RU:MO:PD;0) 298.15 +10*GHSERRU#+4*GHSERMO#+16*GHSERPDP#
+600000-100*T; 6000 N TCPHD !

$ =====
$ ===== [Mo,Rh,Ru]
PARAM G(BCC_A2,MO,RH,RU:VA;0) 298.15 -180000-5*T; 6000 N TCPHD !

PARAM G(FCC_A1,MO,RH,RU:VA;0) 298.15 -100000; 6000 N TCPHD !

PARAM G(HCP_A3,MO,RH,RU:VA;0) 298.15 -200000; 6000 N TCPHD !

PARAM G(LIQUID,MO+4,RH+3,RU+4:VA;0) 298.15 -180000; 6000 N TCPHD !

PARAM G(SIGMA,RH:MO:RU;0) 298.15 +500000; 6000 N TCPHD !
PARAM G(SIGMA,RU:MO:MO,RH;0) 298.15 +400000-3250*T; 6000 N TCPHD !
PARAM G(SIGMA,RU:MO:RH;0) 298.15 +400000; 6000 N TCPHD !

$ =====
$ ===== [Pd,Rh,Ru]
PARAM G(BCC_A2,PD,RH,RU:VA;0) 298.15 +30000; 6000 N TCPHD !

PARAM G(HCP_A3,PD,RH,RU:VA;0) 298.15 -40000; 6000 N TCPHD !

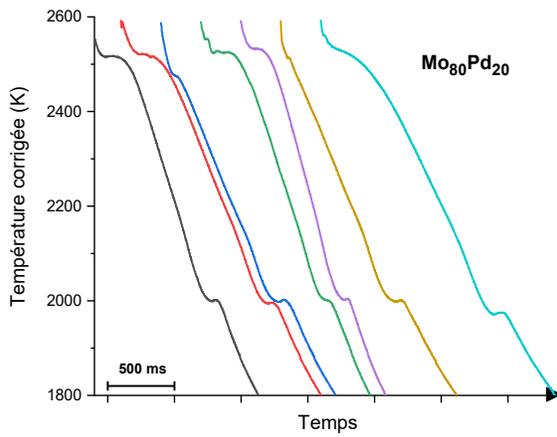
PARAM G(LIQUID,PD+2,RH+3,RU+4:VA;0) 298.15 -20000; 6000 N TCPHD !

```

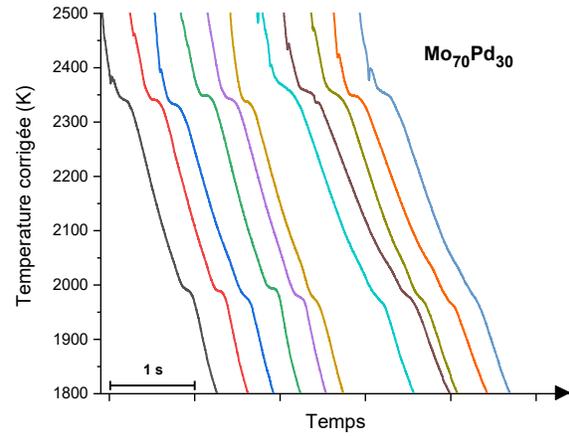
LIST_OF_REFERENCES

NUMBER	SOURCE
REF0	'A T Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements, Calphad 15(1991)4 p 317-425; also in NPL Report DMA(A)195 Rev. August 1990'
REF2	'M02<G> T.C.R.A.S Class: 6 Data by T.C.R.A.S. Oct 1996, from SSUB'
REF3	'M01<G> T.C.R.A.S Class: 1 MOLYBDENUM <GAS>, from SSUB'
REF4	'J O Andersson, Calphad 12 9-23, TRITA-MAC 321 (1986); C-Fe-Mo'
REF5	'PURE4 - SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 4.6), developed by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), 1991-2008, and provided by TCSAB (Jan. 2008).'
GOS16	'S. Gossé et al., Pd-Rh-Ru in JNM, 2016'
GOS20	'S. Gossé et al., correction Pd-Rh-0 to be published, 2020'
TCPHD	'Théo CROZE PhD
!	

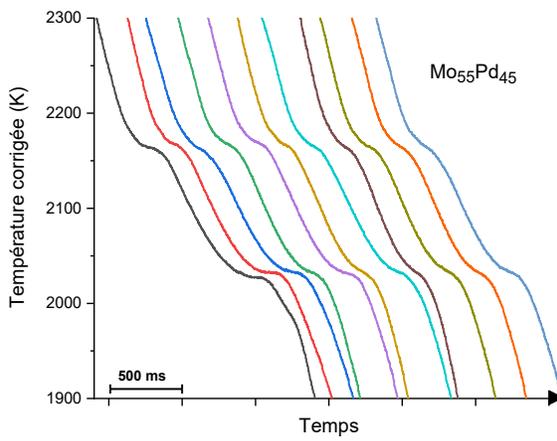
VII.3. Analyses pyrométriques : système Mo-Pd



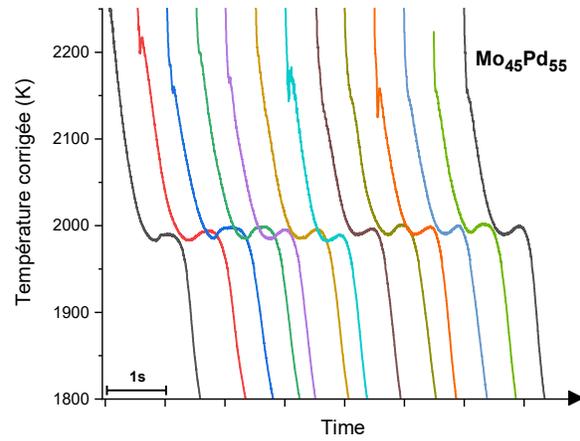
(a)



(b)

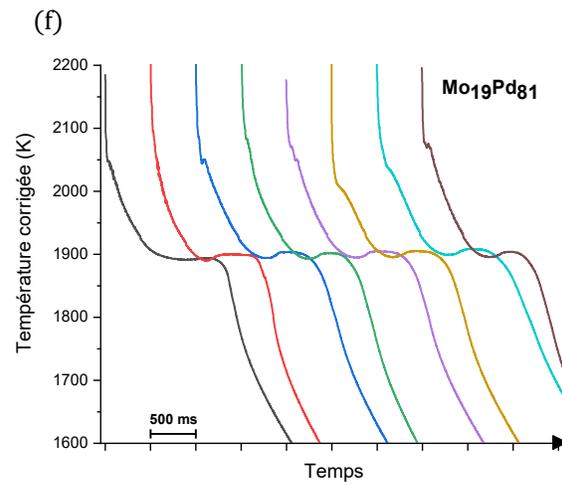
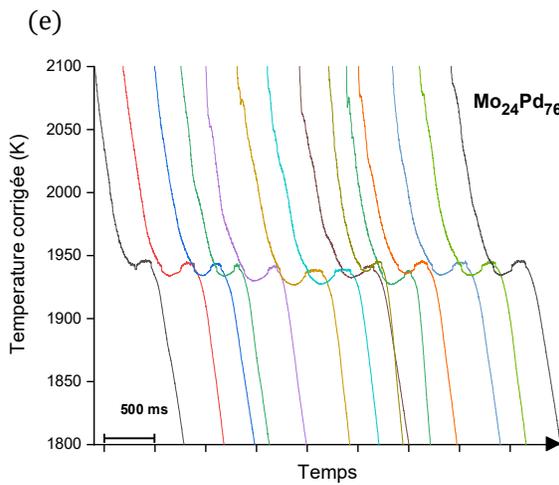
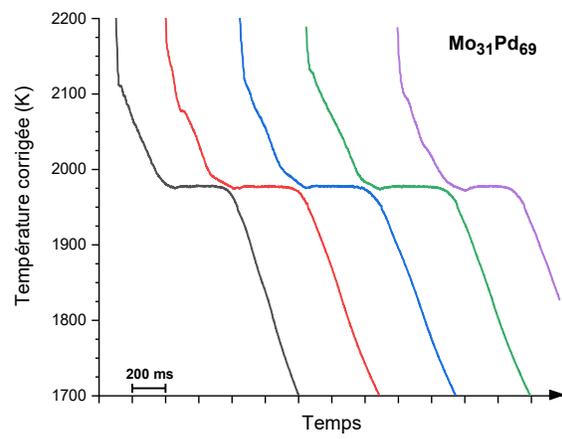
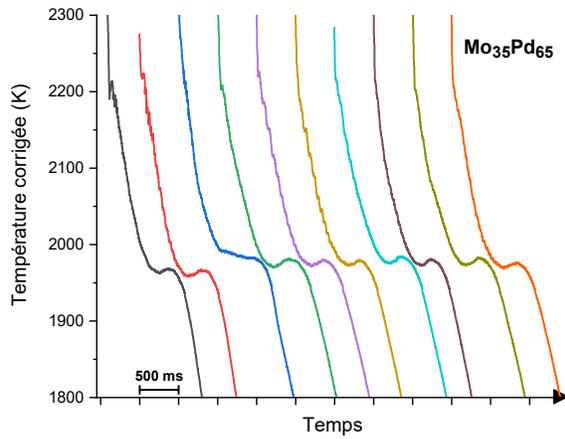


(c)



(d)

Thermogrammes échantillons Mo-Pd réalisés avec le montage expérimental présenté Chapitre II.1

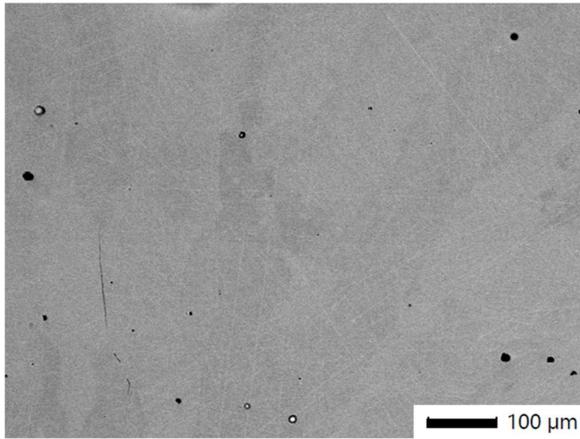


(g)

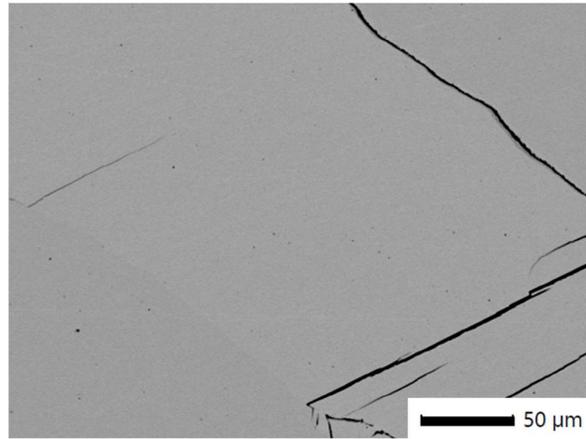
(h)

Thermogrammes échantillons Mo-Pd réalisés avec le montage expérimental présenté Chapitre II.1

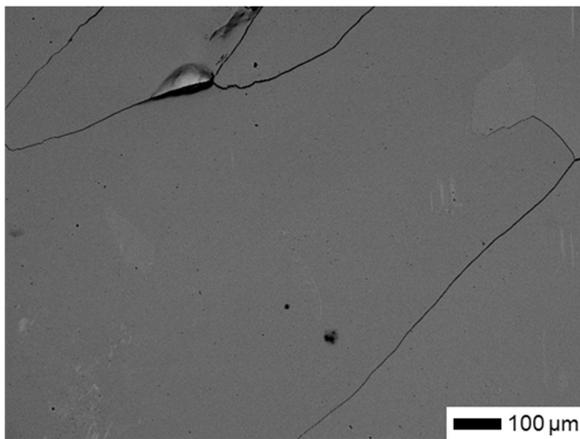
VII.4. Clichés d'échantillons Mo-Rh monophasés



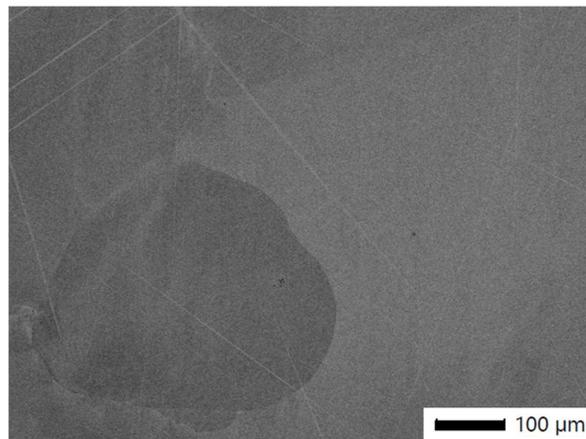
(a) Mo₄₇Rh₅₃ 970 K / 1000 h



(b) Mo₂₈Rh₇₂ 970 K / 1000 h

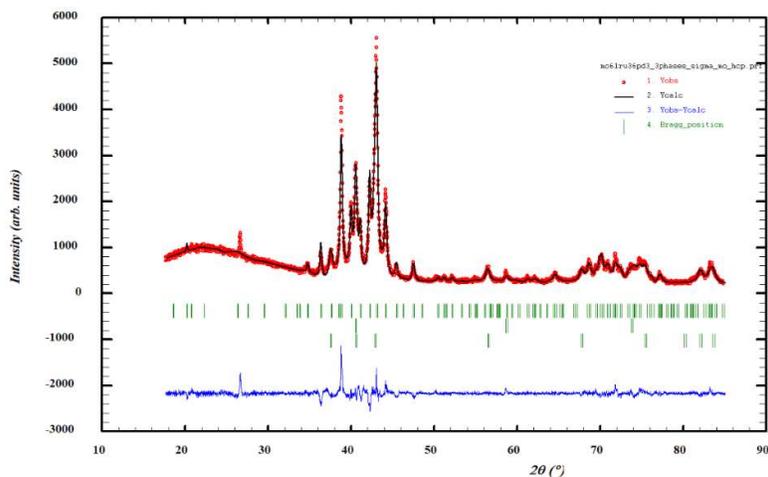


(c) Mo₂₂Rh₇₈ 970 K / 1000 h



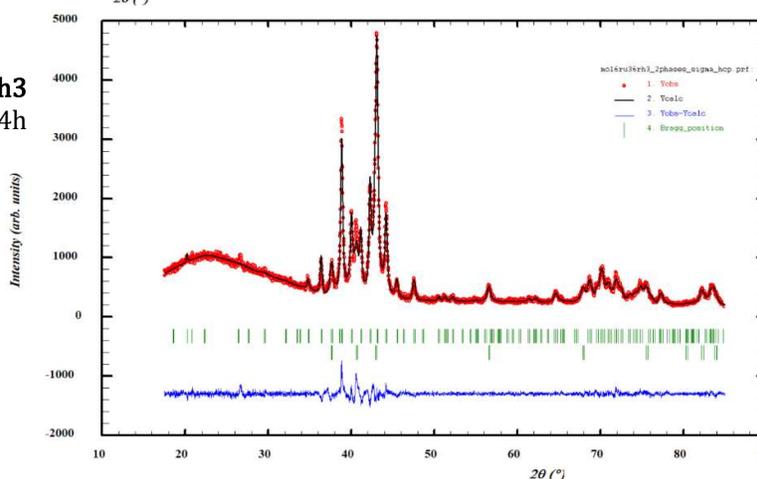
(d) Mo₁₄Rh₈₆ 970 K / 1000 h

Cliché MEB-BSE d'échantillon Mo-Rh après recuits

VII.5. Analyses DRX des échantillons σ ternaires

Mo61Ru36Pd3
1973 K - 4h

Mo61Ru36Rh3
1973 K - 4h

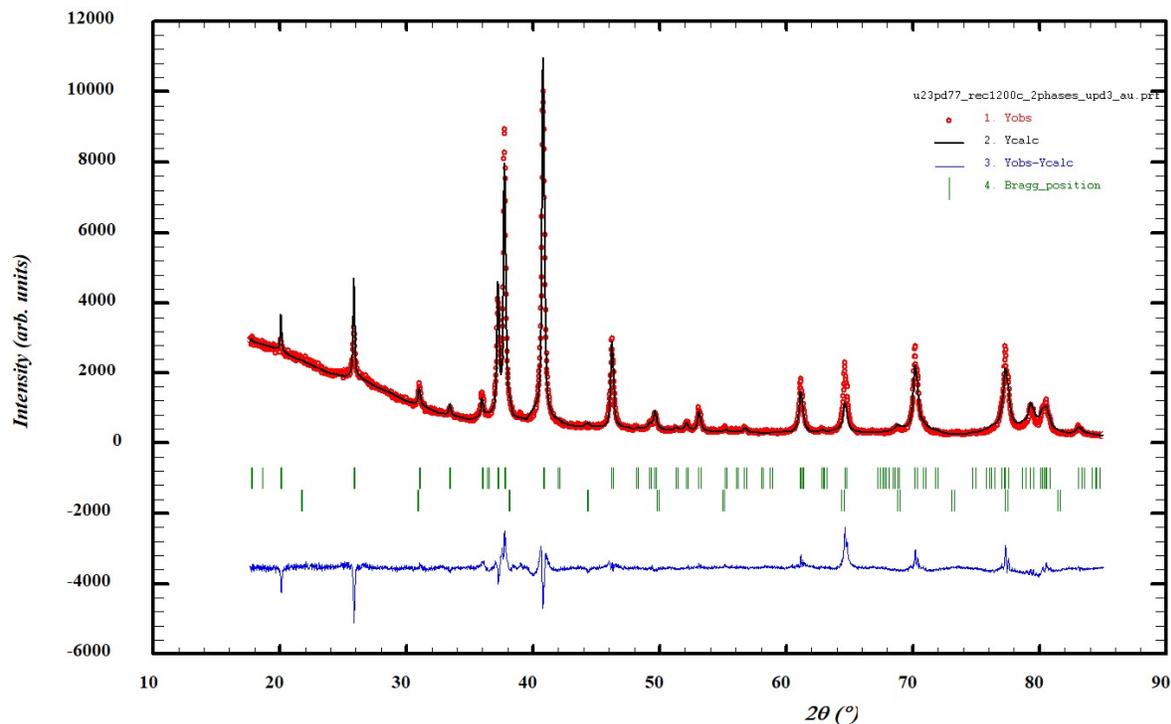


Diffractogrammes affinés par méthode Rietveld des échantillons Mo61Ru36Pd3 et Mo61Ru36Pd3

RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Mo61Ru36Pd3	Mo61Ru36Rh3
Nombre de phase	3	2
σ (P42/mnm)		
Paramètre de maille (Å)	a = 9,563 (1) c = 4,9410 (5)	a = 9,5533 (8) c = 4,9363 (4)
Rf-factor	5,65	3,59
hcp (P63/mmc)		
Paramètre de maille (Å)	a = 2,7648 (4) c = 4,446 (1)	a = 2,7596 (3) c = 4,4398 (6)
Rf-factor	1,75	1,67
bcc (Im3m)		
Paramètre de maille (Å)	a = 3,1448 (5)	-
Rf-factor	2,28	-
χ^2	3,55	2,24

VII.6. Analyses DRX échantillon Pd77U23

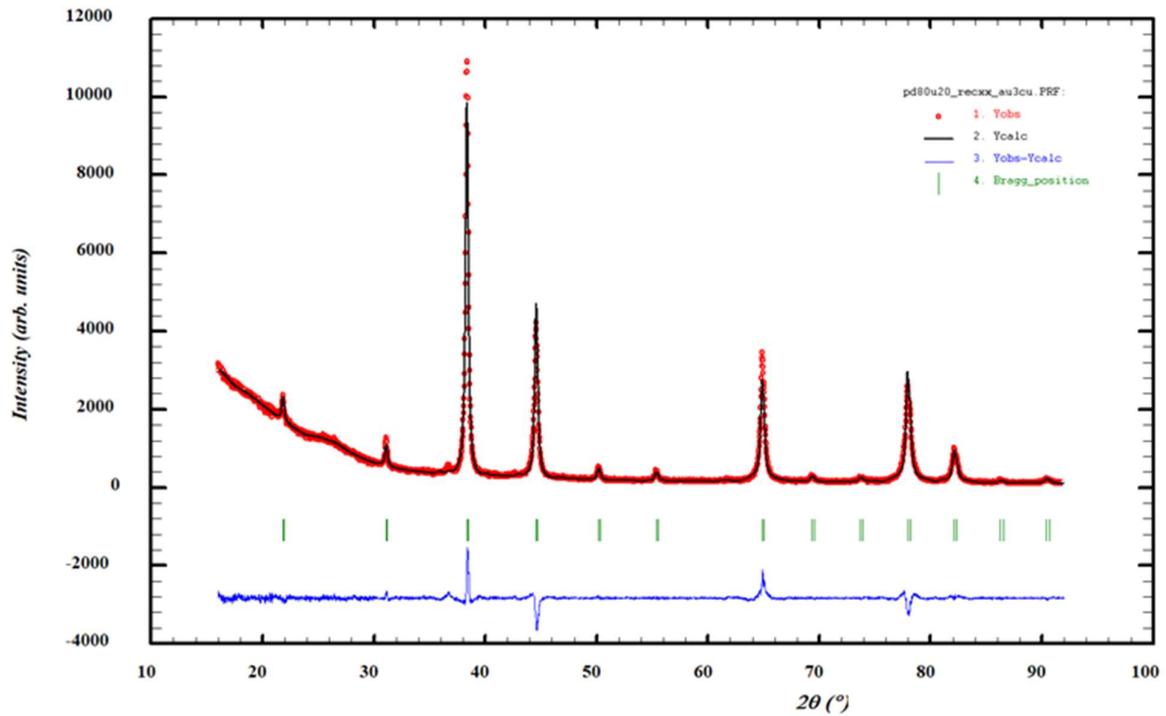


Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Pd77U23 recuit à 1473 K

RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Pd77U23
Nombre de phase	2
TiNi₃ (P63/mmc)	
Paramètre de maille (Å)	a = 5,7643 (3) c = 9,5304 (6)
Rf-factor	28,3
AuCu₃ (Pm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 4,090 (2)
Rf-factor	40,4
χ^2	9,54

VII.7. Analyses DRX échantillon Pd80U20

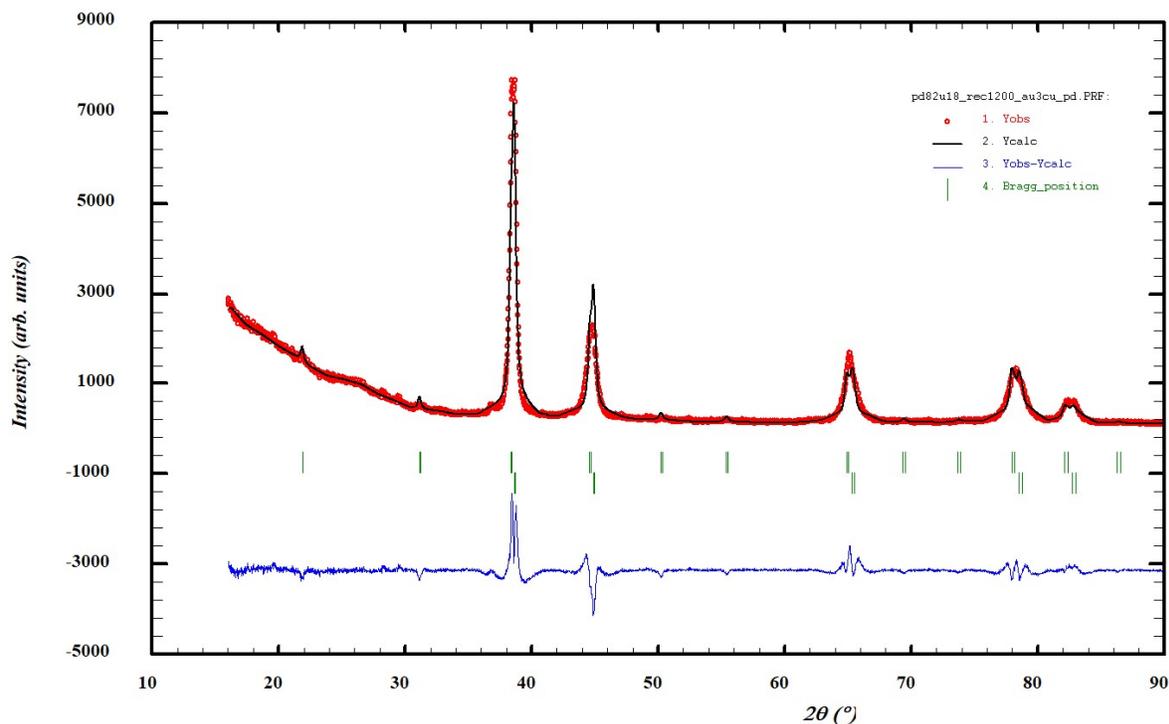


Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Pd80U20 recuit à 1473 K

RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Pd80U20
AuCu_3 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$)	$\text{Pd}_{3,26}\text{U}_{0,74}$
Paramètre de maille (Å)	$a = 4,062$ (1)
Rf-factor	3,28
χ^2	4,34

VII.8. Analyses DRX échantillon Pd82U18

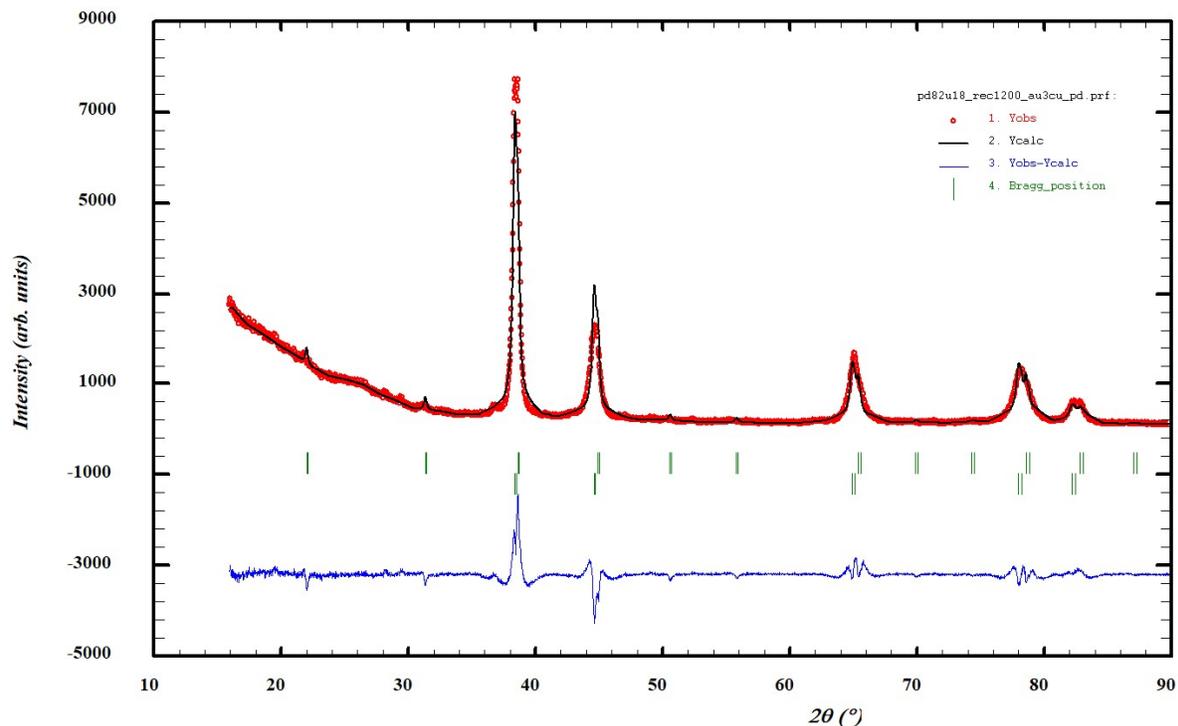


Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Pd82U18 recuit à 1473 K

RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Pd82U18
Nombre de phase	2
AuCu₃ (Pm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 4,0613 (6)
Rf-factor	6,06
fcc (Fm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 4,0364 (6)
Rf-factor	6,9
χ^2	13,0

VII.9. Analyses DRX échantillon Pd60U40

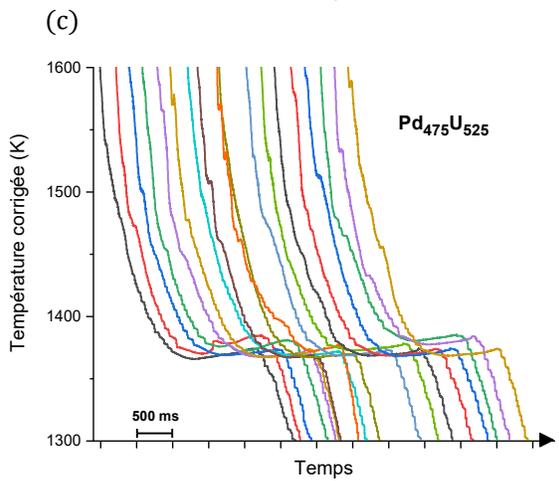
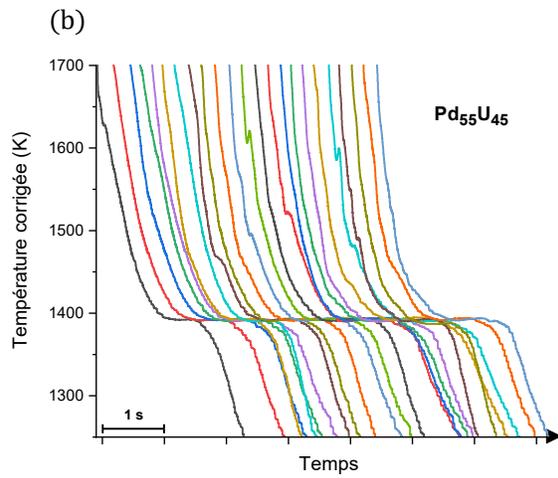
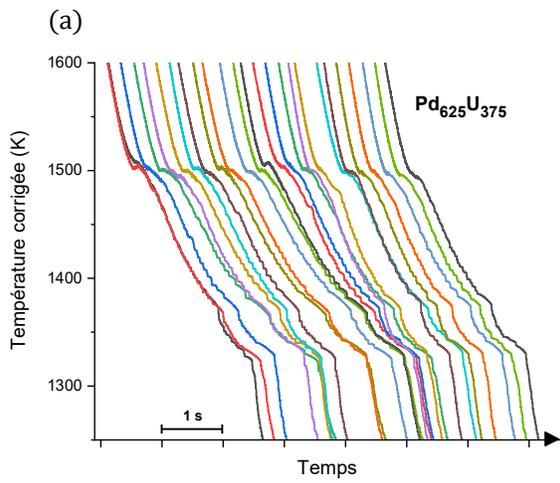
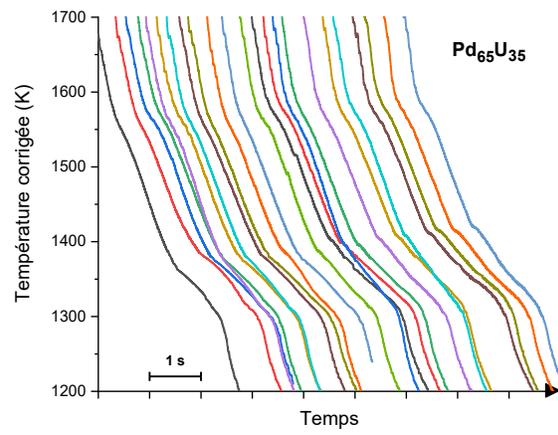
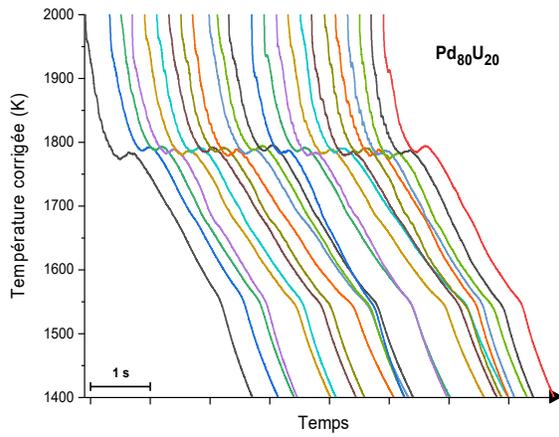


Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Pd60U40 recuit à 1473 K

RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Pd60U40
Nombre de phase	2
TiNi₃ (P63/mmc)	
Paramètre de maille (Å)	a = 5,7715 (3) c = 9,6430 (6)
Rf-factor	53,0
α-U (Cmcm)	
Paramètre de maille (Å)	a = 2,854 (1) b = 5,870 (1) c = 4,955 (1)
Rf-factor	29,4
χ ²	10.8

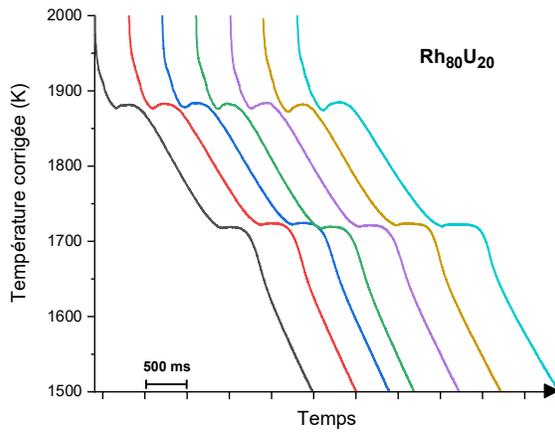
VII.10. Analyses pyrométriques : système Pd-U



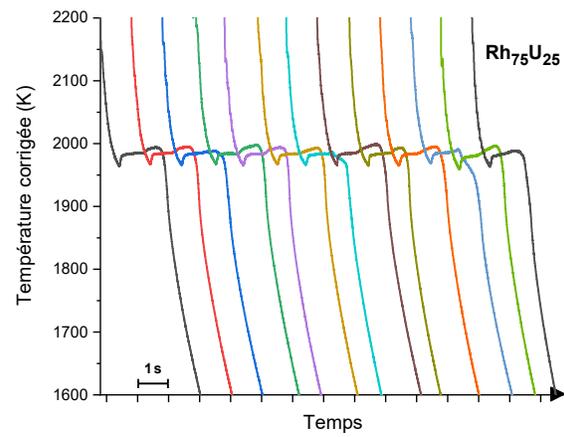
(e)

Thermogrammes échantillons Pd-U réalisés avec le montage expérimental présenté Chapitre II.1

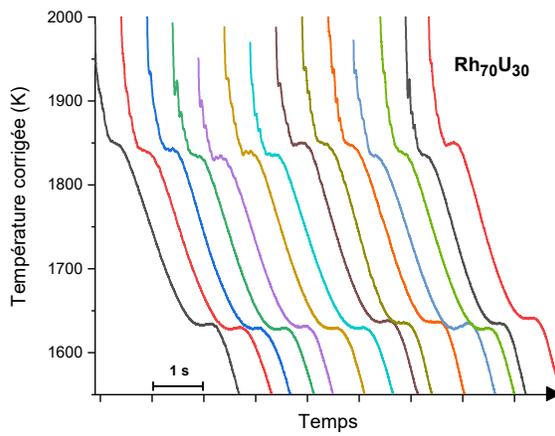
VII.11. Analyses pyrométriques : système Rh-U



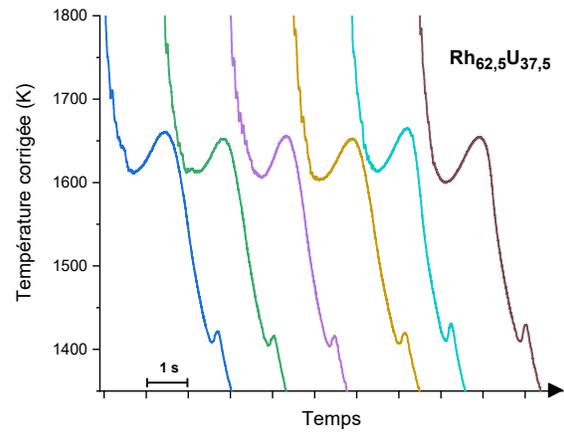
(a)



(b)



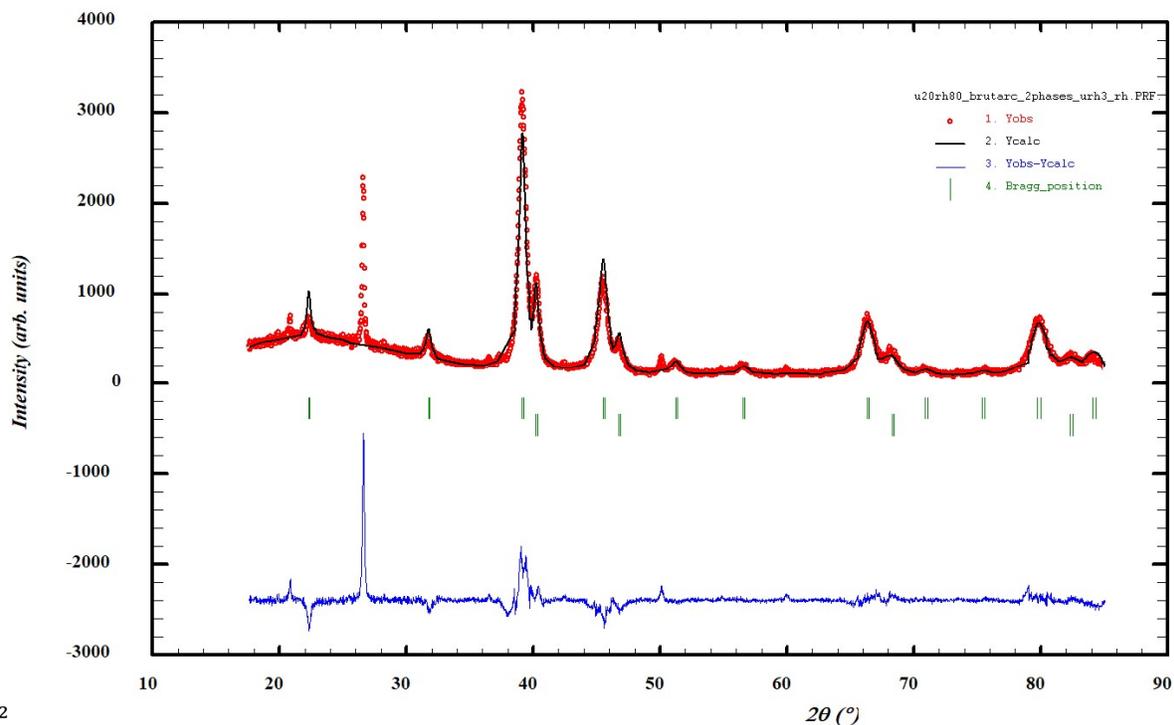
(c)



(d)

Thermogrammes échantillons Rh-U réalisés avec le montage expérimental présenté Chapitre II.1

VII.12. Analyses DRX échantillon Rh80U20

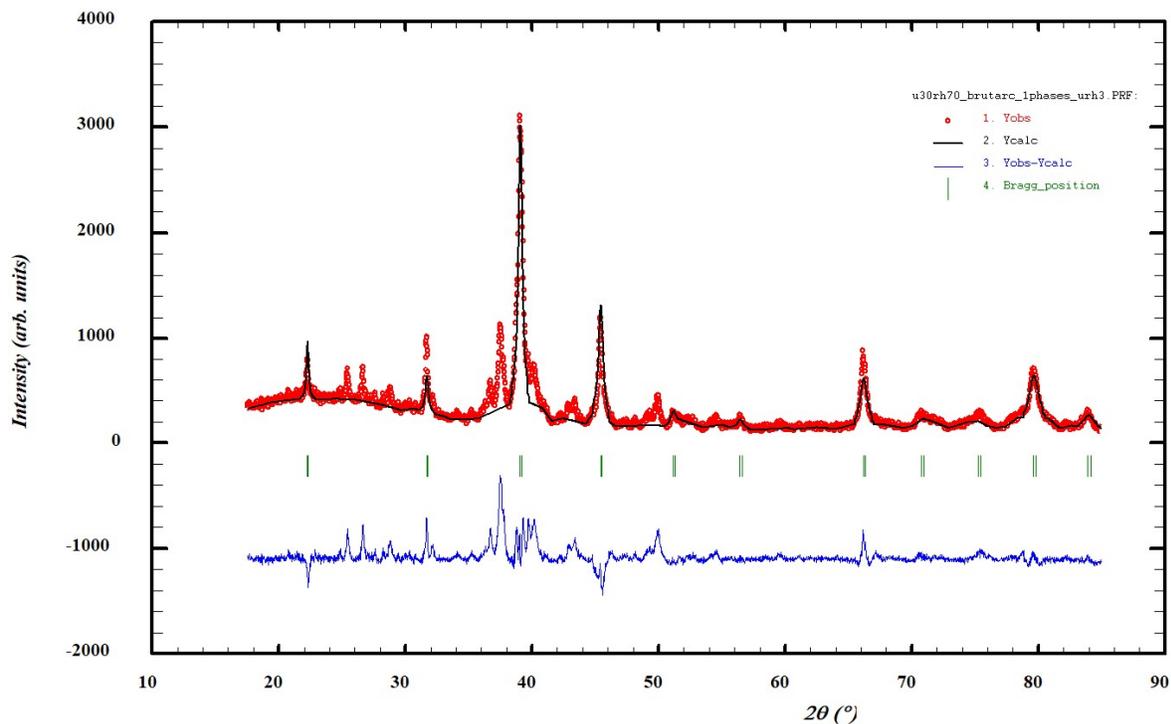


Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Rh80U20 brut d'arc.

RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Rh80U20
Nombre de phase	2
AuCu₃ (Pm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 3,984 (1)
Rf-factor	13,9
Rh-fcc (Fm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 3,882 (1)
Rf-factor	14,5
χ^2	28,3

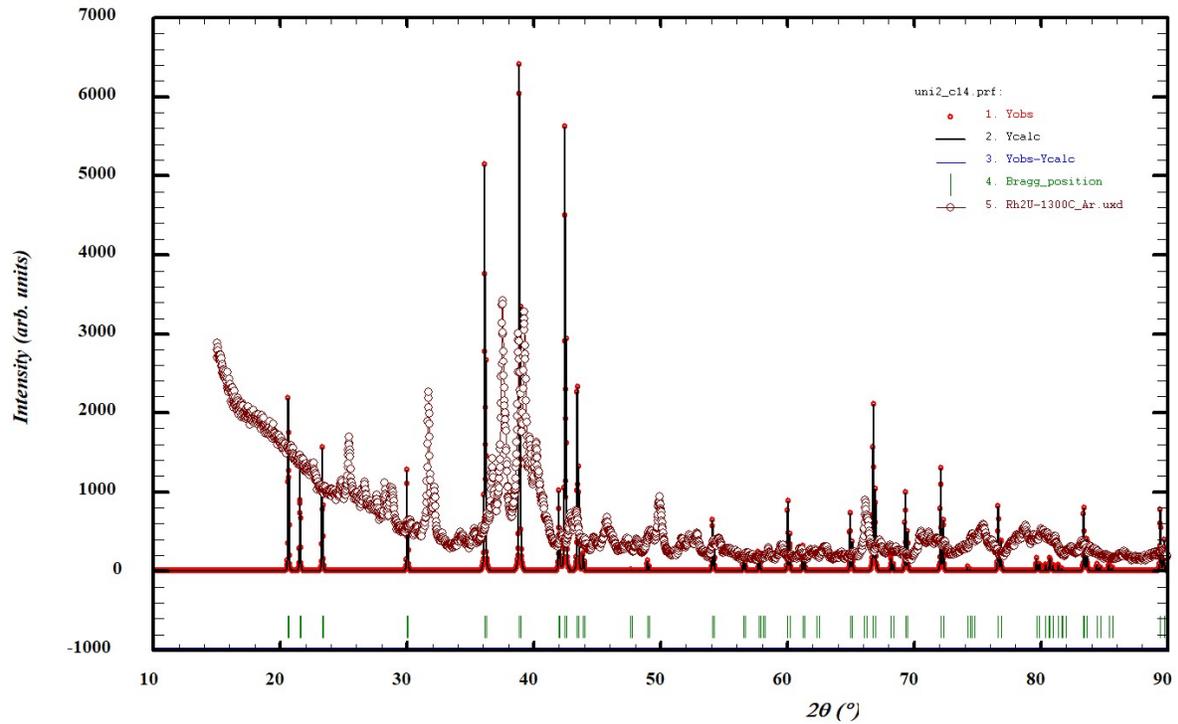
VII.13. Analyses DRX échantillon Rh70U30



Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Rh70U30 brut d'arc.

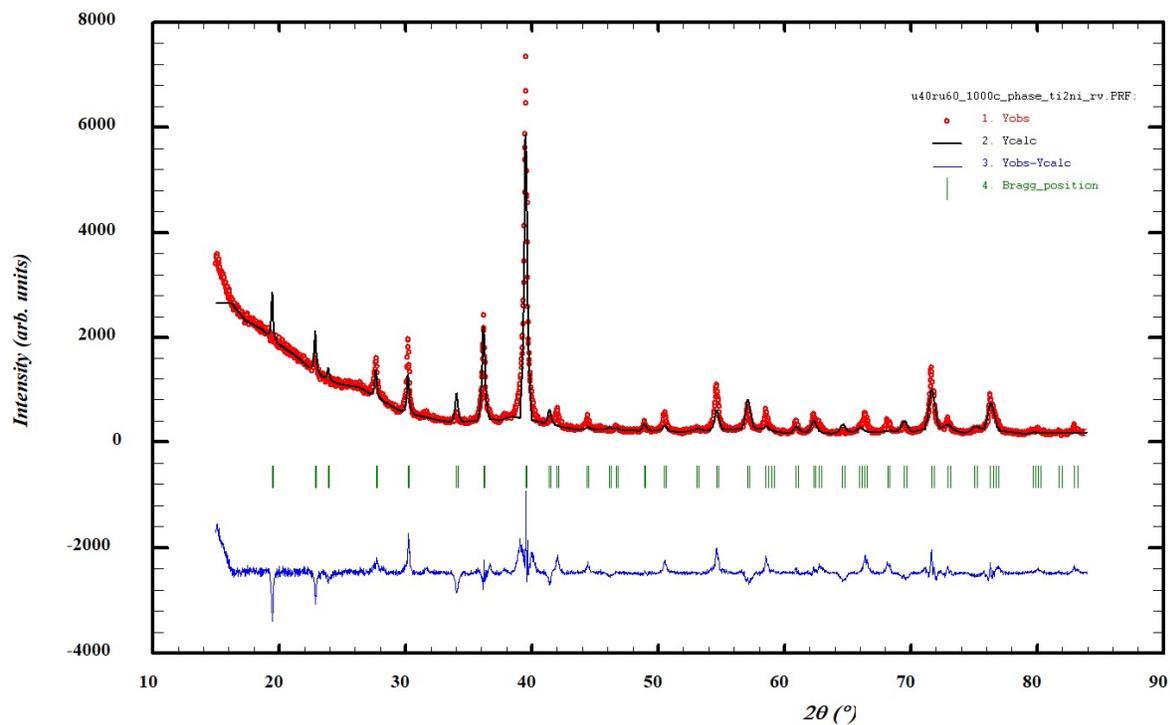
RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Rh70U30
Nombre de phase	2
AuCu₃ (Pm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 3,9911 (7)
Rf-factor	15,3
Non-identifiée	
χ^2	52,5

VII.14. Analyses DRX échantillon Rh₂U

Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Rh₂U recuit à 1323 K comparé au diffractogramme d'une structure C14 comme proposé par Kleykamp & Kang, Journal of Nuclear Materials (1974)

VII.15. Analyses DRX échantillon Ru60U40

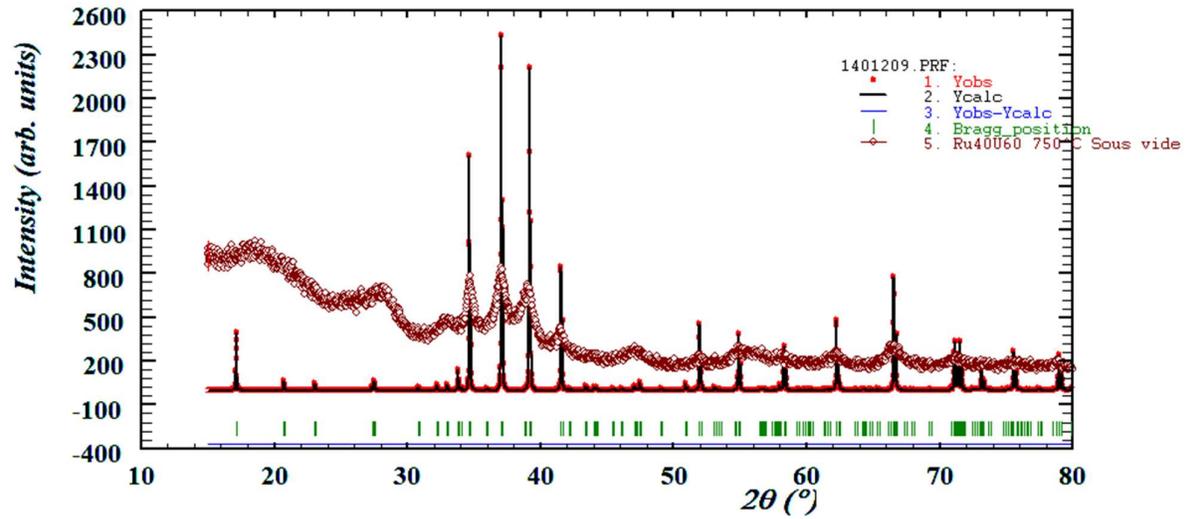


Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Ru60U40 recuit à 1273 K.

RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

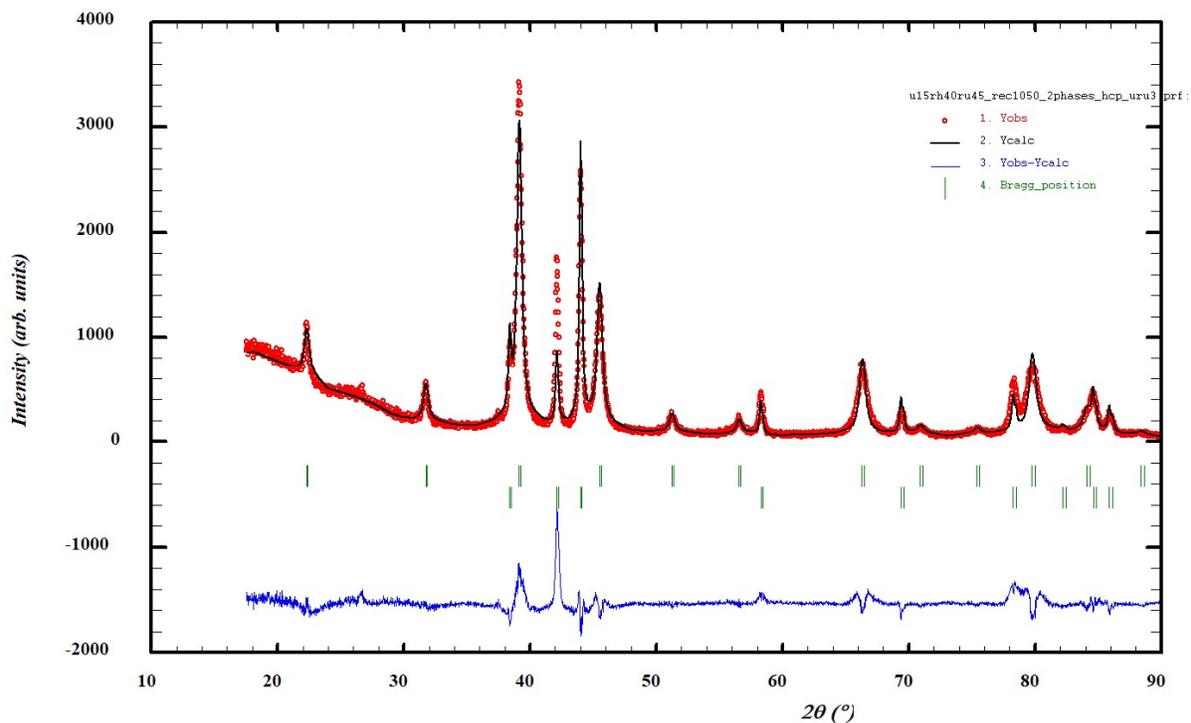
Echantillon	Ru60U40
Nombre de phase	1
Ti₂Ni (Fd3m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 12,899 (1)
Rf-factor	32,7
χ^2	28,6

VII.16. Analyses DRX échantillon Ru40U60



Diffractogramme de Ru40U60 recuit à 1073 K (cercles creux) comparé à la structure monoclinique de RuU₂ proposée par Berndt & Dwight, Transactions of the Metallurgical Society of AIME (1965)

VII.17. Analyses DRX échantillon Rh40Ru45U15

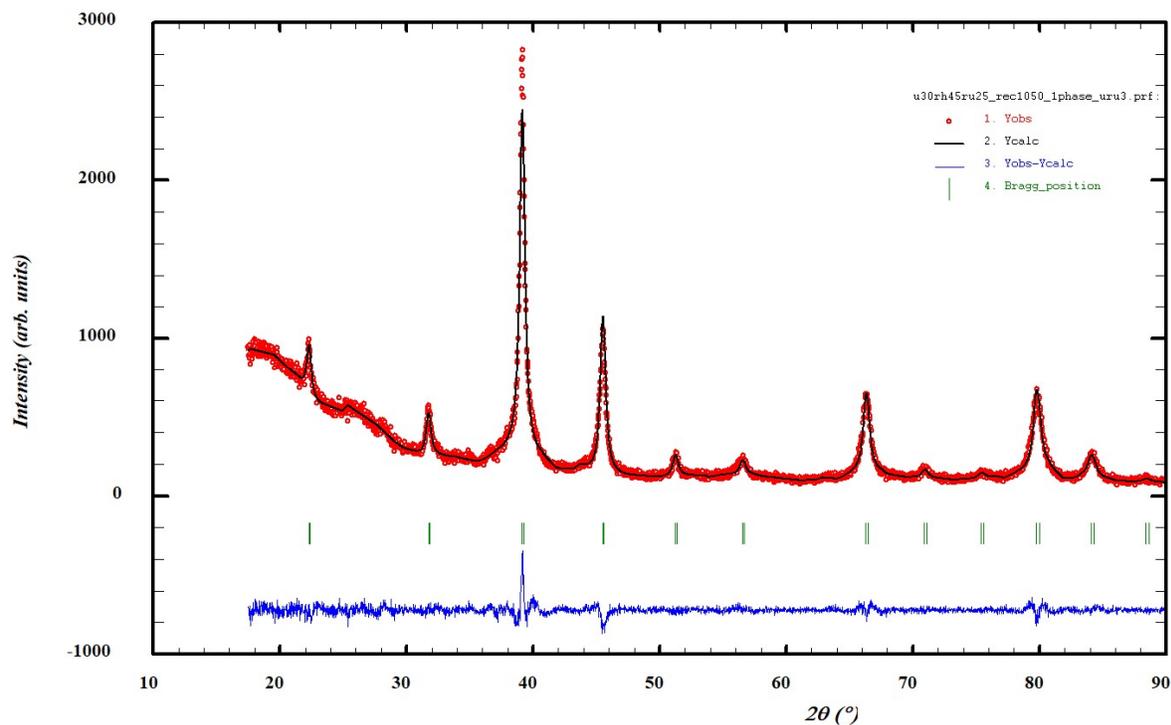


Diffractionogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Rh40Ru45U15 recuit à 1323 K.

RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Rh40Ru45U15
Nombre de phase	2
AuCu₃ (Pm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 3,9846 (3)
Rf-factor	6,56
Ru-hcp (P63/mmc)	
Paramètre de maille (Å)	a = 2,7065 (2) c = 4,2887 (5)
Rf-factor	17,6
χ^2	6,87

VII.18. Analyses DRX échantillon Rh45Ru25U30

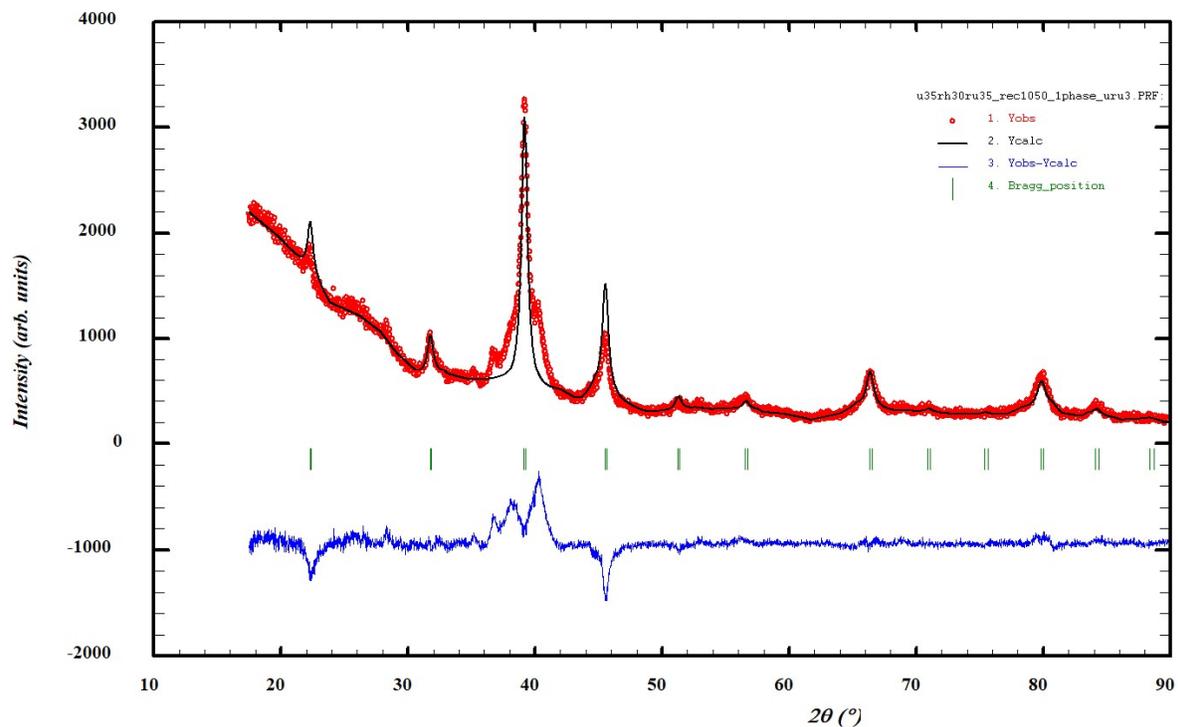


Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Rh45Ru25U30 recuit à 1323 K.

RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Rh45Ru25U30
Nombre de phase	1
AuCu₃ (Pm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 3,9847 (3)
Rf-factor	2,19
χ^2	1,53

VII.19. Analyses DRX échantillon Rh30Ru35U35

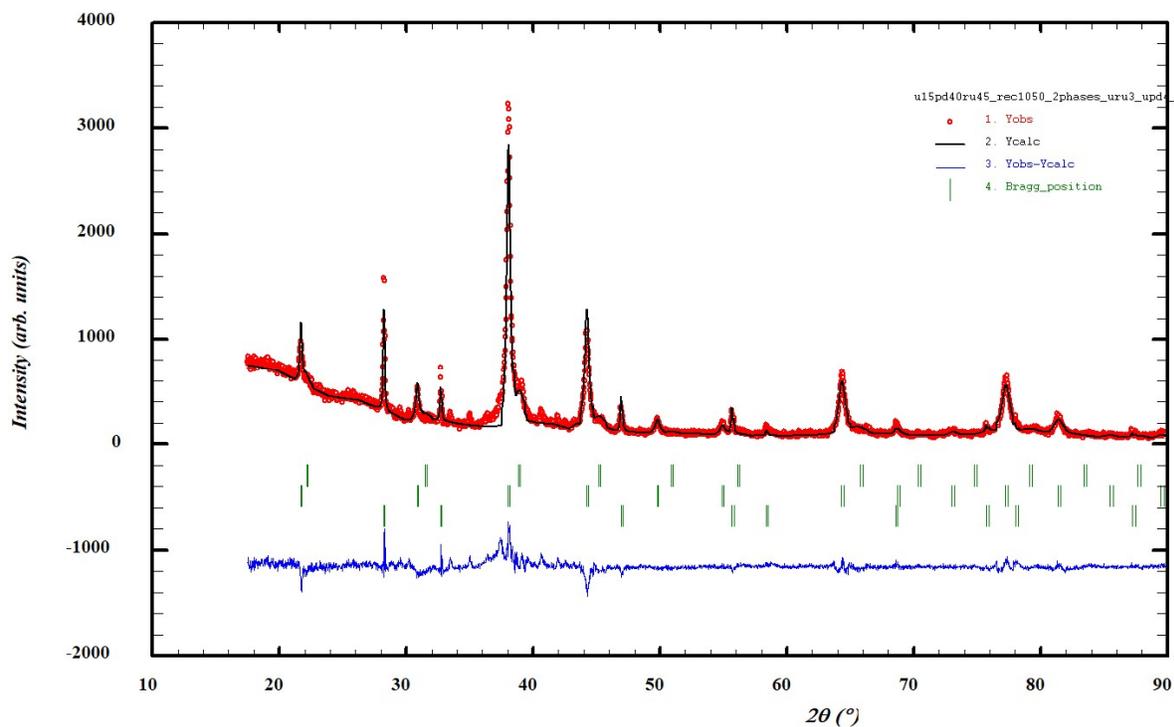


Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Rh30Ru35U35 recuit à 1323 K.

RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Rh30Ru35U35
Nombre de phase	2
AuCu₃ (Pm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 3,989 (1)
Rf-factor	19,6
Non-identifiée	
χ^2	9,97

VII.20. Analyses DRX échantillon Pd45Ru25U30

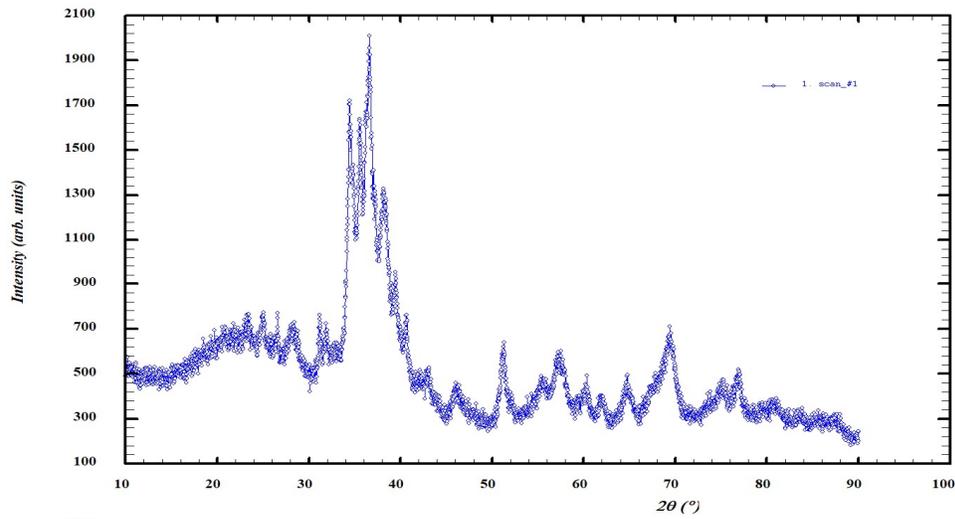


Diffractogramme affiné par méthode Rietveld de l'échantillon Pd45Ru25U30 recuit à 1323 K.

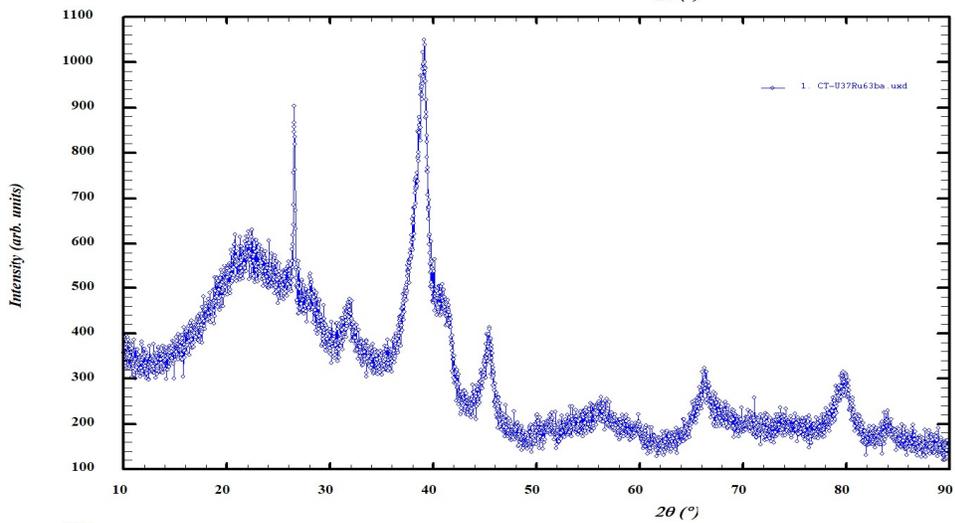
RESULTATS DE L'AFFINEMENT RIETVELD

Echantillon	Pd40Ru45U15
Nombre de phase	3
AuCu₃ (Pm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 4,012 (2)
Rf-factor	29,7
AuCu₃ (Pm$\bar{3}$m)	
Paramètre de maille (Å)	a = 4,0939 (3)
Rf-factor	18,0
UO₂ (FM3M)	
Paramètre de maille (Å)	a = 5,4713 (4)
Rf-factor	19,8
χ^2	7,22

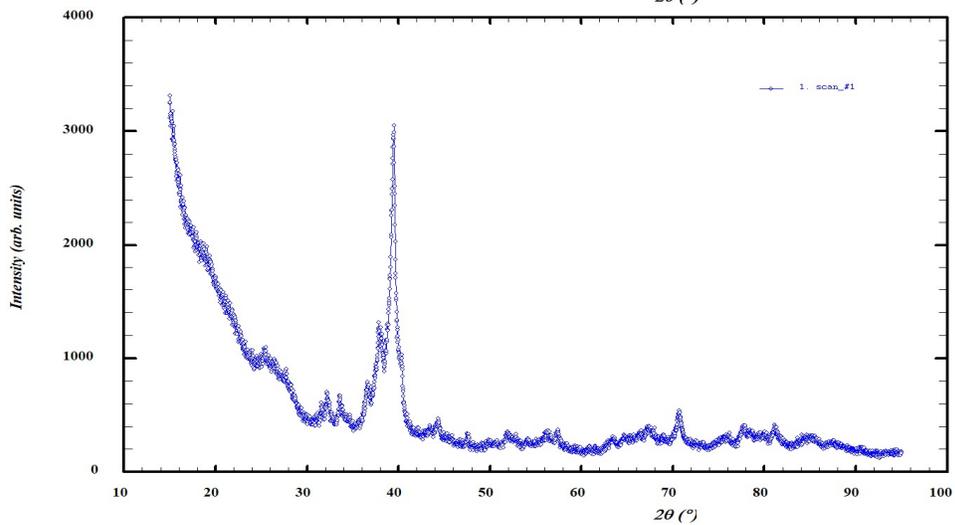
VII.21. Diffractogrammes uranium-platinoïdes inexploités



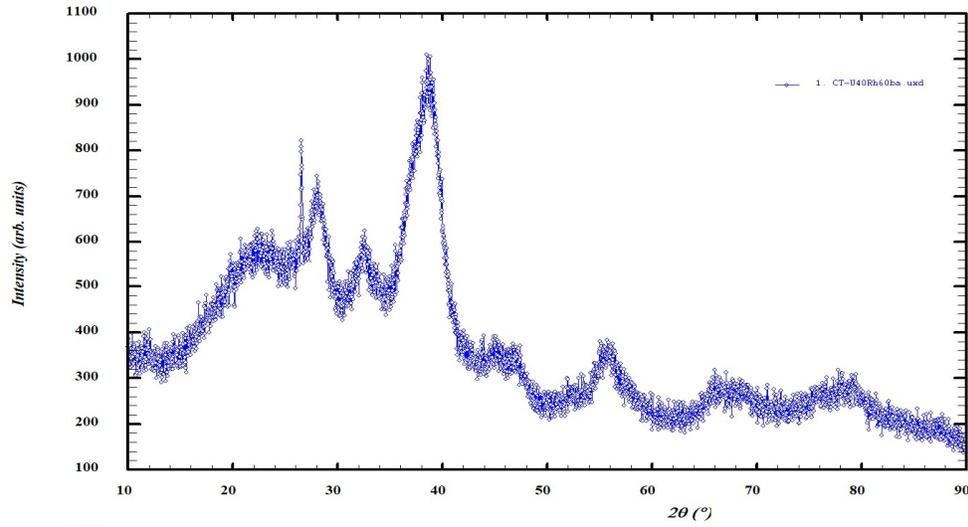
Pd55U45
Brut d'arc



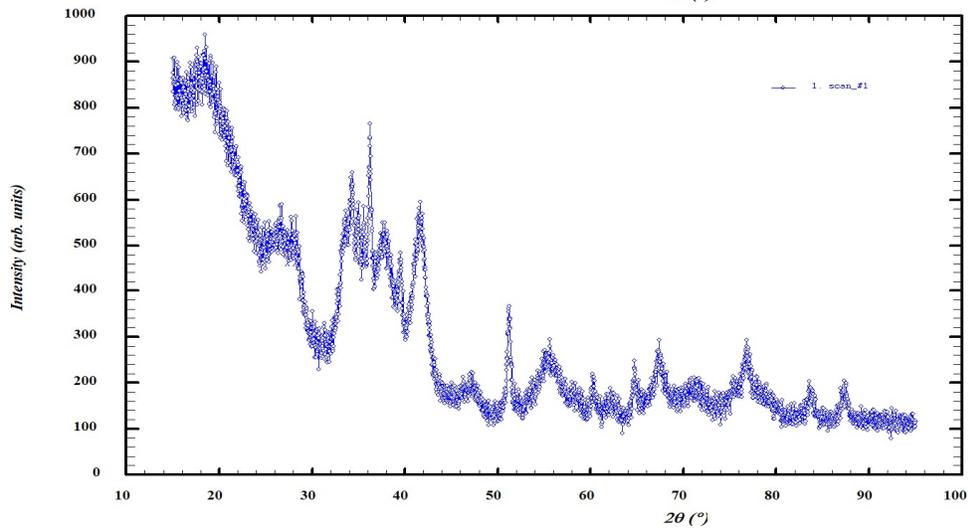
Rh63U37
Brut d'arc



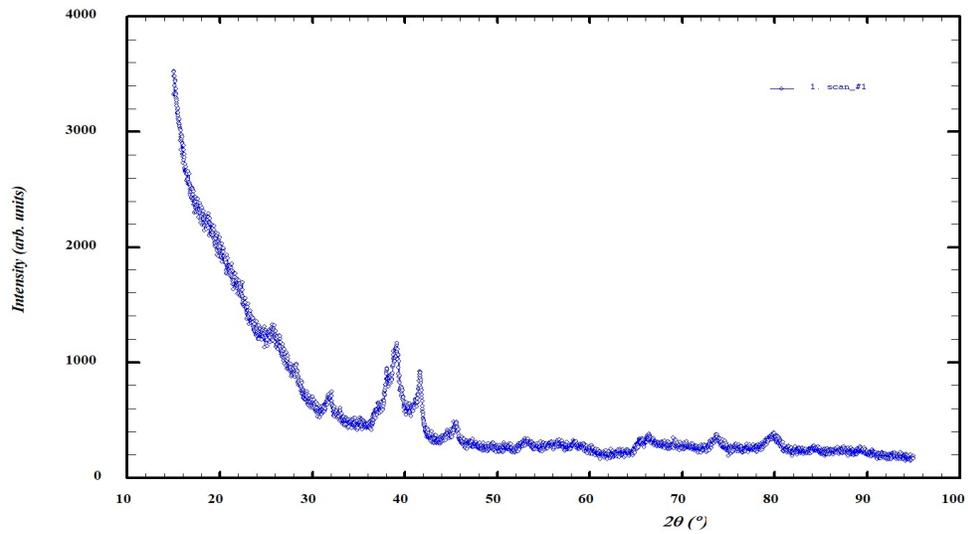
Rh₅U₃
(Rh62.5U37.5)
1323 K



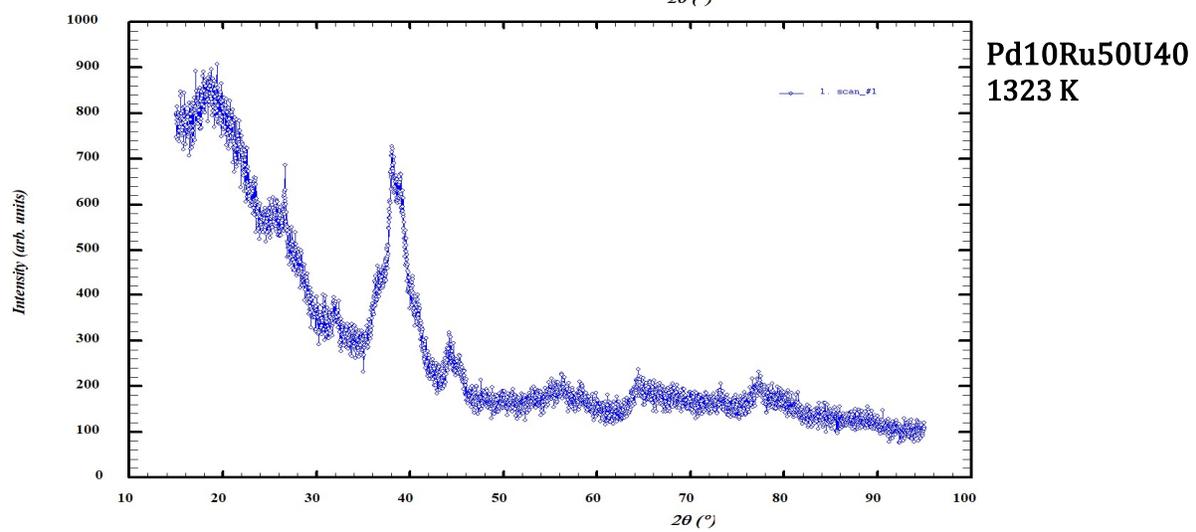
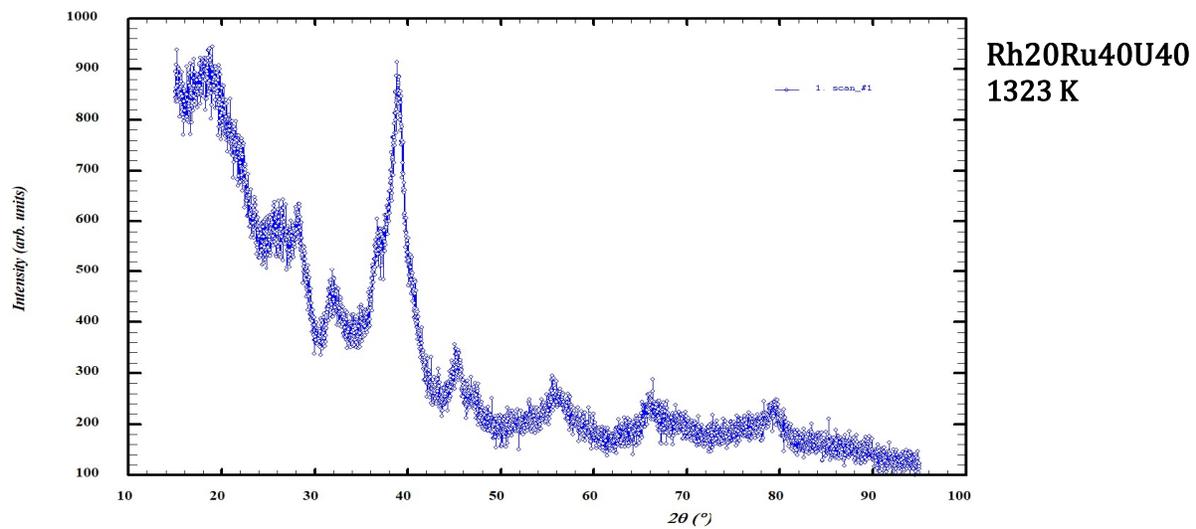
Rh60U40
Brut d'arc



Rh40U60
1023 K



Ru63U37
1273 K



La fission des combustibles nucléaires UO_2 ou $(U,Pu)O_2$ entraîne la formation de nombreux produits de fission. En particulier, le molybdène, le palladium, le rhodium, le ruthénium et le technétium sont connus pour former des phases métalliques qui précipitent dans les céramiques combustibles. Tout au long du cycle, ces phases modifient les propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques du combustible. Ces éléments participent à la corrosion de la gaine et forment des insolubles qui perturbent les procédés de vitrification des déchets de Haute Activité à Vie Longue. Dans certains scénarios incidentels, ces produits de fission métalliques peuvent aussi interagir avec l'uranium et/ou le plutonium du combustible pour former des intermétalliques.

L'objectif des travaux de la thèse est d'améliorer la description thermodynamique des systèmes Mo-Pd-Rh-Ru ainsi que Pd-Rh-Ru-U, par application du formalisme CalPhaD, méthode qui associe la collecte de données thermodynamiques fondamentales avec la modélisation de l'enthalpie libre pour l'intégralité du système.

Ainsi, la sélection des données d'entrée s'est appuyée sur les résultats d'une revue critique de la littérature permettant en outre d'identifier les principaux manques et doutes. Ensuite, la majorité des systèmes binaires Mo-platinoïdes et U-platinoïdes ont été étudiés à l'aide d'analyses métallographiques et d'analyses thermiques réalisées sur des échantillons recuits ou bruts de fusion. Ces nouveaux résultats ont permis de confirmer les principales réactions invariantes mais ont aussi mis en évidence la formation de nouveaux intermétalliques résultant pour certains de la mise en ordre de solutions solides. Des équilibres de phases ont ainsi été mesurés pour la première fois dans les ternaires Pd-Ru-U et Rh-Ru-U. La difficulté de parfaitement caractériser ces systèmes a empêché l'optimisation thermodynamique du système Pd-Rh-Ru-U. Néanmoins, ces nouveaux résultats pourront servir une future réévaluation du système.

Les résultats des systèmes Mo-platinoïdes ont permis une réévaluation des binaires Mo-Pd, Mo-Rh et Mo-Ru, ainsi que des ternaires associés. Une nouvelle description complète du modèle Mo-Pd-Rh-Ru est présentée dans ce manuscrit. Le formalisme simple de ce modèle le rend compatible avec de nombreuses bases de données thermodynamiques développées pour décrire la thermochimie du combustible nucléaire irradié ainsi que celles dédiées aux procédés de l'aval du cycle.

Mots clés : CalPhaD – Molybdène – Palladium – Rhodium – Ruthénium – Uranium

High-temperature thermochemistry of metallic fission products (Pd, Rh, Ru) interacting with uranium or molybdenum.

The fission reaction of oxide nuclear fuel: UO_2 or MO_x ($(U,Pu)O_2$) leads to the formation of fission products. Specifically, molybdenum, palladium, rhodium, ruthenium and technetium are known to form metallic phases that precipitate in the fuel matrix. Throughout the nuclear fuel cycle, these phases modify the mechanical and chemical properties of the fuel. They take part in the cladding corrosion and precipitate as non-soluble particles in the fluorite matrix hindering both dissolution process of spent fuel and vitrification process for waste disposal. In some incidental events, these fission products can also interact with uranium and/or plutonium to form intermetallic phases.

The goal of the present work is to improve the thermodynamic description of Mo-Pd-Rh-Ru and Pd-Rh-Ru-U systems using the CalPhaD formalism, which combine thermodynamic data (from experiments or first principle calculations) as input with modelling based on the minimization of the internal Gibbs energy of the whole system.

The selection of input data was based on a literature survey which also identified the main weaknesses and doubts. Next, the majority of these Mo-platinoid and U-platinoid binary systems were studied using metallographic and thermal analyses carried out on annealed and as-cast samples. These new results confirmed the main invariant reactions, but also highlighted the formation of new intermetallics, some resulting from the ordering of solid solutions. Phase equilibria were also assessed for the first time in the Pd-Ru-U and Rh-Ru-U ternaries. The difficulty of perfectly characterizing these transformations prevented a new assessment of the Pd-Rh-Ru-U system. Nevertheless, these new results may be useful for future optimization of the system. The results of the Mo-platinoid systems have enabled a re-optimization of the Mo-Pd, Mo-Rh and Mo-Ru binaries, as well as the associated ternaries. A complete new description of the Mo-Pd-Rh-Ru system is presented in this manuscript. The efficient formalism of this model makes it compatible with numerous thermodynamic databases developed to describe the thermochemistry of irradiated nuclear fuel, as well as those of backend processes.

Key words : CalPhaD – Molybdenum – Palladium – Rhodium – Ruthenium – Uranium
