

Caractérisation par microscopie électronique à transmission d'une solution solide Zr-O localement ordonnée obtenue à l'issue d'un traitement d'oxydation sur un alliage de type Zircaloy-4

Transmission electron microscopy study of a locally ordered Zr-O solid solution obtained by an oxidation treatment of a Zircaloy-4 alloy

X. Iltis and H. Michel

Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, URA CNRS 1402, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, F-54042 Nancy Cedex (France)

(Reçu le 22 Avril 1991)

Résumé

Une étude microstructurale de la solution solide d'oxygène dans $Zr\alpha$ sous-jacente à la zircone, et obtenue à l'issue d'un traitement d'oxydation par O_2 de 8 h à 873 K sur un alliage de type Zircaloy-4 a été effectuée par microscopie électronique à transmission.

La technique de micromicrodiffraction des électrons a permis de vérifier l'existence d'une phase ordonnée de composition proche de Zr_3O , dans un domaine spatial réduit défini à partir de l'interface séparant la solution solide de la couche d'oxyde.

La présence très locale d'une deuxième phase dans la même zone a été démontrée. Elle pourrait correspondre à une solution solide d'oxygène dans $Zr\omega$.

Abstract

A microstructural study of an oxygen solution in α -Zr, underlying the zirconia scale, obtained after an oxidation treatment of a Zircaloy-4 alloy in O_2 at 873 K for 8 h, has been performed by transmission electron microscopy.

This study, achieved by electron micromicrodiffraction, shows the existence of an ordered phase of approximately Zr_3O composition. This phase can be observed in a very narrow spatial domain located near the interface between zirconia and Zr-O solid solution. In the same region a second phase is observed very locally. It may be an ordered solid solution of oxygen in ω -Zr.

1. Introduction

De nombreuses études ont été consacrées au système Zr-O et notamment aux phénomènes d'ordre susceptibles d'apparaître dans la solution solide d'insertion de l'oxygène dans le réseau hexagonal compact de $Zr\alpha$. Diverses

approches, les unes basées sur la mesure de certaines propriétés physiques des alliages Zr-O (dureté [1], résistivité [2, 3], mesures calorimétriques [3]), les autres sur des études structurales par diffraction des rayons X [4, 5], des neutrons [3, 5, 6] et des électrons [7], ont toutes concouru à reconnaître l'existence de structures ordonnées pour des compositions proches de Zr_3O . Les différentes possibilités d'arrangements ordonnés de ces phases ainsi que leurs domaines de stabilité respectifs en composition et en température n'apparaissent pas toujours clairement définis. Il semble toutefois que ce soient les travaux de Arai et Hirabayashi [3] qui fassent aujourd'hui autorité pour l'établissement du diagramme d'équilibre Zr-O [8] dans le domaine des transformations ordre-désordre présentées par la solution solide α .

Toutes ces études ont toutefois été conduites de manière à favoriser l'établissement de l'ordre au sein de la solution solide, notamment par des recuits très prolongés (1-3 mois à 673 K, par exemple, pour ref. 7) et par l'emploi d'échantillons massifs de compositions favorables. Si l'on s'intéresse par contre aux résultats d'investigations structurales par microscopie électronique à transmission (MET) qui ne sont plus spécifiques à l'étude des phénomènes d'ordre mais concernent l'oxydation superficielle du zirconium, dans des conditions de températures qui semblent pourtant compatibles avec l'obtention de phases ordonnées, on s'aperçoit que celles-ci ne sont pratiquement jamais identifiées. Tout au plus peut-on citer les travaux de Ericsson *et al.* [9] qui ont permis la mise en évidence d'une phase de type Zr_3O après une expérience d'oxydation de 10 min à 800 °C menée sur une lame mince de $\text{Zr}\alpha$.

C'est pourquoi nous nous sommes attachés, dans le cadre plus général d'une étude microstructurale par MET de l'oxydation superficielle de l'alliage Zircaloy-4, à vérifier en premier lieu dans quelle mesure il est possible de détecter des phénomènes d'ordre dans la solution solide Zr-O à l'issue d'un traitement d'oxydation superficielle qui, d'une part, n'a pas été conduit dans le but de les favoriser, d'autre part, induit l'établissement d'un gradient de concentration en oxygène au sein de la solution solide (donc réduit le domaine spatial d'existence d'éventuelles structures ordonnées). Ceci nécessite un examen local par MET des zones métalliques directement sous-jacentes à la zircone. Ces zones, souvent qualifiées de "complexes" [10], restent en effet mal connues.

2. Techniques expérimentales

Les échantillons destinés à être traités sont des plaquettes découpées dans un feuillard de Zircaloy-4 à l'état semirecristallisé dont on trouvera la composition dans le Tableau 1. Leurs dimensions caractéristiques respectives valent $L = 120$ mm, $l = 20$ mm et $e = 0,4$ mm. Ceux-ci ont subi un traitement thermique préliminaire de recristallisation, sous vide, afin d'obtenir une structure stable caractérisée par des grains équiaxes de $\text{Zr}\alpha$ d'une taille de l'ordre de 5 μm dans lesquels sont dispersés de manière aléatoire des

TABLEAU 1

Composition de l'alliage de Zircaloy-4 employé (pourcentages pondéraux)

Sn	Fe	Cr	O	Zr
1,47	0,21	0,11	0,124	Complément

précipités de phases intermétalliques du type $Zr(Fe,Cr)_2$ qui se présentent, quant à eux, sous forme de sphéroïdes incohérents avec la matrice d'un diamètre de l'ordre de 50 à 150 nm. Une telle structure constitue un bon état de référence pour l'examen par MET de la sous-couche métallique affectée par l'oxydation.

Les traitements d'oxydation superficielle de ces échantillons ont été conduits dans un réacteur de traitement thermochimique en post-décharge micro-onde. Le principe générale d'un tel traitement repose sur l'interaction entre des espèces neutres de haute réactivité telles que l'oxygène atomique et l'oxygène singulet O_2 ($^1\Delta$) [11, 12], dans le cas de cette étude, et la surface d'un matériau porté à une température suffisante [13].

Le dispositif expérimental nécessaire à la réalisation d'un tel traitement comprend schématiquement un système de génération des espèces gazeuses réactives, un système de transport de celles-ci vers le réacteur dans lequel se trouve l'échantillon, et, enfin, un moyen de chauffage contrôlé de ce dernier. La Fig. 1 et la légende qui lui est associée décrivent le montage que nous avons utilisé à ce titre. La fonction "génération des espèces réactives" revient à une structure qui comprend tout d'abord une source d'énergie micro-onde constituée d'un magnétron et de son alimentation. Ce dispositif fonctionne à la fréquence de 2450 MHz et délivre une puissance de sortie réglable de façon continue de 0 à 1200 W. L'énergie électromagnétique est ensuite transportée par l'intermédiaire d'un guide d'onde. Le transfert énergétique entre l'onde et le gaz, nécessaire à la création d'un plasma, est assuré par un surfaguide [14]. Le transport des espèces neutres excitées formées dans le plasma jusqu'au réacteur lui-même s'effectue par pompage à débit et pression totale contrôlés.

Les paramètres de fonctionnement d'un tel dispositif sont relativement nombreux et doivent être choisis de manière à assurer une production et un transport corrects des espèces réactives. Leur choix étant très spécifique aux caractéristiques, notamment géométriques, de l'installation utilisée, il n'apparaît pas indispensable de les préciser tous dans le cadre de cette étude. Nous insisterons sur le fait qu'ils ont été choisis pour assurer le développement d'une couche de zircone de 5 μm d'épaisseur à l'issue d'un traitement d'oxydation par O_2 conduit à 873 K pendant 8 h.

La technique de réalisation des lames minces nécessaires à l'examen par MET de la sous-couche métallique affectée par le processus d'oxydation découle d'une méthode mise au point par Airey et Sabol [15] dans le cadre d'études microstructurales du même type, consacrées toutefois à la couche de zircone elle-même. Nous en indiquons ci-après les principales étapes. A

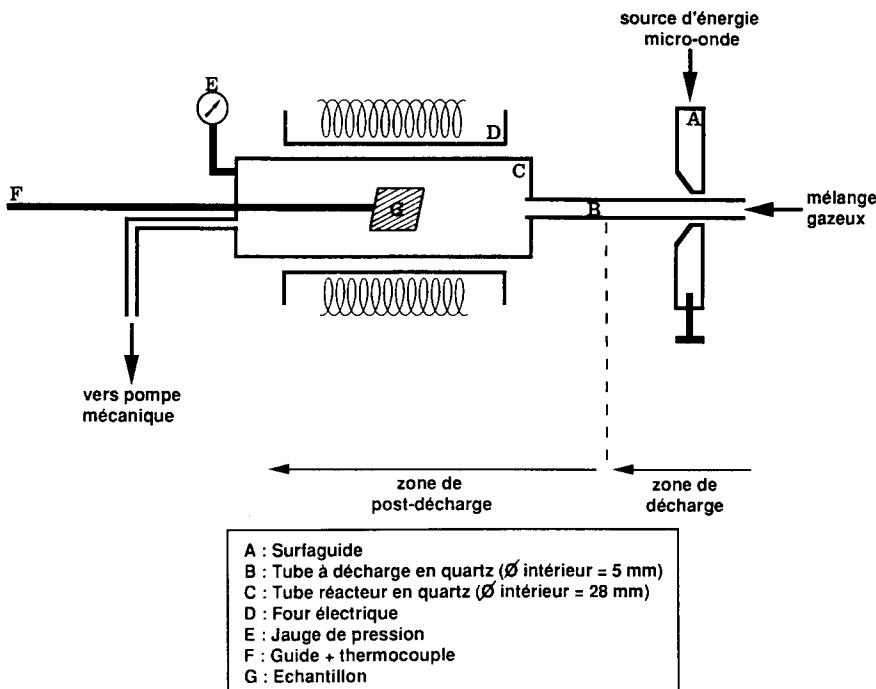


Fig. 1. Schéma de principe de l'installation de traitement en post-décharge micro-onde.

l'issue d'un premier amincissement mécanique de l'une des faces du feuillard oxydé jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 0,15 mm, puis d'un découpage à l'emporte-pièce de disques d'un diamètre compatible avec celui du porte-objet du MET, un amincissement local plus poussé est obtenu par dissolution sélective du métal lors d'une immersion dans une solution aqueuse contenant 45% HNO₃ (pur) et 10% HF (à 40%) en volume. Il est nécessaire, à ce stade, d'assurer la protection de la périphérie de la face métallique du disque à l'aide d'un vernis (qui sera éliminé ultérieurement par dissolution dans l'acétone), afin de conserver une certaine rigidité mécanique à l'ensemble. Afin d'augmenter la probabilité d'obtention de zones minces situées dans la solution solide Zr-O, la dissolution chimique du métal de la zone centrale n'est pas menée jusqu'à son terme. L'amincissement final est obtenu par bombardement ionique.

3. Résultats et discussion

3.1. Phénomènes d'ordre apparaissant dans la solution solide Zr-O

La localisation des zones de la solution solide qui sont susceptibles de présenter des phénomènes d'ordre au niveau de la distribution des atomes d'oxygène dans le réseau hexagonal compact du Zr α ne peut pas être basée sur le repérage d'une évolution morphologique particulière par rapport à

l'état structural de l'alliage à l'issue de son traitement de recristallisation. Elles sont, par contre, aisément décelables de par leur position quasi-interfaciale vis à vis de la couche de zircone.

La description d'une telle interface apparaît délicate pour diverses raisons. La première d'entre elles est sa non-planéité manifeste, phénomène bien reconnu que l'on peut aisément vérifier par un examen au microscope électronique à balayage de la face interne de l'oxyde après dissolution chimique du métal [16]. Ce type d'observation révèle dans notre cas des protubérances hémisphériques d'une taille de l'ordre du micromètre. La seconde concerne la nature cristallographique même de l'oxyde qui se trouve en contact avec la solution solide. Celui-ci peut être, en effet, soit amorphe, soit microcristallin, ainsi que l'illustre la Fig. 2 et, en particulier, les clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée qui lui sont associés. Les

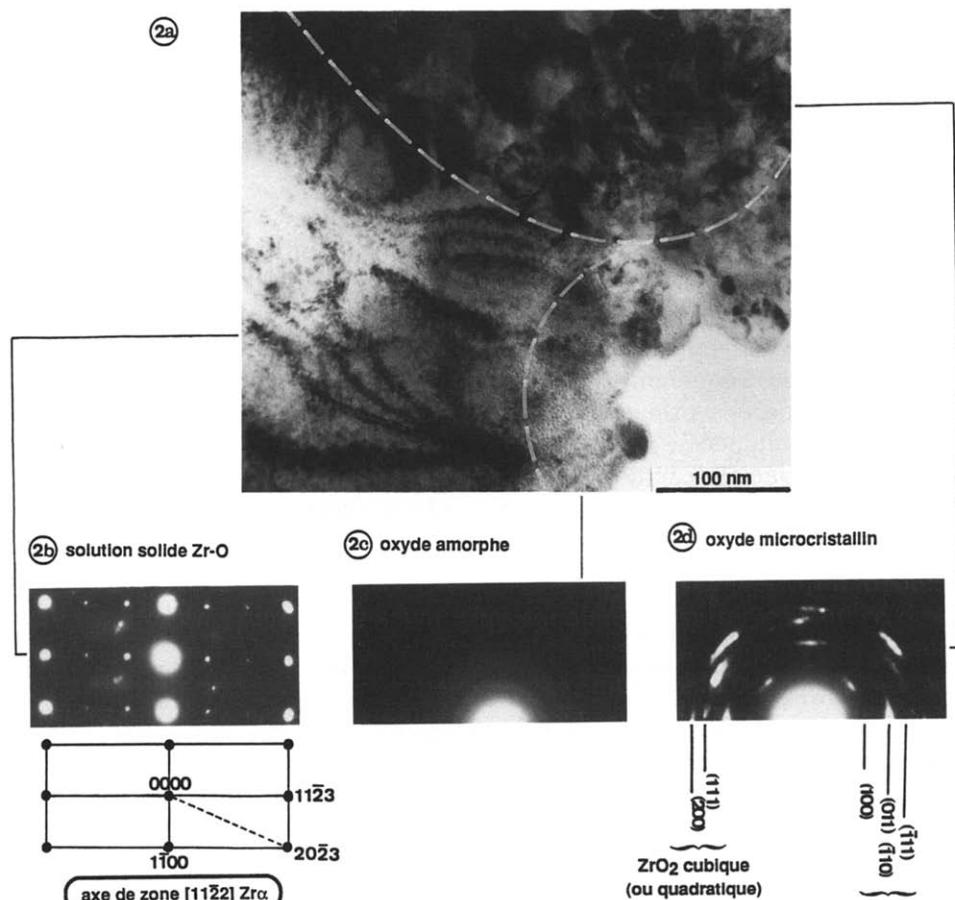


Fig. 2. Jonction entre la solution solide ordonnée et une couche de zircone soit amorphe, soit microcristalline: aspect micrographique global et clichés de diffraction en aire sélectionnée, typiques des trois phases en présence.

dépouillements proposés pour ces derniers nécessitent quelques commentaires. Signalons tout d'abord qu'il est possible de vérifier que la phase amorphe observée correspond bien à de la zircone grâce à des expériences de cristallisation *in situ* conduites à l'aide d'un porte-échantillon chauffant. En ce qui concerne la zircone microcristalline, le dépouillement des diagrammes de diffraction électronique montre systématiquement qu'il s'agit d'un mélange de zircone monoclinique et de zircone soit quadratique, soit cubique (la discrimination entre ces deux formes n'étant pas possible). L'ensemble de ces observations est en bon accord avec d'autres travaux et notamment avec ceux conduits par Ploc [17]. Le cliché de diffraction associé à la solution solide (Fig. 2b) n'a, quant à lui, été que partiellement interprété dans la mesure où nous n'avons pris en compte que le réseau de réflexions intenses du $Zr\alpha$. En effet, bien qu'un réseau de réflexions supplémentaires de faible intensité apparaisse manifestement, d'autres détails s'y superposent et rendent un dépouillement complet délicat. Nous reviendrons sur ces différents points par la suite.

L'ensemble de ces premières remarques relatives à la structure de l'interface (métal-oxyde) corrobore celles de Urquhart et Vermilyea [10] qui, à l'issue d'examens par MET d'échantillons de Zircaloy-2 également oxydés à 873 K dans l'oxygène, ont qualifié cette zone de "très complexe", sans toutefois en apporter une description cristallographique précise par l'intermédiaire d'expériences de diffraction électronique.

De fait, la méthode la plus classique de diffraction électronique, à savoir la diffraction en aire sélectionnée (ou SAD, "selected area diffraction"), s'avère mal adaptée à une étude de ce type. Cette méthode nécessite en effet l'emploi d'aires diffractantes d'une surface minimale de l'ordre du μm^2 , ce qui conduit fréquemment à l'obtention de diagrammes de diffraction complexes. Une des principales causes de cette complexité réside dans la diffraction simultanée de plusieurs phases présentes dans la zone sélectionnée. C'est typiquement le cas de la jonction triple de la Fig. 2a, à laquelle nous avons associé des clichés de diffraction électronique obtenus en SAD dans des zones mieux isolées et plus étendues de la solution solide (Fig. 2b), de l'oxyde amorphe (Fig. 2c) et de l'oxyde microcristallin (Fig. 2d). La non-planéité des zones minces et l'existence de sous-grains [10] sont autant de phénomènes qui concourent également à rendre difficile l'obtention de clichés de monocristaux dans la solution solide $Zr-O$. Celle-ci a, d'ailleurs, tout lieu d'être perturbée sur le plan microstructural dans la mesure où elle se situe dans une zone d'accommodation des contraintes nées du développement de la couche de zircone.

Les remarques précédentes justifient la mise en oeuvre de la micro-microdiffraction ($\mu\mu$ diffraction) électronique. En effet, cette technique nous a permis de sélectionner dans la solution solide des zones suffisamment réduites pour apparaître planes et monocristallines. Ceci nous a conduit à l'obtention de diagrammes de diffraction plus exploitables, puisqu'ils ne comportaient plus qu'un double réseau de réflexions clairement défini et que nous nous sommes attachés à interpréter.

S'il est toujours possible d'indexer les réflexions intenses des diagrammes de $\mu\mu$ diffraction électronique associés à la solution solide Zr–O directement sous-jacente à la zircone à partir de la maille hexagonale compacte de Zr α , l'interprétation des réflexions supplémentaires de faible intensité de ces diagrammes nécessite un changement de repère cristallographique. Nous avons ainsi été amené à choisir une nouvelle maille hexagonale de paramètres $a' = a3^{1/2}$ et $c' = c(a$ et c désignant les paramètres de la maille hexagonale compacte de Zr α) afin de parvenir à un dépouillement cohérent des clichés expérimentaux. Le choix du changement et repère effectué découle de l'hypothèse de l'existence d'une solution solide ordonnée des atomes d'oxygène dans Zr α . Si l'on se réfère, en effet, aux données cristallographiques relatives à l'équilibre Zr–O dans le domaine de la solution solide hexagonale présentées sur la Fig. 3 et dans le Tableau 2 qui lui est associé, on peut s'attendre à observer, à l'issue d'un traitement d'oxydation conduit à 873 K, une seule phase ordonnée notée ZrO $_y$ (ou α'), dont la maille élémentaire correspond à celle que nous avons utilisée.

L'hypothèse ainsi faite trouve sa vérification dans l'étude systématique, par $\mu\mu$ diffraction des électrons, du réseau réciproque de la solution solide. Sa description s'avère toujours compatible avec la maille caractéristique d'une phase de type ZrO_y , ainsi que l'illustre la Fig. 4. Celle-ci regroupe, sous la forme d'un stéréogramme "standard", les principales coupes du réseau réciproque de la solution solide (Fig. 4a) et leur interprétation respective (Fig. 4b).

Notons que cette démarche d'identification cristallographique ne permet pas la détermination du groupe spatial de la phase observée car elle n'utilise pas les informations de symétrie des zones de Laue supérieures des diagrammes de $\mu\mu$ diffraction. Aussi subsiste-t-il à *priori* une certaine ambiguïté quant

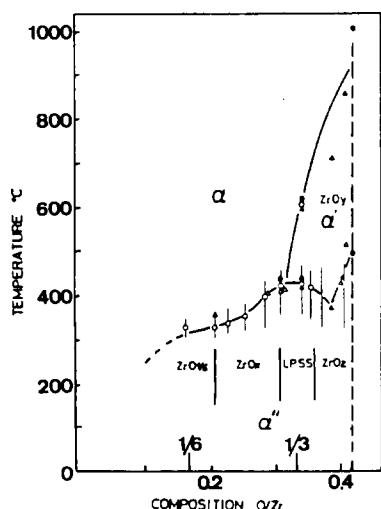


Fig. 3. Différentes phases du système Zr-O présentes dans le domaine des transformations ordre-désordre de la solution solide α (d'après Arai et Hirabayashi [3]).

TABLEAU 2

Données cristallographiques relatives aux surstructures de la solution solide de l'oxygène dans $Zr\alpha$

Phase	Paramètres réticulaires ^b		Groupe spatial	Référence
	a'	c'		
$ZrO_{1/6}$	$a3^{1/2}$	$2c$		[3]
ZrO_x	$a3^{1/2}$	$1,5c$	$P3c1$	[3, 7]
LPSS ^a				[3, 7]
ZrO_y	$a3^{1/2}$	c	$P6_322$	[3, 7]
ZrO_z	$a3^{1/2}$	c	$P312$	[3, 5]

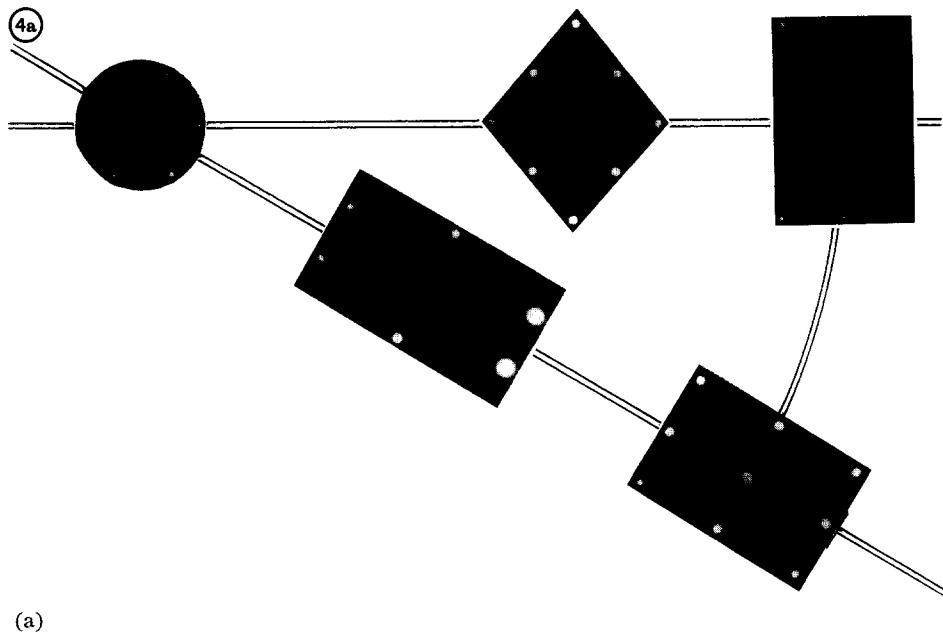
^aLPSS, "long-period stacking structures"; cette appellation désigne des surstructures qui possèdent des séquences d'empilement relativement complexes [7].

^b a et c désignent les paramètres réticulaires de la maille hexagonale compacte de $Zr\alpha$; a' et c' désignent les paramètres réticulaires de la surstructure ordonnée.

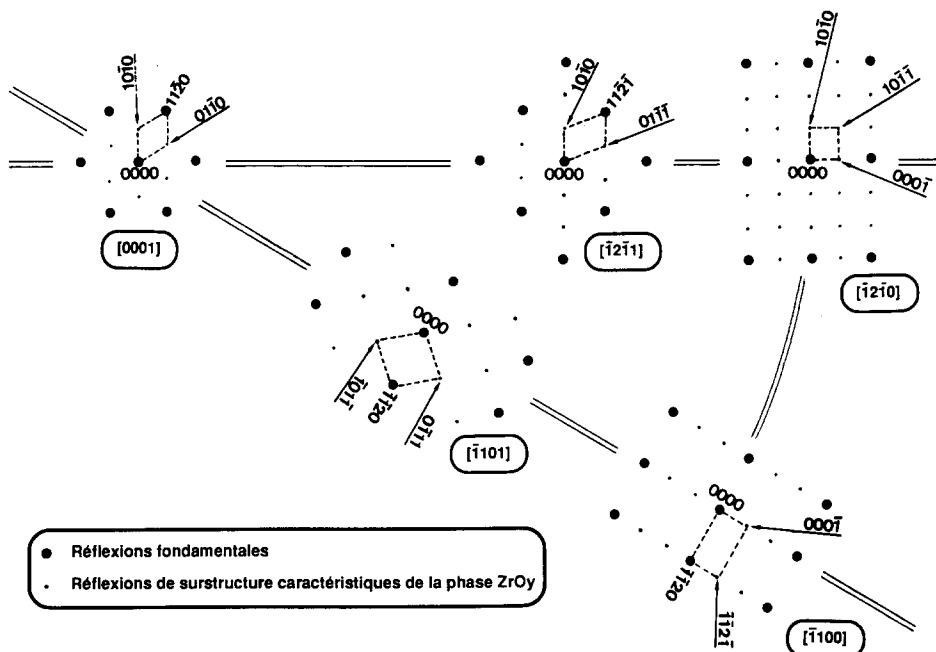
à l'observation éventuelle d'une surstructure de type ZrO_z , elle aussi décrite par la même maille élémentaire que ZrO_y et qui en constitue, d'après les données de la Fig. 3, la forme de basse température. L'observation d'un agencement ordonné de type ZrO_z supposerait toutefois, d'une part, qu'un réarrangement des atomes d'oxygène ait lieu lors du refroidissement de l'échantillon traité, d'autre part, que la forme ZrO_z coexiste avec les autres structures ordonnées, plus pauvres en oxygène, normalement stables à basse température.

La première de ces hypothèses n'apparaît pas compatible avec les temps très longs cités dans le cadre d'études des phénomènes de mise en ordre à "basse température" (un à plusieurs mois à 400 °C pour l'observation de ZrO_z). L'étude expérimentale systématique qui a été faite permet quant à elle d'exclure la seconde, dans la mesure où une seule phase ordonnée a été mise en évidence. L'identification de ZrO_y apparaît donc certaine.

Un certain nombre de remarques relatives au repérage des zones ordonnées de la solution solide Zr-O par rapport à l'interface (solution solide-oxyde) ont déjà été faites. Il reste toutefois à déterminer l'épaisseur de la couche de diffusion effectivement susceptible de présenter des phénomènes d'ordre. Celle-ci ne peut pas être évaluée de manière certaine à partir des observations par MET des coupes quasi-parallèles au front de croissance de l'oxyde que nous avons réalisées. Par contre, un calcul simple basé d'une part sur l'évaluation du profil de diffusion de l'oxygène dans la solution solide à l'issue du cycle thermique de traitement, d'autre part, sur le domaine d'existence en composition de la surstructure ZrO_y tel qu'il apparaît sur la Fig. 3 pour une température de 873 K, nous permet d'estimer la valeur de cette épaisseur à 1 μm . On notera enfin que cette valeur est à rapprocher de la dimension des microreliefs hémisphériques interfaciaux cités auparavant. Cette simple corrélation confirme la localisation de la phase ordonnée dans une zone perturbée par des phénomènes d'accommodation de contraintes.



(a)



(b)

Fig. 4. Stéréogramme, réalisé par $\mu\mu$ diffraction électronique, regroupant les principales coupes du réseau réciproque de la solution solide: (a), diagrammes de diffraction expérimentaux; (b), dépouillement associé.

Les caractéristiques microstructurales de la solution solide Zr–O qui viennent d'être décrites ne sont pas spécifiques au traitement d'oxydation en post-décharge micro-onde. Un traitement conduit dans le même réacteur en l'absence de décharge donne lieu à la formation d'une solution solide de caractéristiques tout à fait similaires. En effet, les mécanismes qui régissent la mise en ordre des atomes d'oxygène dans le réseau de $Zr\alpha$ sont tributaires de phénomènes diffusionnels thermiquement activés et ne dépendent donc pas des mécanismes mis en jeu dans la réaction de surface. Il n'en est pas forcément de même pour la couche d'oxyde, d'où d'ailleurs, le choix de notre mode d'élaboration.

3.2. Autres observations relatives à la solution solide Zr–O

On a pu relever, localement, dans des zones très déformées et inexploitables en SAD de la solution solide, des clichés de $\mu\mu$ diffraction électronique qui n'ont pas pu être interprétés à partir de l'une ou l'autre des phases connues du système Zr–O. Il nous a toutefois été possible d'en établir un dépouillement cohérent à partir de la maille hexagonale de $Zr\omega$ ainsi que l'illustre la Fig. 5. Une telle interprétation semble ne pas avoir de précédents, mais elle trouve sa justification dans un certain nombre de données bibliographiques.

Rappelons tout d'abord que la phase ω correspond à une forme allotropique de haute pression du zirconium, dont on trouvera le domaine de stabilité dans le diagramme pression–température de ce métal [18]. Une première interprétation de son existence consiste donc à invoquer les fortes pressions associées au processus d'oxydation. La littérature cite à ce propos des niveaux de contraintes de compression de plusieurs GPa au sein de l'oxyde [19, 20] dont l'ordre de grandeur serait *a priori* compatible avec la pression requise pour former la phase ω (environ 5,5 GPa à 873 K). Mais il ne s'agit là que de grandeurs équivalentes globales qui ne précisent pas la valeur des contraintes effectivement atteintes dans la solution solide directement sous-jacente à l'oxyde. Une telle évaluation est compliquée par le facies perturbé de l'interface qui suggère une plastification locale de la solution solide, phénomène déjà évoqué par Ploc [17] mais soumis à controverses [19, 20]. Il ne s'agit donc pas d'évoquer un simple gradient de contraintes dans la

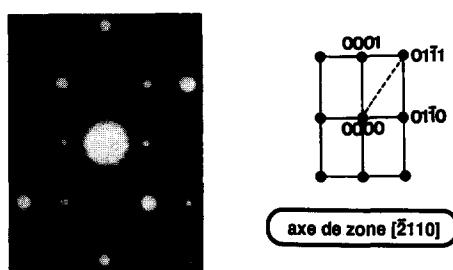


Fig. 5. Cliché de $\mu\mu$ diffraction électronique obtenu dans la solution solide et interprété en phase ω .

solution solide mais plutôt du champ complexe qui peut comporter, selon les conditions de déformation plastique donc de relaxation des contraintes, des zones en traction ou en compression à différents niveaux. Ceci pourrait d'ailleurs permettre d'expliquer en partie pourquoi la phase ω ne semble apparaître que très localement.

Hormis la prise en compte des contraintes en tant que moteur potentiel de la transformation de $Zr\alpha$ en $Zr\omega$, il est également nécessaire de réfléchir sur le rôle éventuel de l'oxygène dans ce processus. En effet, il est probable qu'en présence de cet élément, la transformation soit facilitée et ne nécessite plus les pressions très importantes indiquées par le diagramme $P-T$ du zirconium [21].

Un autre argument en faveur de cette thèse est la description de phases de type ω dans les produits d'oxydation du titane et d'alliages Ti-Zr. Andersson [22] a le premier, en vue de décrire un oxyde de titane métastable noté δ , de composition proche de Ti_2O , introduit le concept de "phase ω à l'oxygène". La détermination de cette structure par diffraction des rayons X l'a, en effet, conduit à considérer cet oxyde comme étant une solution solide intersticielle d'oxygène dans un réseau métallique de type ω dont les sites octaédriques sont occupés de manière aléatoire. Dechamps [23] a ensuite adopté le même référentiel cristallographique pour décrire une phase apparaissant au sein de la solution solide Ti-Zr-O sous-jacente à la couche oxydée d'alliages binaires équatomiques Ti-Zr. La transposition de ces résultats au système Zr-O apparaît assez plausible.

Il semblerait donc que fortes contraintes et présence d'oxygène en insertion dans le réseau métallique puissent concourir, au moins localement, à l'apparition de phase ω . On attribuerait le caractère aléatoire de son observation par MET tant à sa formation très locale qu'à une éventuelle déstabilisation par relâchement des contraintes, lors de la préparation des lames minces.

4. Conclusions

La mise en oeuvre de la $\mu\mu$ diffraction électronique nous a permis de conduire une étude microstructurale précise de la solution solide Zr-O située en-deçà de la couche de zircone. Nous avons ainsi pu vérifier de manière certaine l'existence d'une phase ordonné de type ZrO_y , conformément aux prévisions issues de l'examen du diagramme d'équilibre établi dans le domaine des transformations ordre-désordre de $Zr\alpha$.

Il nous a également été possible de déceler très localement dans cette zone l'existence d'une deuxième phase, que nous avons interprétée comme étant une solution solide d'oxygène dans une matrice de $Zr\omega$.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat avec la société FRAGEMA. Les auteurs remercient tout particulièrement D. Hertz pour ses encouragements.

Références

- 1 A. Dubertret, J. Debuigne et P. Lehr, *Mém. Sci. Rev. Métall.*, **LXIV** (10) (1967) 895.
- 2 F. Claisse et Tran Minh Giam, *J. Less-Common Met.*, **30** (1973) 377.
- 3 T. Arai et M. Hirabayashi, *J. Less-Common Met.*, **44** (1976) 291.
- 4 B. Holmberg et T. Dagerhamn, *Acta Chem. Scand.*, **15** (1961) 919.
- 5 S. Hashimoto, H. Iwasaki, S. Ogawa, S. Yamaguchi et M. Hirabayashi, *J. Appl. Crystallogr.*, **7** (1974) 67.
- 6 M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, T. Arai, H. Asano et S. Hashimoto, *Phys. Status Solidi A, Appl. Res.*, **23** (1974) 331.
- 7 S. Yamaguchi et M. Hirabayashi, *J. Appl. Crystallogr.*, **3** (1970) 319.
- 8 J. P. Abriata, J. Garcés et R. Versaci, *Bull. Alloy Phase Diag.*, **7** (1986) 116.
- 9 T. Ericsson, G. Ostberg et B. Lehtinen, *J. Nucl. Mater.*, **25** (1968) 322.
- 10 A. W. Urquhart et D. A. Vermilyea, *Zirconium in Nuclear Applications, Portland, OR, August 21-24, 1973, ASTM Spec. Tech. Publ. 551*, 1973, p. 463.
- 11 A. Ricard, *Interaction Plasmas Froids Matériaux: Journées d'Etudes Oléron, 1987*, CNRS, 1988, p. 241.
- 12 C. Boisse-Laporte, A. Granier, C. Matos-Ferreira, G. Gousset, J. Marec, M. Touzeau et M. Vialle, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, **25** (1989) 167.
- 13 A. Ricard, A. Pilorget, M. Gantois et H. Michel, *Brevet Eur. 88401950.6*, 1988.
- 14 P. Leprince et J. Marec, *Réactivité dans les Plasmas: Applications aux Lasers et aux Traitements de Surface, Ecole d'Eté, Aussois, 1983*, CNRS, 1983, p. 263.
- 15 G. P. Airey et G. P. Sabol, *J. Nucl. Mater.*, **45** (1972-1973) 60.
- 16 B. Cox, *J. Aust. Inst. Met.*, **14** (1969) 123.
- 17 R. A. Ploc, *J. Nucl. Mater.*, **61** (1976) 79.
- 18 J. P. Abriata et J. C. Bolcich, *Bull. Alloy Phase Diag.*, **3** (1982) 28.
- 19 V. S. Eremeev, R. M. Al'tovskii et Y. M. Ivanov, *Prot. Met.*, **18** (1982) 481.
- 20 F. Antoni-Le Guyadec, *Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble*, 1990.
- 21 B. Olinger et J. C. Jamieson, *High Temp. High Press.*, **5** (1973) 123.
- 22 S. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **13** (1959) 415.
- 23 M. Dechamps, *Mét., Corr. Ind.*, **48** (1973) 151.