



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes

Yacoub Dali

► **To cite this version:**

Yacoub Dali. Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français. NNT: . tel-00341747

**HAL Id: tel-00341747**

**<https://theses.hal.science/tel-00341747>**

Submitted on 25 Nov 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 453 GP

**THESE**  
présentée par

*DALI Yacoub*

Pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

*Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute  
pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes*

Soutenue à l'Institut National des Sciences et Techniques sur le Nucléaire le 22/11/2007

Membres du jury

Président :

Mr Yves WOUTERS

Professeur, Université Joseph Fourier

Rapporteurs :

Mr Clément LEMAIGNAN

Professeur, INPG/CEA Grenoble

Mr Sébastien CHEVALIER

Professeur, Université de Bourgogne

Examineurs :

Mr Pierre BARBERIS

Ingénieur de recherche, CEZUS

Directrice de Thèse :

Mme Michèle PIJOLAT

Professeur, ENSMSE

Co-directeurs de Thèse :

Mr Marc TUPIN

Docteur, CEA Saclay

Mr Philippe BOSSIS

Docteur, CEA Saclay

● **Spécialités doctorales :**

**SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX**  
**MECANIQUE ET INGENIERIE**  
**GENIE DES PROCEDES**  
**SCIENCES DE LA TERRE**  
**SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**  
**MATHEMATIQUES APPLIQUEES**  
**INFORMATIQUE**  
**IMAGE, VISION, SIGNAL**  
**GENIE INDUSTRIEL**  
**MICROELECTRONIQUE**

**Responsables :**

**J. DRIVER** Directeur de recherche – Centre SMS  
**A. VAUTRIN** Professeur – Centre SMS  
**G. THOMAS** Professeur – Centre SPIN  
**B. GUY** Maître de recherche – Centre SPIN  
**J. BOURGOIS** Professeur – Centre SITE  
**E. TOUBOUL** Ingénieur – Centre G2I  
**O. BOISSIER** Professeur – Centre G2I  
**JC. PINOLI** Professeur – Centre CIS  
**P. BURLAT** Professeur – Centre G2I  
**Ph. COLLOT** Professeur – Centre CMP

● **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONGICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> catégorie  
 PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> catégorie  
 MA(MDC)Maître assistant  
 DR (DR1) Directeur de recherche  
 Ing. Ingénieur  
 MR(DR2) Maître de recherche  
 CR Chargé de recherche  
 EC Enseignant-chercheur  
 ICM Ingénieur en chef des mines

**Centres :**

SMS Sciences des Matériaux et des Structures  
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels  
 SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement  
 G2I Génie Industriel et Informatique  
 CMP Centre de Microélectronique de Provence  
 CIS Centre Ingénierie et Santé

**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : 453 GP

**Name : DALI Yacoub**

**Title of the thesis :** Experimental study of the zirconium alloy oxidation under high pressure of steam and modelling of the mechanisms.

**Specialty :** Chemical Engineering

**Keywords :** corrosion – steam - high pressure - Zircaloy-4 – ZrNb – kinetics – thermogravimetry – autoclave - XPS - SIMS - Macro-and micro-photoelectrochemistry – TEM – mechanisms – modelling – oxidation – segregation.

**Abstract :** The corrosion of the cladding materials used for the fuel rods is one of the limiting factor of their lifetime in light water reactors. In this field, the aim of the nuclear industry is today to increase the time and the number of cycles and to submit the claddings in zirconium alloys to higher corrosive conditions. In this way, new alloys devoted to replace the standard Zircaloy-4, for instance Nb containing alloys, have been recently developed and licensed and show better corrosion resistance. A better understanding of the corrosion mechanisms of the zirconium alloys is necessary to predict the corrosion behaviour of these materials.

In this work, the oxidation rate of model alloys of two metallurgic families has been studied in steam in a pressure range between 100 millibars and 100 bars. The Zircaloy type alloys contain as alloying elements oxygen and/or tin and/or iron and chromium. For the Zr-Nb family, three niobium contents have been studied, respectively 0.2, 0.4 and 1 weight percent of niobium. Our objectives were to understand the variations of the reactivity between the low pressure and the high pressure range, in quantifying the dependency of the corrosion rate with the steam pressure and the alloying element concentrations. The segregation process of the niobium at the surface has also been studied on the Zr-Nb alloys.

During this work, a magnetic suspension thermobalance has been developed and used to follow in-situ the corrosion rate at high pressure of water vapour. The oxide layers have been characterized by many techniques, macro and microphotoelectrochemistry, XRD, FEG-SEM, XPS, HR-TEM and SIMS.

For the Zircaloy type alloys, we have confirmed the major role of the intermetallic precipitates  $Zr(Fe,Cr)_2$  on the corrosion resistance. Unlike the standard Zircaloy-4, for which the oxidation rate does not depend on the pressure of the water vapour and is thus limited by the vacancy diffusion in the oxide layer, we have shown that the rate of the pure zirconium increase drastically with the steam pressure and could be controlled by an interface reaction, associated to a degradation of the oxide favoured by the increase of the oxidant pressure. Finally, we have proposed an oxidation mechanism of the  $Zr(Fe,Cr)_2$  precipitates, during which the iron is dissolved in the oxide around the precipitate and probably stabilises by this way the quadratic zirconia. This process could ensure the integrity of the oxide layer and annihilate the degradation of the layer.

Concerning the Zr-Nb alloys and specially the Zr-1%Nb, the oxidation rate is dependant on the steam pressure. Moreover, the segregated niobium content grows with the pressure of water vapour, the niobium concentration in the alloy and is not observed under oxygen. We have proposed a corrosion mechanism able to describe the oxidation and the segregation processes. Finally, a rate limiting step of the diffusion of adsorbed hydroxide ions in the external oxide layer is consistent with our experimental results.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : 453 GP

**Nom : DALI Yacoub**

**Titre de la thèse :** Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes

**Spécialité :** Génie des Procédés

**Mots clefs :** corrosion - vapeur d'eau - haute pression - Zircaloy-4 - ZrNb – cinétique – thermogravimétrie – autoclave – XPS – SIMS - macro- et micro-photoélectrochimie – MET – mécanisme – modélisation – oxydation - ségrégation.

**Résumé :** La corrosion des gaines de crayons combustible, en alliage de zirconium, limite la durée de vie des crayons dans les réacteurs à eau légère. Les industriels ont pour objectif à moyen terme d'augmenter la durée des cycles en réacteur, le nombre de cycles et de soumettre ces gaines à des conditions plus sollicitantes. Dans ce cadre, de nouveaux alliages, notamment le Zr-1%Nb, destinés à remplacer le Zircaloy-4 ont été récemment développés et présentent une résistance accrue à la corrosion en réacteur. Améliorer la compréhension des mécanismes de corrosion de ces alliages est donc un enjeu industriel majeur, pour prédire le comportement à long terme de ces matériaux.

L'oxydation de deux familles d'alliages a été étudiée sous vapeur d'eau (pression comprise entre 100 millibars et 100 bars) : les alliages de type Zircaloy, dont la composition est basée sur celle du Zircaloy-4 et ceux de type Zr-x%Nb à différents teneurs en niobium (0,2 ; 0,4 et 1%). Nos objectifs pour ces deux familles d'alliage étaient de comprendre les différences de réactivité de ces matériaux entre la basse et la haute pression de vapeur d'eau, en estimant les variations de la vitesse avec cette variable et l'influence de chaque élément d'addition sur la vitesse. Pour les alliages au niobium, une analyse approfondie de la ségrégation du niobium en surface a également été menée.

Au cours de ce travail, une thermobalance à suspension magnétique a été développée et mise en œuvre pour suivre in-situ l'oxydation à haute pression (jusqu'à 50 bars). Cette expérimentation est, à notre connaissance, unique en son genre. Au cours de cette étude, un large domaine de pression a ainsi été balayé en associant expérimentations en thermobalance (0,1-10 bars) et en autoclave (10-100 bars). Les couches d'oxyde formées ont ensuite été caractérisées par différentes techniques telles que le MEB, le MET-HR, la DRX, l'ESCA, la macro- et microphotoélectrochimie (MPEC et mPEC), le SIMS après échange isotopique en  $H_2^{18}O$ .

Pour les alliages de la famille du Zircaloy, nous avons confirmé le rôle prépondérant des précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  sur la résistance à la corrosion des gaines, et validé la croissance de la vitesse d'oxydation du zirconium quasi-pur avec la pression partielle de vapeur d'eau. A l'opposé de la très grande stabilité cinétique du Zircaloy-4, dont la vitesse est indépendante de la pression de vapeur d'eau et donc contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans la couche, nos résultats nous ont conduits à proposer une étape limitante de réaction d'interface dans le cas du zirconium pur, associée à une forte dégradation de la couche liée à une croissance des grains catalysée par la vapeur d'eau, à l'origine des décohésions entre des amas de cristallites. Les précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$ , au travers de la dissolution du fer dans la matrice de zircone environnante, pourraient, en stabilisant la zircone quadratique, assurer l'intégrité de la couche.

Pour les alliages Zr-x%Nb et plus particulièrement pour l'alliage Zr-1%Nb, la vitesse d'oxydation est dépendante de la pression partielle de vapeur d'eau. A cela s'ajoute un accroissement sensible de la ségrégation en niobium à la surface, mise en évidence par ESCA, sous la forme  $Nb_2O_5$ , mise en évidence par MPEC. La vitesse d'oxydation et la ségrégation en niobium montrent toutes deux une dépendance homographique en fonction de la pression. L'originalité de l'exploitation de ces résultats réside essentiellement dans la proposition d'un mécanisme simple prenant à la fois en compte la ségrégation et l'oxydation. Une étape limitante de diffusion des ions hydroxydes adsorbés dans la couche externe de l'oxyde permet de décrire la majorité des résultats expérimentaux obtenus sur les alliages Zr-x%Nb.

*A la mémoire de Zineb,*

# *Remerciements*

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une thèse au sein du CEA de Saclay, à la direction de l'énergie nucléaire (DEN), au Département des Matériaux pour le Nucléaire (DMN) dirigé par Mr Billot, au Service d'Etudes des Matériaux Irradiés (SEMI) de Mme Terlain, dans le Laboratoire de Microscopie et d'Etude de l'Endommagement (LM2E) dirigé par Mr DECROIX. Je les remercie pour leur accueil et leur confiance.

Mes remerciements vont à tous ceux qui ont permis l'aboutissement de ce travail, plus particulièrement à :

Marc TUPIN : merci d'avoir rendu cette étude possible, d'avoir encadré ce travail avec beaucoup d'efficacité et en étant toujours disponible, merci pour nos discussions très enrichissantes. Merci pour ton encouragement, pour ton investissement, et pour ta motivation. Je tiens à exprimer ici ma sincère reconnaissance pour tout ce que j'ai appris sur le plan scientifique et sur le plan humain à ses côtés.

Philippe BOSSIS : merci d'avoir co-encadré ce travail, merci pour les conseils éclairés, la simplicité et la générosité dont il a fait preuve tout au long de ces trois années de thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude, pour sa vision très pertinente dont il m'a fait profiter lors de la réalisation de cette étude.

Michèle PIJOLAT : merci d'avoir dirigé cette thèse, de m'avoir guidé pendant la réalisation de cette étude, et de m'avoir encouragé. Merci pour la rigueur et le souci de précision qui m'ont été précieux pendant ma thèse. L'approche experte avec laquelle elle a dirigé cette thèse et les idées pertinentes qu'elle m'a toujours proposées m'ont permis de franchir les obstacles que j'ai rencontrés pendant la réalisation de cette étude.

Pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteur et/ou jury de ma thèse, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mr Clément LEMAIGNAN directeur de recherche au CEA-Grenoble, Mr Sébastien CHEVALIER professeur à l'université de Bourgogne, Mr Yves WOUTERS professeur à l'université Joseph Fourier, et Mr Pierre BARBERIS ingénieur de recherche à CEZUS.

Mes remerciements les plus sincères vont à Paul FINET de la société SPECTRA SERIA et à Michael HÖLM de RUBOTHERM pour leur aide lors du développement de la thermobalance haute température haute pression. Je tiens aussi à remercier Frédéric MISERQUE pour le temps que nous avons

passé lors de la réalisation des analyses ESCA, pour sa gentillesse et pour son investissement. J'adresse mes vifs remerciements à Yves WOUTERS et à Fouad ATMANI pour leur collaboration lors de la réalisation de l'étude photoélectrochimique au sein du SIMAP. Mes remerciements vont à Olivier VALFORT du centre SPIN pour le temps dont il m'a fait profiter pour réaliser les caractérisations DRX. Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à Mohammed SENNOUR du centre des matériaux de l'Ecole des Mines de Paris pour les caractérisations en microscopie électronique en transmission à haute résolution. Je remercie enfin Mr Francois JOMARD du CNRS Meudon pour les analyses SIMS.

Je n'omettrai pas de remercier l'ensemble du personnel du LM2E pour leur accueil, leur gentillesse et l'excellente ambiance de travail qui règne au sein du laboratoire.

Une pensée en forme de remerciement va à Mr Alain GALERIE et à Mr Michel SOUSTELLE qui m'ont fait découvrir la cinétique hétérogène lors de mon master recherche à l'INPG.

Mes remerciements vont aussi à Lionel, Aurélie, Matthieu, Brice, Caroline, Loïc, Fabien, Mika avec qui j'ai passé d'excellents moments.

Enfin, je remercie Hind pour tout ce qu'elle a fait pour moi, je remercie mon père, mes frères et sœurs et je tiens à dédier ce travail à ma mère.



## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I : <b><i>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</i></b> .....	4
I.1. METALLURGIE DU ZIRCONIUM ET DE SES ALLIAGES .....	5
I.1.1. ZIRCONIUM PUR .....	5
I.1.2. SYSTEME ZR-O .....	6
I.1.3. SYSTEME ZR-H .....	6
I.1.4. ALLIAGES TYPE ZIRCALOY .....	10
I.1.5. ALLIAGES TYPE ZR-Nb .....	13
I.2. PROPRIETES DE LA ZIRCONE .....	16
I.2.1. PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES .....	16
I.2.2. MOBILITE DES ESPECES DANS LA ZIRCONE ET PROPRIETES DE TRANSPORT .....	19
I.3. CINETIQUE D'OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE ZIRCONIUM .....	20
I.3.1. COURBES CINETIQUES DES ALLIAGES DE ZIRCONIUM SOUS VAPEUR D'EAU .....	20
I.3.1.1. Régime pré-transitoire .....	21
I.3.1.2. Transition cinétique .....	25
I.3.1.2.1. Fissuration de la couche d'oxyde .....	25
I.3.1.2.2. Transformation de phases dans la couche d'oxyde .....	27
I.3.1.3. Le régime post-transitoire .....	29
I.3.2. EFFET DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU .....	31
I.3.3. DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LA ZIRCONE .....	33
I.4. ROLE DES ELEMENTS D'ADDITION .....	34
I.4.1. ALLIAGES TYPE ZIRCALOY .....	34
I.4.1.1. Rôle de l'étain .....	34
I.4.1.2. Rôle des précipités intermétalliques Zr(Fe,Cr) <sub>2</sub> .....	37
I.4.2. ALLIAGES TYPE ZrNb .....	41
I.4.2.1. Rôle du Niobium en solution solide .....	41
I.4.2.2. Oxydation des précipités β-Nb .....	42
I.4.2.3. Ségrégation du niobium .....	43
CHAPITRE II : <b><i>MATERIAUX DE L'ETUDE ET QUALIFICATION D'UNE THERMOBALANCE A HAUTE PRESSION</i></b> .....	46
II.1. ALLIAGES DE L'ETUDE .....	47
II.1.1. MICROSTRUCTURE .....	47
II.1.2. CARACTERISATION DES PRECIPITES .....	49
II.1.2.1. Alliages type Zircaloy .....	49
II.1.2.2. Alliages type Zr-Nb .....	53
II.2. THERMOGRAVIMETRIE A HAUTE PRESSION .....	58
II.2.1. PRINCIPE .....	58
II.2.2. DEVELOPPEMENT .....	59
II.2.3. INSTALLATION DE SUIVI THERMOGRAVIMETRIQUE A HAUTE TEMPERATURE ET HAUTE PRESSION .....	60
II.2.4. TESTS DE QUALIFICATION .....	64
II.2.4.1. Poussée d'Archimède .....	64
II.2.4.2. Gradient thermique du four .....	66
II.2.4.3. Convection naturelle .....	67

II.2.4.4. Stabilité de la température.....	69
II.2.5. VALIDATION DES MESURES DE PRISE DE MASSE ET REPRODUCTIBILITE.....	69
II.2.5.1. Cohérence et précision des mesures réalisées avec la thermobalance.....	69
II.2.5.2. Reproductibilité des essais.....	71
<b>CHAPITRE III : <i>CINETIQUES D'OXYDATION</i>.....</b>	<b>73</b>
<b>III.1. RAPPEL SUR LES REACTIONS GAZ-SOLIDE.....</b>	<b>74</b>
III.1.1. LA PSEUDO-STATIONNARITE.....	75
III.1.2. HYPOTHESE DE L'ETAPE LIMITANTE ET FORME DE LA VITESSE.....	75
<b>III.2. DIFFERENTS TESTS EN CINETIQUE HETEROGENE.....</b>	<b>76</b>
III.2.1. TEST DE PSEUDO-STATIONNARITE [SOU-97].....	76
III.2.2. TEST DU $\Phi.E$ .....	77
III.2.3. TEST D'AFFINITE.....	77
<b>III.3. ALLIAGES TYPE ZIRCALOY.....</b>	<b>78</b>
III.3.1. OXYDATION EN AUTOCLAVE A 415°C SOUS 100 BARS DE VAPEUR D'EAU.....	78
III.3.2. OXYDATION EN AUTOCLAVE A 415°C SOUS 10 BARS DE VAPEUR D'EAU.....	80
III.3.3. ESSAIS EN THERMOBALANCE HTHP.....	82
III.3.3.1. Allure des courbes cinétiques et effet de la pression.....	82
III.3.3.2. Test du $\Phi E$ .....	83
III.3.4. OXYDATION EN AUTOCLAVE EN CONDITIONS REP.....	85
<b>III.4. ALLIAGES TYPE ZR-X%NB (X=0,2 ; 0,4 ET 1).....</b>	<b>85</b>
III.4.1. OXYDATION EN AUTOCLAVE A 415°C SOUS 10 ET 100 BARS DE VAPEUR D'EAU.....	85
III.4.2. ESSAIS EN THERMOBALANCE HTHP (ALLIAGE ZR-1%NB).....	88
III.4.2.1. Test du $\Phi E$ .....	88
III.4.2.2. Influence de la pression sur la vitesse d'oxydation.....	89
<b>III.5. CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDATION PAR MEB ET MEB-FEG91</b>	
III.5.1. PSEUDO-STATIONNARITE.....	91
III.5.2. STRUCTURE DES COUCHES D'OXYDE FORMEES SUR LES ALLIAGES TYPE ZIRCALOY.....	92
III.5.3. STRUCTURE DES COUCHES D'OXYDE FORMEES SUR LES ALLIAGES TYPE ZRNB.....	94
<b>III.6. BILAN.....</b>	<b>97</b>
<b>CHAPITRE IV : <i>CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDE</i>.....</b>	<b>99</b>
<b>IV.1. CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDE FORMEES EN AUTOCLAVE PAR PHOTO ELECTROCHIMIE.....</b>	<b>100</b>
IV.1.1. PRINCIPE DE LA PHOTOELECTROCHIMIE.....	100
IV.1.2. APPLICATION DE LA PHOTOELECTROCHIMIE AUX ALLIAGES A BASE DE ZIRCONIUM.....	100
IV.1.3. ZR-0,2%FE-0,1%CR.....	101
IV.1.3.1. Caractérisation macrophotoélectrochimique.....	101
IV.1.3.2. Caractérisation microphotoélectrochimique.....	102
IV.1.4. ZIRCALOY-4.....	104
IV.1.4.1. Caractérisation macrophotoélectrochimique.....	104
IV.1.4.2. Caractérisation microphotoélectrochimique.....	106
IV.1.5. BILAN SUR LES ALLIAGES TYPE ZIRCALOY.....	108
IV.1.6. ZR-1%NB.....	109
IV.1.6.1. Caractérisation macrophotoélectrochimique.....	109
<b>IV.2. CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDE FORMEES SUR ZIRCONIUM PUR ET ZIRCALOY-4 PAR DRX.....</b>	<b>112</b>

<b>IV.3. CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDE FORMEES SUR LES ALLIAGES DE ZIRCONIUM PAR ANALYSE ESCA .....</b>	<b>115</b>
IV.3.1. PRINCIPE DE L'ESCA .....	115
IV.3.1.1. Quantification des éléments .....	118
IV.3.2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX .....	119
IV.3.2.1. Alliages type Zircaloy .....	122
IV.3.2.1.1. Zr-1,15 % Sn .....	122
IV.3.2.1.2. Zircaloy-4 .....	125
IV.3.2.2. Alliages type ZrNb .....	128
IV.3.2.2.1. Zr-0,2%Nb .....	128
IV.3.2.2.2. Zr-0,4%Nb .....	131
IV.3.2.2.3. Zr-1%Nb .....	134
<b>IV.4. CARACTERISATION DE LA COUCHE D'OXYDE FORMEE SUR L'ALLIAGE ZR-1%NB PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION .....</b>	<b>142</b>
IV.4.1. IMAGERIE HAADF ET ANALYSE EDX .....	142
IV.4.2. IMAGERIE EN HAUTE RESOLUTION .....	147
<b>IV.5. MARQUAGE ISOTOPIQUE ET ANALYSE SIMS .....</b>	<b>150</b>
IV.5.1. APPLICATION DES TECHNIQUES DE MARQUAGE ISOTOPIQUE A LA COMPREHENSION DES MECANISMES D'OXYDATION .....	150
IV.5.2. EXPLOITATION DES PROFILS SIMS POUR LE CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION .....	151
IV.5.3. MECANISME DE DIFFUSION DE L'OXYGENE .....	155
IV.5.3.1. Zr pur .....	158
IV.5.3.2. Zircaloy-4 .....	159
IV.5.3.3. Zr-0,2%Nb .....	160
IV.5.3.4. Zr-1%Nb .....	160
IV.5.4. CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION .....	163
IV.5.4.1. Détermination par l'approximation de Le Claire .....	163
IV.5.4.2. Résolution numérique .....	164
IV.5.5. BILAN DE LA CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDE PAR SIMS .....	171
<b>CHAPITRE V : <i>MODELISATION DES MECANISMES ET DISCUSSION</i> .....</b>	<b>173</b>
<b>V. 1. CALCUL THERMODYNAMIQUE .....</b>	<b>174</b>
V.1.1. REACTIONS D'OXYDATION, CONSTANTES D'EQUILIBRE ET FUGACITE .....	174
<b>V. 2. INTERPRETATION DU COMPORTEMENT A L'OXYDATION DU ZIRCONIUM PUR ET DU ZIRCALOY-4 .....</b>	<b>177</b>
V.2.1. ZIRCONIUM PUR .....	177
V.2.2. ZIRCALOY-4 .....	182
<b>V. 3. ANALYSE DU COMPORTEMENT CINETIQUE DES ALLIAGES ZR-X%NB.....</b>	<b>186</b>
<b>V.4. BILAN.....</b>	<b>197</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>198</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXE 1 .....</b>	<b>222</b>
<b>A.1. DEVELOPPEMENT MATHEMATIQUE .....</b>	<b>223</b>
A.1.1. HYPOTHESE DE LA PSEUDO-STATIONNARITE [SOU-95] .....	223
A.1.2. MODELES DE DIFFUSION [PHI-66] [KOF-88] [TUP-02] [SOU-06] .....	224
A.1.2.1. Modèle de sauts successifs .....	225

---

A.1.2.2. Diffusion normale .....	226
A.1.2.3. Diffusion gênée .....	227
A.1.2.4. Diffusion sous champs électrique [Fro-67].....	228
<b>ANNEXE 2 .....</b>	<b>230</b>
<b>A.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE LA THERMOBALANCE HTHP.....</b>	<b>231</b>
<b>ANNEXE 3 .....</b>	<b>232</b>
<b>A.3. AUTOCLAVE 4L.....</b>	<b>233</b>
<b>ANNEXE 4 .....</b>	<b>235</b>
<b>A.4. RAPPEL SUR LES TECHNIQUES PHOTOELECTROCHIMIQUES .....</b>	<b>236</b>
A.4.1. MODELE DE BANDE .....	236
A.4.2. PROPRIETES DE L'INTERFACE SEMI CONDUCTEURS/ELECTROLYTES : .....	236
A.4.3. DISPOSITIF DE LA MACROPHOTOELECTROCHIMIE.....	238
A.4.5. DISPOSITIF DE MICROPHOTOELECTROCHIMIE.....	239
<b>ANNEXE 5 .....</b>	<b>241</b>
A.5.1. RAPPEL SUR LA DIFFRACTION DES RAYONS X .....	242
A.5.2. QUANTIFICATION DES PHASES .....	242
A.5.3. CALCUL DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DE ZIRCON MONOCLINIQUE .....	242
<b>ANNEXE 6 .....</b>	<b>243</b>
A.6.1 DISPOSITIF DE SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS : ESCA.....	244
A.6.2 GESTION DU PIC DE PERTE D'ENERGIE.....	246
<b>ANNEXE 7 .....</b>	<b>249</b>
A.7.1. PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE EN TRANSMISSION ET DE L'IMAGERIE EN MODE HAADF .....	250
A.6.2. PREPARATION DES LAMES MINCES (COUPES TRANSVERSES).....	254
<b>ANNEXE 8 .....</b>	<b>255</b>
A.8.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LES ANALYSES SIMS .....	256
A.8.2. AJUSTEMENT DES PROFILS (RESOLUTION DE WHIPPLE ET LE CLAIRE) (ZR-1%NB).....	257

## INTRODUCTION

### Contexte industriel

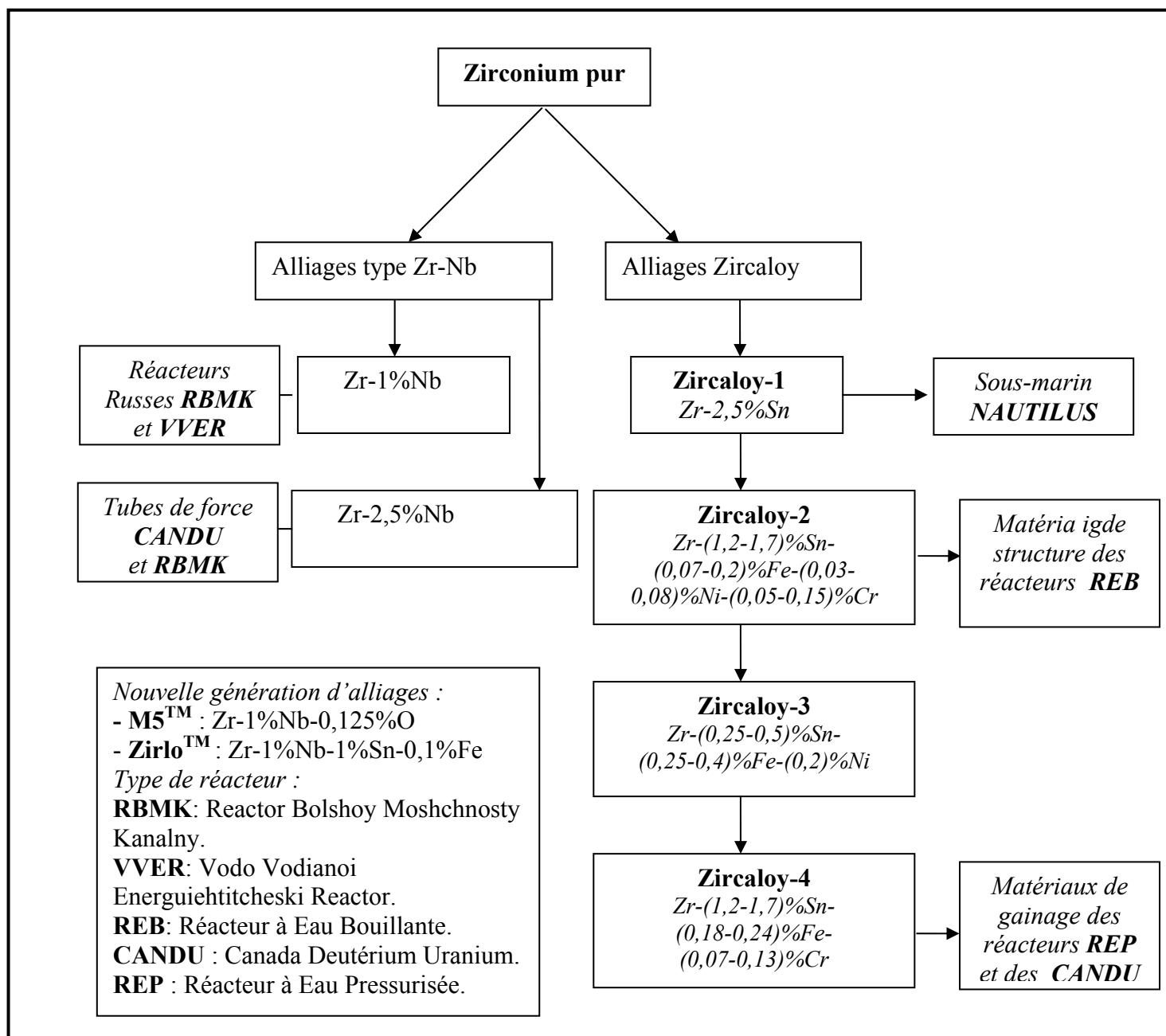
Les enjeux économiques et énergétiques sont à l'origine du développement de l'industrie du nucléaire civil en France. Actuellement, la France dispose de 58 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), 34 de 900 MW, 20 de 1300 MW et 4 de 1450 MW. Chaque réacteur est capable d'alimenter un million d'habitants en électricité. Dans un REP, l'eau du circuit primaire joue le rôle de modérateur neutronique et de fluide caloporteur circulant au sein du réacteur et récupère sous forme de chaleur l'énergie libérée par la fission nucléaire. Cette eau, sortant du réacteur à 320°C et 150 bars, circule ensuite dans un échangeur et transfère sa chaleur à l'eau du circuit secondaire, qui est transformée au cours de ce processus en vapeur, utilisée *in fine* pour entraîner une turbine reliée à un alternateur. La vapeur sortant de la turbine est ensuite liquéfiée par un condenseur alimenté à son tour par une source froide. Le cœur des réacteurs de type REP (900MW) contient 157 assemblages combustibles. Chaque assemblage a une longueur de 4058 mm, une masse de 661 kg, dont 515 kg d'oxyde d'uranium  $UO_2$  (450 kg d'uranium), et est constitué d'un tube d'instrumentation, de 8 grilles carrées, de 24 tubes de guidage et de 264 crayons combustibles. Les grilles initialement en Inconel 600 sont maintenant fabriquées en Zircaloy-4, les ressorts qui maintiennent les crayons au niveau des grilles sont par contre toujours en Inconel 600. Le crayon combustible contient, quant à lui, un empilement de pastilles cylindriques de combustible nucléaire, enrichies entre 3,25% et 4,5% en  $^{235}U$  (pastilles d'oxyde d'uranium). Les pastilles ont un diamètre de 8,2 mm environ et une hauteur de l'ordre de 15 mm pour le combustible de type Framatome ou Westinghouse. La gaine a en revanche un diamètre externe de 9,5 mm, une longueur de 3000 à 4000 mm et présente une pression interne initiale d'hélium de 20 à 30 bars, afin d'équilibrer la pression externe du fluide caloporteur et la gaine (le jeu initial entre la pastille et la gaine est de l'ordre de Introduction gaine à base d'alliage de zirconium est le premier rempart à tout incident en réacteur. Actuellement, le temps de séjour des gaines en alliage de type *Zircaloy-4* dans un REP est de 4 à 5 cycles soit environ 5 ans. Conserver l'intégrité de la gaine dans des conditions plus sollicitantes (augmentation du taux de combustion ou accroissement de la durée des cycles) est un enjeu majeur vu les défis énergétiques actuels. Cet impératif de sûreté implique l'optimisation de ces alliages ou la mise en œuvre de nouveaux matériaux comme le *Zr-1%Nb* (M5<sup>®</sup> de FRAMATOME).

La figure 1 montre les différents alliages de zirconium, leur développement et leur application dans l'industrie nucléaire.

Actuellement la production mondiale de zirconium est de 800 000 tonnes par an, dont une partie est destinée à l'électronucléaire (4000 tonnes/an) que ce soit dans des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), des Réacteurs à Eau Bouillante (REB) ou des CANDU fonctionnant à l'eau lourde. Le Tableau 1 résume la consommation d'alliages pour un réacteur de puissance électrique de 1000 MW.

	REP	REB	CANDU
Premier coeur	31	67	85
Recharge moyenne annuelle	10	12	27

**Tableau 1** : Consommation en tonnes d'alliages de zirconium selon le type de réacteur [Tri-92]



**Figure 1** : Développement et applications des alliages de zirconium [IAEA-98]

## Objectif de l'étude

Il est généralement admis que la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium est limitée par la diffusion de l'oxygène en volume ou aux joints de grains dans la couche d'oxyde. Le développement de nouvelles techniques de suivi de l'oxydation, de caractérisation des matériaux et l'établissement de nouvelles approches de modélisation en cinétique hétérogène ont, dans certains cas, remis en cause cette hypothèse.

A basse pression de vapeur d'eau (quelques dizaines de millibars), les vitesses d'oxydation du zirconium pur et du Zircaloy-4 sont sensiblement les mêmes avant la transition cinétique [Tup-02]. En revanche, à haute pression de vapeur d'eau (une centaine de bars), le comportement à l'oxydation du zirconium pur est catastrophique (desquamation très rapide de la couche) et sa vitesse est nettement supérieure à celle du Zircaloy-4, qui reste analogue à celle à faible pression [Bar-02]. Cette différence de réactivité entre le zirconium pur et le Zircaloy-4 montre le rôle primordial des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion à haute pression, et, plus particulièrement, celui des précipités intermétalliques  $Zr(Fe,Cr)_2$ . La compréhension du comportement cinétique nécessite la conception et le développement de nouvelles techniques de suivi in-situ de l'oxydation à haute pression de vapeur d'eau. Dans cette optique, une installation de suivi thermogravimétrique in-situ a été développée dans notre laboratoire pour étudier l'oxydation dans ces conditions.

Il est d'autre part avéré que la concentration en niobium dans l'alliage influe sur la vitesse d'oxydation des alliages ZrNb. Typiquement, une augmentation de sa teneur conduit à un accroissement sensible de la vitesse d'oxydation [Jeo-03b]. Par ailleurs, un enrichissement à l'interface externe (gaz/solide) sous la forme  $Nb^{5+}$  est observé lors de l'oxydation sous vapeur d'eau [Bos-99]. L'impact de cette ségrégation sur la vitesse est encore méconnu et sujet à discussion à l'heure actuelle.

La compréhension des mécanismes d'oxydation à haute Introduction  
 passe, par conséquent, par l'identification du rôle de ces éléments d'addition, les précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  dans le cas du Zircaloy-4 et le niobium en solution solide et/ou sous forme de précipités dans le cas des alliages ZrNb. Notre étude a donc, pour objectif, d'améliorer la compréhension des mécanismes d'oxydation à haute pression de vapeur d'eau et d'intégrer des processus non pris en compte dans les mécanismes actuels.

Notre démarche lors de cette étude a consisté, dans un premier temps, à vérifier les hypothèses classiques de cinétique hétérogène (généralement admises), telles que la pseudo-stationnarité et l'étape limitante puis à quantifier la dépendance de la vitesse avec la concentration en éléments d'addition et la pression partielle de vapeur.

Le chapitre I présente tout d'abord l'état de l'art sur l'oxydation des alliages de zirconium. Le chapitre II décrit les matériaux étudiés, ainsi que le développement d'une installation de suivi thermogravimétrique à haute pression de vapeur d'eau. Les résultats cinétiques en thermobalance et en autoclave sont exposés dans le chapitre III. Les caractérisations de la couche d'oxyde par photoélectrochimie (PEC), par diffraction de rayons X (DRX), par spectroscopie de photoélectrons (ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), par microscopie en transmission à haute résolution (METHR) et, par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) font l'objet du chapitre IV. Le dernier chapitre est consacré à la proposition de mécanismes d'oxydation et à la modélisation de la vitesse d'oxydation.

# Chapitre I

*Synthèse bibliographique*

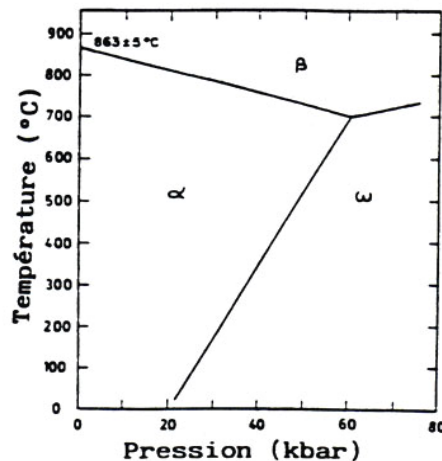


Au cours de cette revue bibliographique, la métallurgie des alliages de zirconium est dans un premier temps décrite. Les propriétés de la zircone sont ensuite présentées d'un point de vue cristallographique. Le troisième paragraphe est consacré aux lois et modèles traitant de la cinétique d'oxydation. Enfin, le rôle des éléments d'addition fait l'objet du dernier paragraphe.

## I.1. Métallurgie du zirconium et de ses alliages

### I.1.1. Zirconium pur

A température ambiante, le zirconium pur présente une structure cristalline hexagonale compacte, phase  $\alpha$ -Zr, stable jusqu'à 865°C, avec un rapport de paramètres de maille  $\frac{c}{a}$  de 1,593 ( $a = 0,323$  nm,  $c = 0,515$  nm) [fiche JCPDS 5-0665]. Ce rapport inférieur à la valeur théorique de 1,633 pour un métal de structure hexagonale compacte est une des particularités des matériaux à structure hexagonale de la famille IV A. Au delà de 865°C, le zirconium subit une transformation allotropique vers une structure cubique centrée ayant comme paramètre de maille 0,354 nm [fiche JCPDS 8-378], phase appelée  $\beta$ -Zr. La température de fusion du zirconium est de 1850°C. Aux deux variétés allotropiques stables à la pression atmosphérique s'ajoute une troisième forme cristalline à haute pression appelée  $\omega$ -Zr. Son système cristallin est de structure hexagonal, avec un rapport de paramètres de maille  $\frac{c}{a}$  de 0,627 ( $a = 0,504$  nm,  $c = 0,314$  nm) [fiche JCPDS 26-1399]. La transformation allotropique  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\omega$ -Zr peut avoir lieu à température ambiante sous une pression de 2,2 GPa (figure I.1 [Lev-75]).



*Figure I.1* : Diagramme pression-température du zirconium [Lev-75]

### I.1.2. Système Zr-O

Le diagramme de phase du système binaire Zr-O présenté sur la figure I.2 [Abr-86] montre d'une part qu'une grande quantité d'oxygène peut se dissoudre en position interstitielle (jusqu'à 30 % à 500°C) et d'autre part qu'il n'existe qu'un seul oxyde de zirconium stable à pression atmosphérique, la zircone  $ZrO_2$ . En solution solide, les atomes d'oxygène occupent de manière aléatoire les sites octaédriques de la phase  $\alpha$ -Zr. Enfin, de nouvelles phases  $\alpha'$ Zr,  $\alpha''$ Zr résultant du réarrangement ordonné des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques du réseau apparaissent à forte teneur en oxygène et à des températures intermédiaires et/ou faibles.

Un traitement plus détaillé des différentes variétés allotropiques de la zircone sera présenté dans la partie I.2.

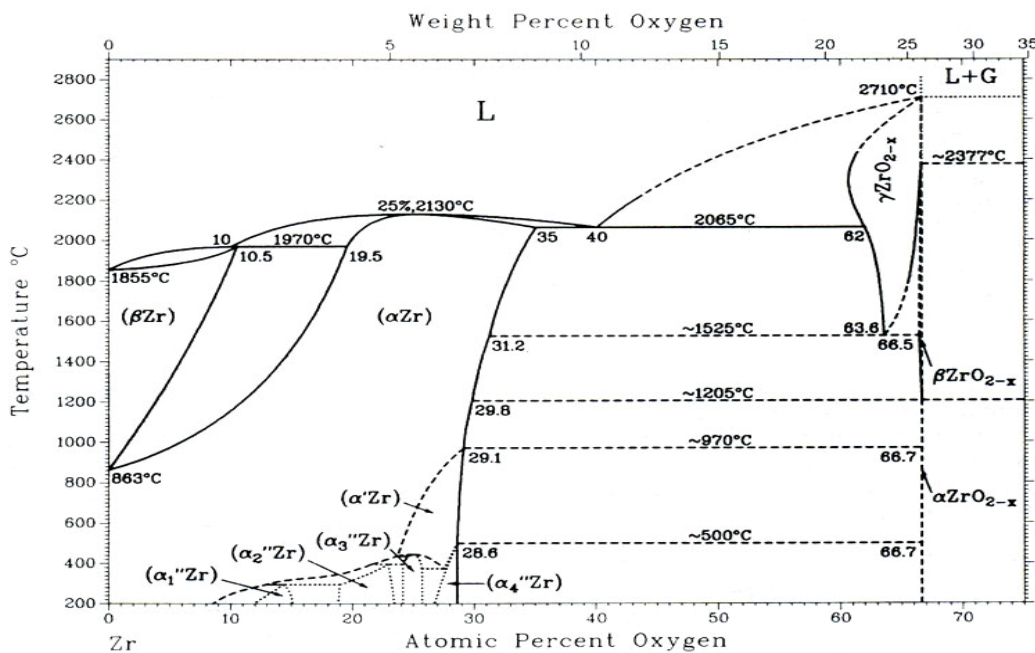


Figure I.2 : Diagramme binaire Zr-O [Abr-86]

### I.1.3. Système Zr-H

La corrosion des alliages de zirconium sous eau (liquide ou vapeur) conduit à une incorporation partielle de l'hydrogène de l'eau dans la matrice métallique [Ram-01, Elm-94, Lau-94, Gra-98].

La réaction globale de l'oxydation du zirconium sous eau s'écrit de la manière suivante :

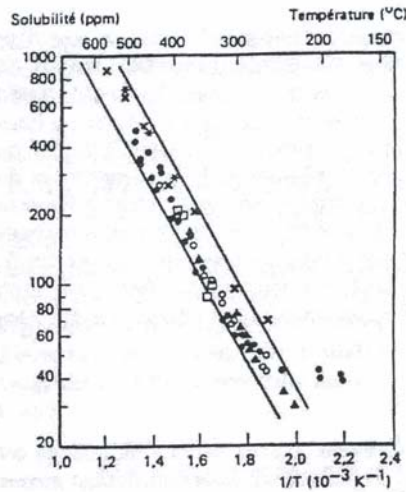


Une partie de l'hydrogène dégagée lors de cette réaction s'insère dans la zircone, diffuse dans la couche et se dissout *in fine* dans le métal. Quand la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal est atteinte, celui-ci précipite sous la forme d'hydrures. Ces hydrures peuvent, suivant leur orientation, conduire à la fragilisation des gaines. Plusieurs

études ont été réalisées afin de mesurer la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium. La figure I.3 montre l'évolution de la solubilité de l'hydrogène en fonction de la température. Cette évolution est régie par une loi d'Arrhénius (E.I.1) :

$$C_s = 9,9 \cdot 10^4 \exp(-4162/T) \quad (\text{E.I.1})$$

où  $C_s$  s'exprime en ppm massique et T en Kelvin.



**Figure I.3** : Solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\alpha$ -Zr [Kea-67]

Typiquement, à température ambiante, la limite de solubilité est de quelques ppm alors qu'à  $360^\circ\text{C}$ , elle est de l'ordre de 150 ppm. Le diagramme binaire Zr-H est présenté sur la figure I.4. L'hydrogène stabilise la phase  $\beta$ -Zr. En effet, l'augmentation de la concentration en hydrogène dans le matériau fait décroître la température de transition  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\beta$ -Zr. En condition de service des réacteurs, l'hydrure le plus stable est le  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub>. La figure I.5 présente le diagramme Zr-H dans la zone  $1,1 < \text{H/Zr} < 2$ .

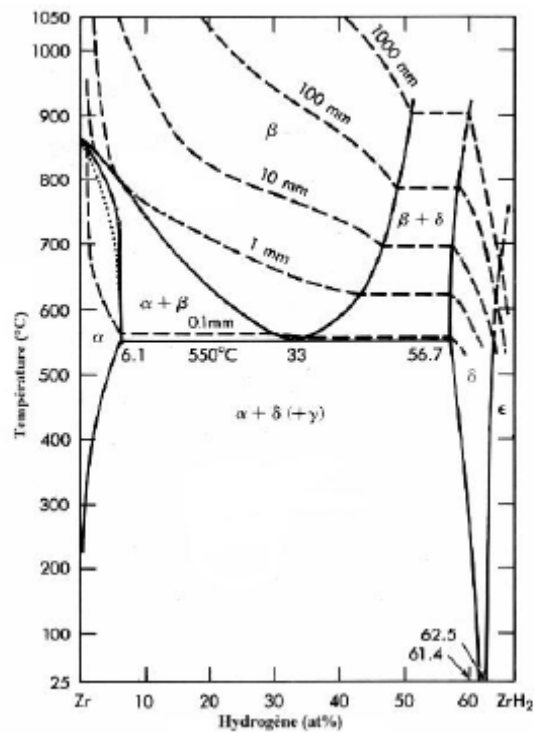


Figure 1.4 : Diagramme binaire Zr-H [Zuz-90]

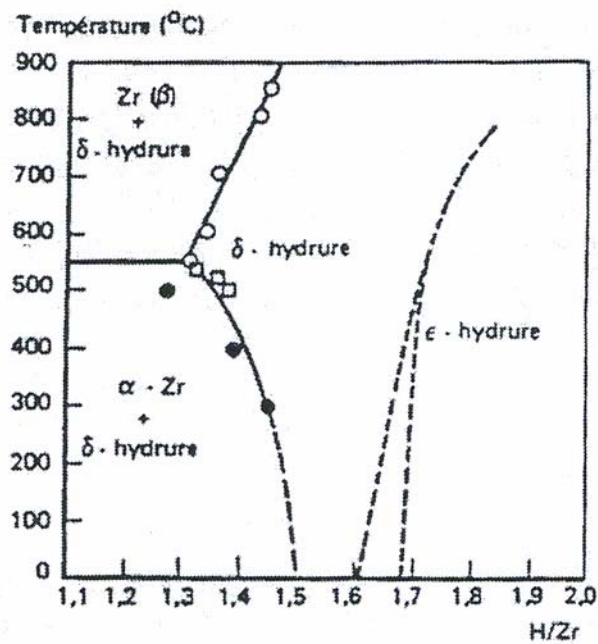
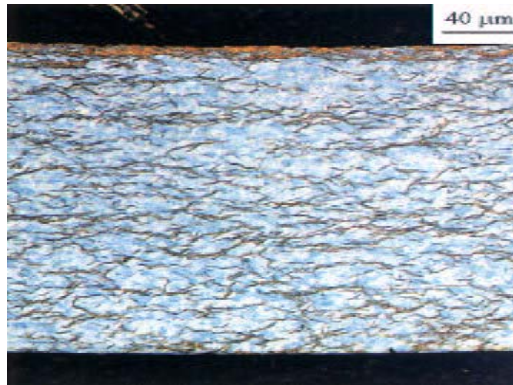


Figure 1.5 : Diagramme d'équilibre Zr-H (zoom sur la région  $1,1 < H/Zr < 2$ ) [Zuz-90]

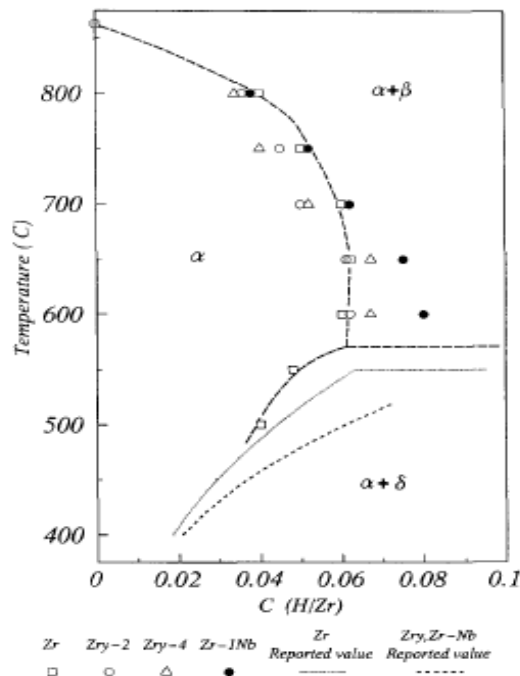
Macroscopiquement, les hydrures précipitent sous forme de plaquettes, dont la longueur peut atteindre une dizaine de microns et leur épaisseur quelques microns. Ces

hydrures peuvent être observés par microscopie optique, après une attaque chimique spécifique (figure I.6).



**Figure I.6** : Tube de Zircaloy-4 recristallisé hydruré avec une concentration d'hydrogène de 1200 ppm [Gra-98]

D'autres études plus récentes ont mis en évidence l'effet des éléments d'addition et de la teneur en oxygène sur la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium [Yam-97, Miy99]. La figure I.7 indique, pour le métal pur et différents alliages, l'évolution de la solubilité de l'hydrogène en fonction de la température. D'après ce diagramme binaire, la limite de solubilité de l'hydrogène serait légèrement supérieure dans les alliages Zircaloy-4 et Zr-Nb, par rapport au métal pur. Le diagramme ternaire Zr-H-O établi à 700°C (figure I.8) montre que la limite de solubilité de l'hydrogène augmente légèrement avec la quantité d'oxygène dissous puis décroît au-delà de 15 at% en oxygène.



**Figure I.7** : Solubilité de l'hydrogène dans différents alliages de zirconium [Yam-97]

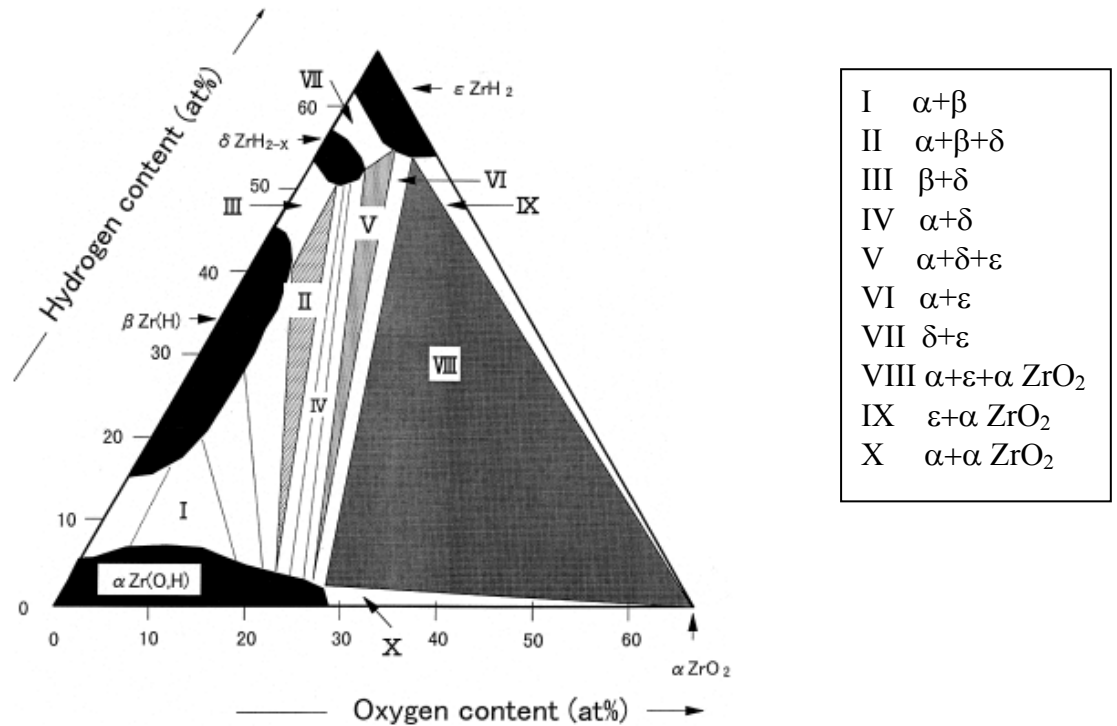
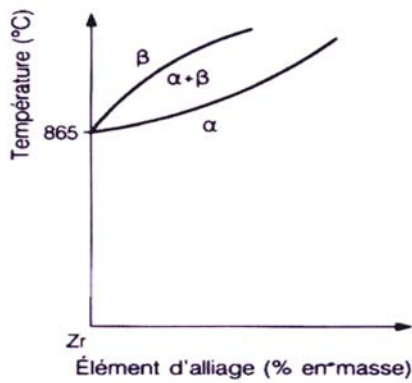


Figure I.8 : Diagramme ternaire à 700°C Zr-H-O [Miy-99]

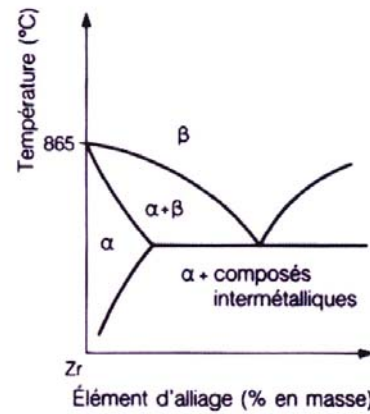
#### I.1.4. Alliages type Zircaloy

Le point de fusion de cet alliage est semblable à celui du zirconium pur, puisque certains éléments d'addition augmentent la température de fusion (oxygène, azote, carbone) et d'autres l'abaissent (étain, fer, chrome) [Lut-55]. Typiquement, la valeur utilisée dans les études sur les conditions accidentelles est de  $1850\pm 2^\circ\text{C}$  [Mar-92].

Les éléments d'alliages tendent à modifier les domaines relatifs dans lesquels les deux phases  $\alpha\text{-Zr}$  et  $\beta\text{-Zr}$  coexistent. En effet, les éléments alphagènes tels que l'oxygène et l'étain élargissent le domaine d'existence de la phase  $\alpha\text{-Zr}$ , (figure I.9 [Arm-77]). Typiquement, l'addition de 1000 ppm d'oxygène au zirconium pur se traduit par une augmentation de la température de transformation allotropique  $\alpha\text{-Zr}\rightarrow\beta\text{-Zr}$  de  $865^\circ\text{C}$  (en l'absence d'oxygène) à  $950^\circ\text{C}$ . Inversement, les éléments bêtagènes, comme le fer, le chrome, et le nickel, réduisent le domaine de la phase  $\alpha$  au profit de la phase  $\beta$  (figure I.10 [Arm-77]).



**Figure I.9** : Effet d'un élément alphagène sur le domaine d'existence de la phase  $\alpha$ -Zr (O, Sn, Hf) [Arm-77]



**Figure I.10** : Effet d'un élément bêtagène élargissant le domaine d'existence de la phase  $\beta$ -Zr (Fe, Cr, Ni) [Arm-77]

Pour des faibles concentrations d'étain, cet élément alphagène forme avec les deux phases  $\alpha$ -Zr et  $\beta$ -Zr, une solution solide substitutionnelle, comme le montre le diagramme binaire Zr-Sn (figure I.11 [Abr-83]). Dans le domaine de composition chimique compris entre 1,2 et 1,7 %, cet élément est en solution solide lors du traitement thermique final à 730°C (pour un détendu, ce dernier est réalisé à 470°C). Comme la diffusion de l'étain dans la phase  $\alpha$ -Zr est très lente à des températures plus faibles, il ne précipite pas sous forme de  $Zr_4Sn$ , composé stoechiométrique stable de structure cubique. Enfin, rappelons qu'initialement l'amélioration des procédés de fabrication du zirconium pur et plus particulièrement la forte réduction de la teneur en azote résiduel dans l'alliage, se sont traduites par une baisse de la teneur en Sn dans le matériau. En dépit du fait que l'étain réduit la résistance à la corrosion, cet élément permet en revanche d'améliorer la résistance mécanique de l'alliage. Il a donc été conservé dans le Zircaloy-4.

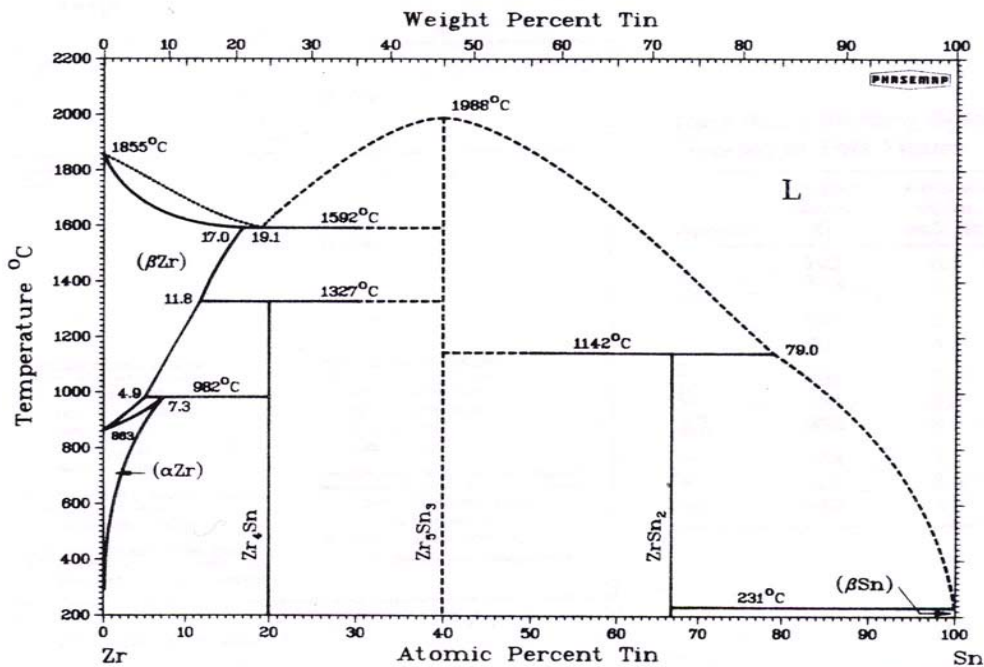


Figure I.11 : Diagramme binaire Zr-Sn [Abr-83]

Le fer et le chrome sur le plan structural sont tous deux bêtagènes et solubles dans la phase  $\beta$ -Zr. Dans la phase  $\alpha$ -Zr (figure I.12 [IAEA-98]), leur solubilité est en revanche très faible : la limite de solubilité est typiquement de 120 ppm pour le fer et 200 ppm pour le chrome, respectivement à 820°C et 860°C [Cha-85]. Ces éléments précipitent principalement sous forme de phases de Laves de type  $Zr(Cr_xFe_{1-x})_2$ . Ils peuvent adopter deux structures différentes, hexagonale compacte ou cubique à face centrée, selon le traitement thermique et la composition chimique. La taille moyenne de ces précipités est généralement de 150 nm (figure I.13 [IAEA98]). Leur taille et leur répartition jouent un rôle très important sur la résistance à la corrosion de l'alliage Zircaloy-4 en conditions REP.

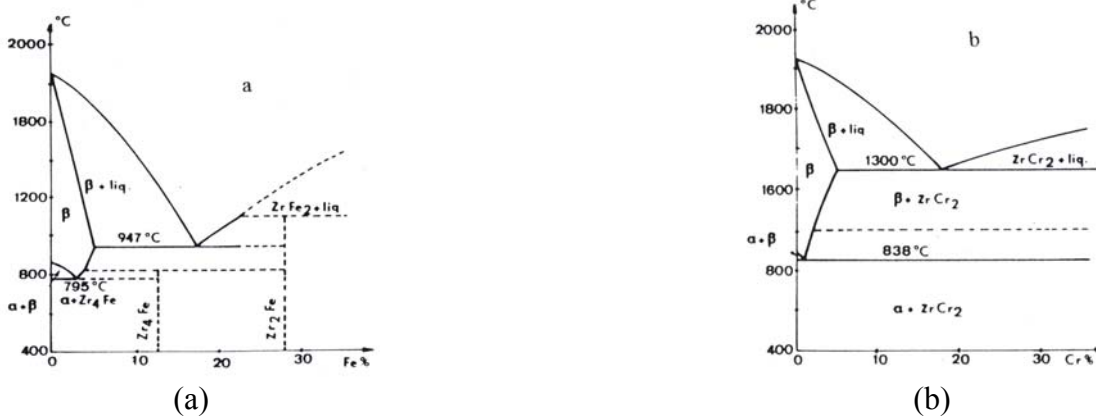
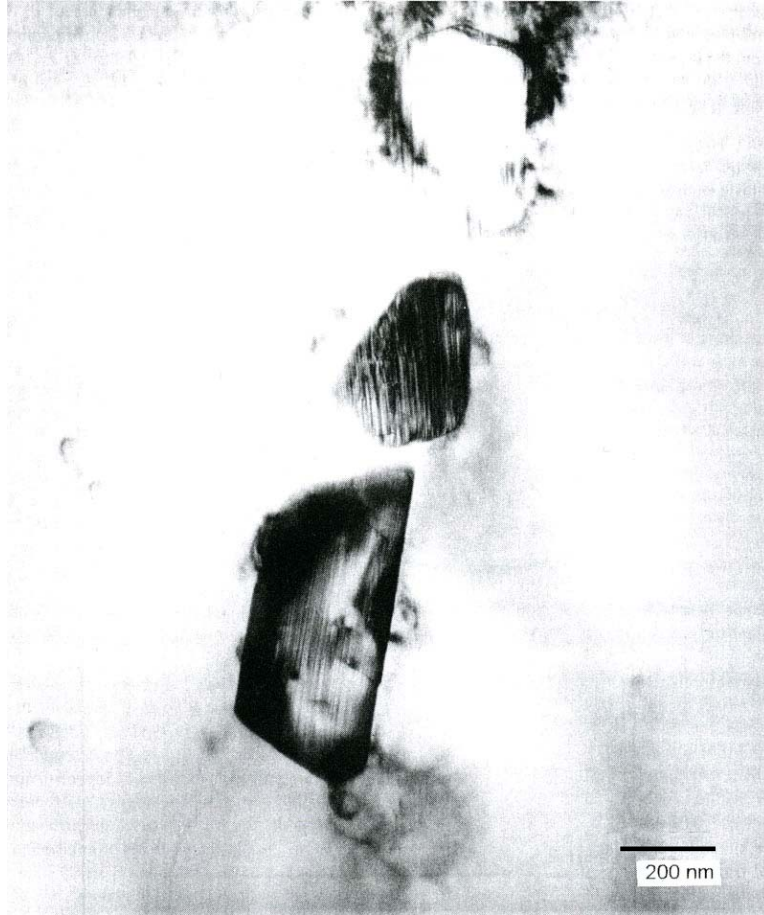


Figure I.12 : Diagrammes binaires, d'après [IAEA-98]  
 - (a) Diagramme Zr-Fe - (b) Diagramme Zr-Cr





**Figure I.13** : Microstructure des précipités  $Zr(Cr, Fe)_2$ , d'après [IAEA-98]

### **I.1.5. Alliages type Zr-Nb**

Le niobium stabilise la phase  $\beta$ , comme le montre le diagramme binaire Zr-Nb présenté sur la figure I.14 [Abr-82]. Ce diagramme est caractérisé par l'existence d'une région complète de solution solide substitutionnelle de niobium dans la phase  $\beta$ -Zr à haute température et un palier monotectoïde vers  $620^\circ\text{C}$ . La présence d'oxygène dans l'alliage ne change pas les domaines de phases mais modifie la température de transformation  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ . A 500 ppm (massique) en oxygène, elle est de  $920^\circ\text{C}$ , et de  $960^\circ\text{C}$  pour 1500 ppm [Cha-85]. Concernant les alliages Zr-2,5%Nb, si les traitements thermiques sont réalisés en phase  $\beta$ , on obtient des aiguilles de phases  $\alpha$ -Zr à 0,5 at% en niobium, aux joints desquelles se forment des îlots de phases  $\beta$ -Zr, de composition égale ou inférieure à 20 % massique en niobium. Si le refroidissement est rapide, il apparaît une structure martensitique  $\alpha'$ , de structure hexagonale compacte, sursaturée en Nb. Lors d'un traitement thermique en phase  $\alpha+\beta$  et en fonction des conditions de refroidissement, la phase  $\alpha$  à 0,5 at% en Nb est conservée à température ambiante, la phase  $\beta$  tend quant à elle vers une concentration en niobium de 20 %, ou vers la phase  $\alpha'$ , si le refroidissement est suffisamment rapide. Enfin, si un

vieillessement à 500°C est effectué pendant 24 heures, l'alliage est composé des phases stables  $\alpha$ -Zr et des précipités  $\beta$ -Nb [Nor-80].

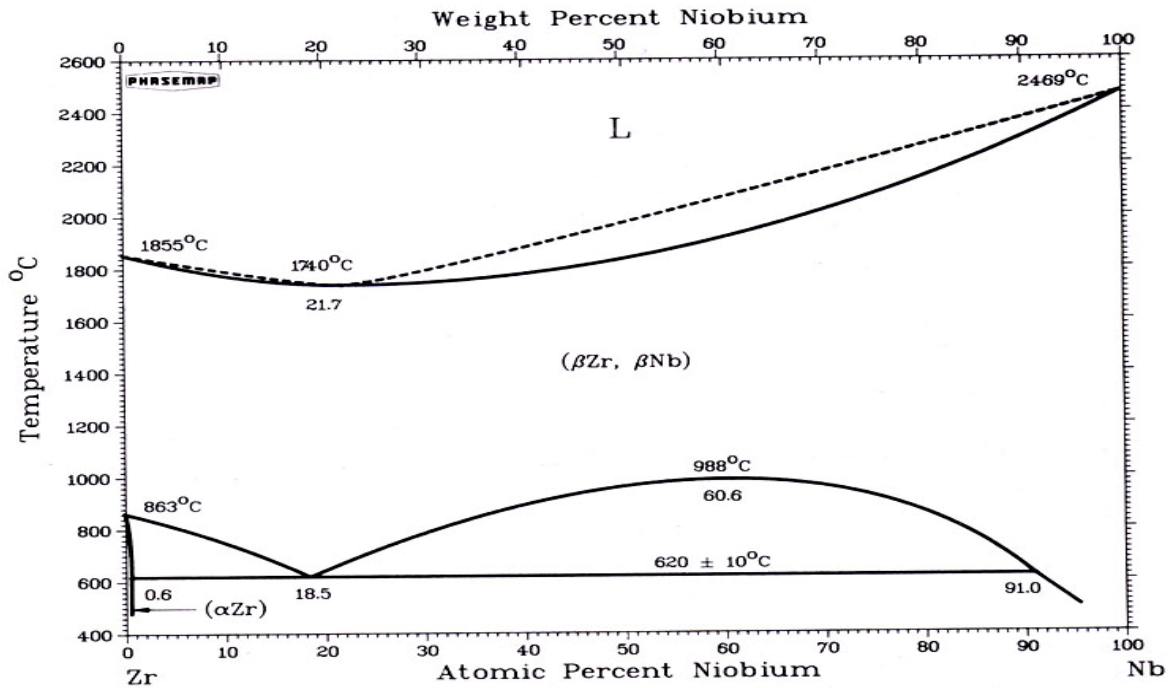
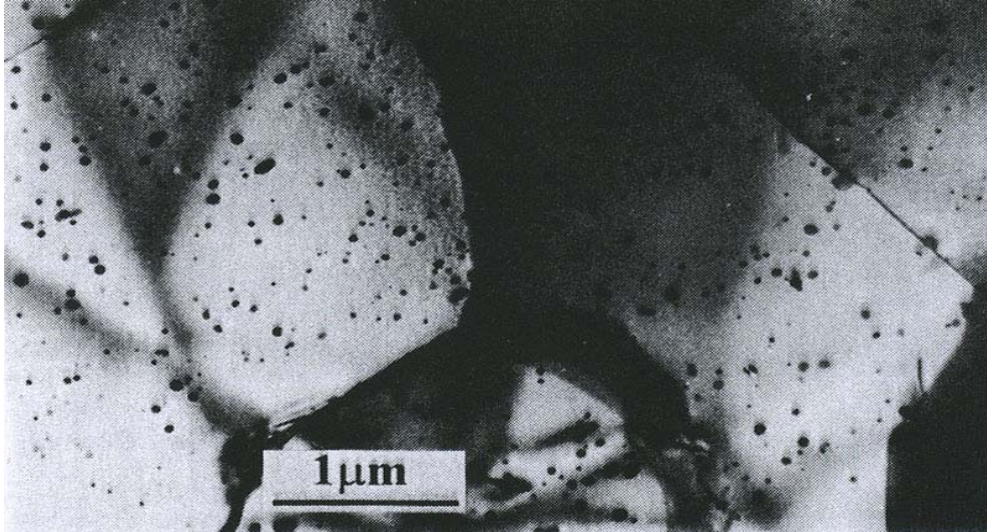
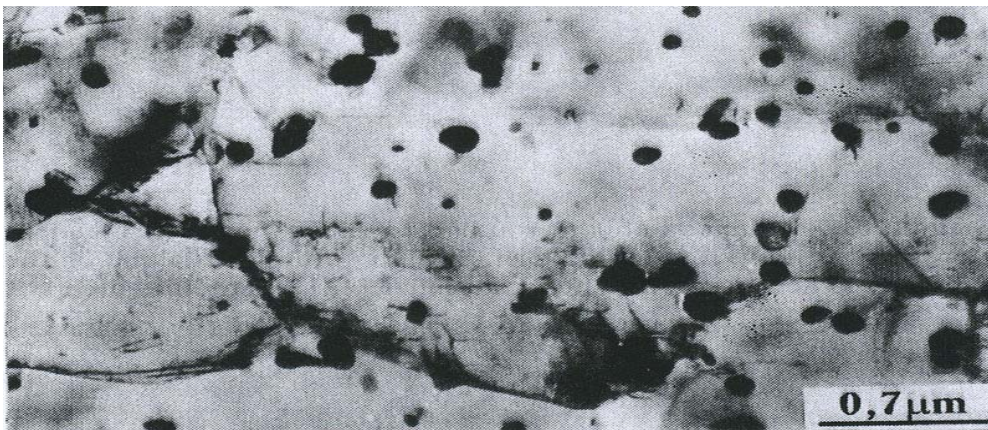


Figure I.14 : Diagramme binaire Zr-Nb [Abr-82]

Plus spécifiquement, pour les alliages Zr-1%Nb, si le traitement thermique est effectué au-delà de 610°C, c'est-à-dire à une température supérieure au palier monotectoïde, la phase  $\alpha$ -Zr contenant 0,5 at % Nb coexiste avec la phase  $\beta$ -Zr riche en Nb à une teneur de 18,5 at% de niobium. Si le traitement est réalisé à une température inférieure à 610°C, les phases présentes sont la phase  $\alpha$ -Zr et les précipités  $\beta$ -Nb, dont le rôle sur la résistance à la corrosion sera décrit par la suite. Ces précipités sont de structure cubique centré ( $a = 0,33$  nm), de diamètre de l'ordre de 50 nm [Bar-04]. Si la gamme de traitement thermomécanique est adéquate, ils sont uniformément répartis dans la matrice et contiennent entre 5 et 15 % de Zr (figure I.15 [IAEA98]).

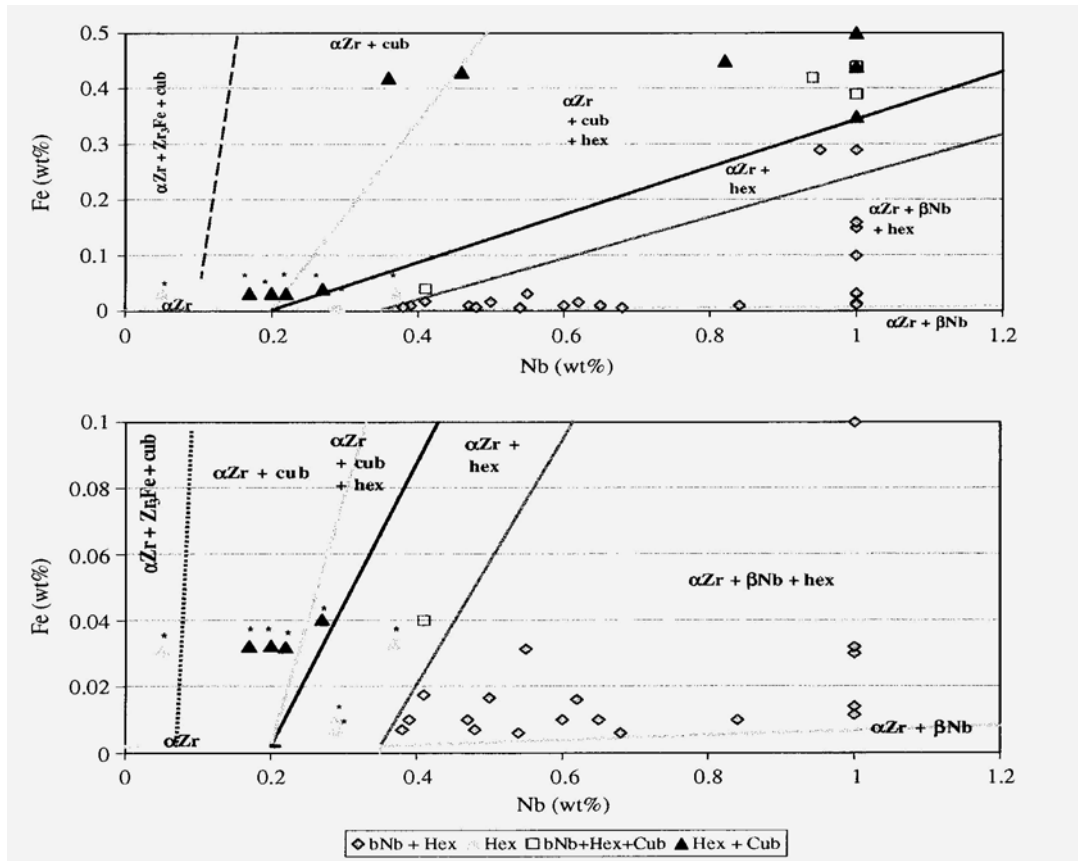


**Figure I.15** : Microstructure et distribution uniforme des précipités  $\beta$ -Nb dans l'alliage Zr-1%Nb recristallisé [IAEA-98]



**Figure I.16** : Microstructure des précipités  $Zr(Nb,Fe)_2$  de l'alliage Zr-1Nb-1.3Sn-0.4Fe [IAEA-98]

En présence de fer et/ou de chrome dans un alliage Zr-Nb, des précipités de type  $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$  de structure hexagonale compacte de 120 nm de diamètre (figure I.16) et de type  $(Zr, Nb)_4Fe_2$  de structure cubique à face centrée de 300 nm de diamètre [IAEA-98], peuvent être présents. Barberis [Bar-04] a réalisé une étude détaillée sur le système Zr-Nb-Fe, et démontré, en particulier, que la teneur en fer influe sur la limite de solubilité du niobium dans le zirconium et sur la nature des précipités formés. Il a établi des diagrammes à 580°C (figure I.17), d'où il ressort que pour une concentration en fer de 300 ppm (massique), un alliage à 1 % de niobium contiendra des précipités  $\beta$ -Nb et des hexagonaux  $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$  avec 0,4-0,45 % de niobium en solution solide. Quand la teneur en niobium diminue, la présence des précipités  $\beta$ -Nb n'est plus observée, alors que des précipités cubiques  $(Zr,Nb)_4Fe$  apparaissent. Nous verrons par la suite que les structures de nos matériaux sont cohérentes avec les diagrammes établis par P. Barberis [Bar-04].



**Figure I.17** : Coupe du diagramme ternaire Zr-Nb-Fe à 580°C dans la zone riche en zirconium [Bar-04]

## I.2. Propriétés de la Zircone

La compréhension des mécanismes d'oxydation des alliages à base de zirconium ne peut être envisagée sans l'identification des propriétés cristallographiques, physiques et électroniques de la zircone.

### I.2.1. Propriétés cristallographiques

A pression atmosphérique, la zircone  $ZrO_{2-x}$ , est sous stoechiométrique en oxygène. Trois formes polymorphiques de zircone peuvent être rencontrées suivant la température (Tableau I.1) :

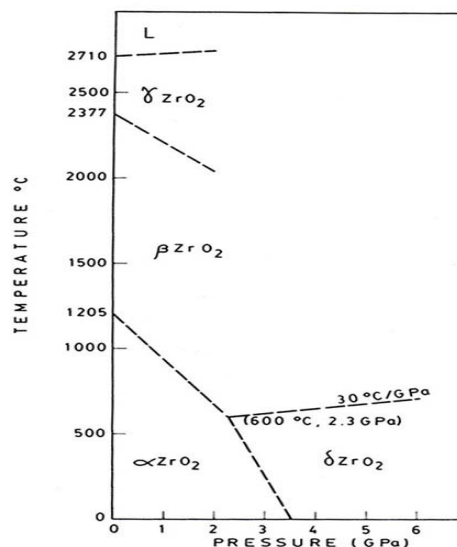
- $\alpha$ - $ZrO_2$ , structure monoclinique stable à des températures inférieures à 1205°C.
- $\beta$ - $ZrO_2$ , structure quadratique stable entre 1205°C et 1525°C.
- $\gamma$ - $ZrO_2$ , structure cubique stable aux températures supérieures à 1525°C.

Structure	Paramètres de la maille (nm)
Monoclinique	$a=0,515, b=0,520, c=0,531, \beta=99^{\circ}23'$ [fiche JCPDS 13-307].
Quadratique	$a=0,512, c=0,525$ [fiche JCPDS 17-923].
Cubique	$a=0,509$ [fiche JCPDS 27-997].

**Tableau I.1** : Les paramètres de maille des différentes formes polymorphiques de la zircone.

Ces trois variétés polymorphiques sont relativement proches d'un point de vue cristallographique. Le passage d'une structure à l'autre ne nécessite donc que des déplacements atomiques très faibles. Une légère modification de la symétrie par distorsion progressive de la maille cubique peut par conséquent engendrer cette transformation allotropique.

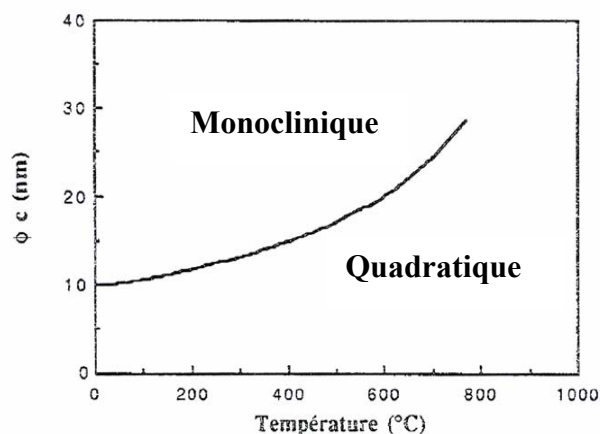
D'autre part, l'effet de la pression sur le polymorphisme de la zircone a fait l'objet de plusieurs études, qui ont abouti au diagramme d'existence, en température et en pression, présenté sur la figure I.18 [Lev-75]. D'après ce diagramme, l'augmentation des contraintes de compression dans la zircone diminue fortement la température de transition de la phase monoclinique vers la phase quadratique.



**Figure I.18** : Diagramme pression-température de la zircone [Lev-75]

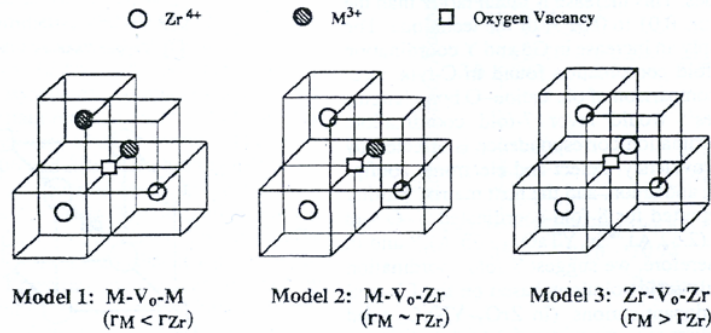
Les oxydes formés sur les alliages à base de zirconium dans les conditions de fonctionnement des réacteurs nucléaires sont composés d'un mélange de zircone monoclinique et quadratique [Roy-70, God-90]. Etant donné le diagramme d'existence de phases en température, la zircone quadratique n'a théoriquement pas lieu d'exister dans ces conditions. Plusieurs interprétations ont été proposées afin d'expliquer la stabilisation de la zircone quadratique.

- *Stabilisation par la taille des grains* : lorsque les grains de zirconium ont une taille inférieure à une valeur critique, la zirconium quadratique est théoriquement stable thermodynamiquement. Ce diamètre critique, en-dessous duquel la phase quadratique est stable, croît avec la température (Figure I.19 [Mét-92]). Lors de l'oxydation d'alliages de zirconium, P. Barberis [Bar-95] a également montré que la proportion de phase de zirconium quadratique dans la zirconium formée sur Zircaloy-4 augmente quand la taille des grains diminue. A température ambiante, le diamètre critique de transformation est inférieur à 20 nm, d'après Srinivsan [Sri-90].



**Figure I.19** : Diamètre critique en fonction de la température [Met-92].

- *Stabilisation par le dopage* : la transformation quadratique-monoclinique requiert une distorsion des deux proches-voisins Zr-O et Zr-Zr [Li-94]. Trois cas peuvent être considérés selon la taille du cation dopant : supérieure, inférieure, ou égale à celle des ions  $Zr^{4+}$  ( $r = 0,079$  nm). Le dopant est en insertion dans la zirconium en position substitutionnelle des cations  $Zr^{4+}$ . Considérons tout d'abord l'insertion d'éléments trivalents de taille inférieure à celle des ions  $Zr^{4+}$  tels que  $Fe^{3+}$  ( $r = 0,064$  nm) et  $Cr^{3+}$  ( $0,061$  nm). L'association de ces dopants avec les lacunes d'oxygène conduit à la création de clusters cations-lacunes du type M-V<sub>O</sub>-M (M : dopant) stabilisant la zirconium quadratique. Dans le cas d'un dopage avec des éléments ayant la même taille que les ions  $Zr^{4+}$  ( $Sc^{3+}$ ,  $r = 0,083$  nm), la compétition entre l'association des lacunes avec le dopant et le cation majoritaire engendre la formation de clusters cations-lacunes du type M-V<sub>O</sub>-Zr. Cette asymétrie dans la maille se traduit également par une stabilisation de la zirconium quadratique [Li-94]. Enfin, l'insertion d'éléments trivalents de taille supérieure à celle du zirconium dans la maille de la zirconium, tel que  $Y^{3+}$  ( $r = 0,106$  nm) conduit à la localisation des lacunes d'oxygène près des cations  $Zr^{4+}$  en créant des clusters cations-lacunes du type Zr-V<sub>O</sub>-Zr. La création de ce type de défauts inhibe la distorsion de la maille de zirconium quadratique et ralentit ainsi la transformation quadratique-monoclinique [Li-94]. La figure I.20 schématise ces trois cas. Plusieurs auteurs ont confirmé cette stabilisation dans le cas de l'oxydation du Zircaloy-4 en faisant varier la concentration en élément d'addition et en mesurant l'évolution de la teneur en zirconium quadratique [Bar-95, Pét-98].



**Figure 1.20** : Illustration des trois cas d'insertion cationique en solution solide dans la zirconite [Li-94]

- *Stabilisation par les contraintes dans l'oxyde* : lors de la croissance de la zirconite, des contraintes de compression se développent, en raison de l'expansion volumique de la zirconite par rapport au zirconium (PBR<sup>[1]</sup> = 1,56). Ces contraintes sont maximales à l'interface métal/oxyde et peuvent atteindre des valeurs de l'ordre du GPa. La proportion de zirconite quadratique est fortement corrélée à la distribution des contraintes [God-90, Pét-00]. Des pourcentages de zirconite quadratique de l'ordre de 40 % ont été mesurés à l'interface interne.

En dépit de ces corrélations, il est encore aujourd'hui difficile de déconvoluer l'impact intrinsèque de ces facteurs (dopant, taille de grains et contraintes) sur la stabilisation de la zirconite quadratique.

Le transport des espèces dans la zirconite est également un paramètre important dans la compréhension des mécanismes d'oxydation.

### **1.2.2. Mobilité des espèces dans la zirconite et propriétés de transport**

A température ambiante, la zirconite pure est un isolant électrique avec une large bande interdite (5,2 eV) [Mor-80]. C'est un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques [Wal-59].

Kofstad a montré en mesurant la conductivité que celle-ci est majoritairement ionique sous oxygène à haute température (800-900°C) [Kof-66]. D'après une étude réalisée par spectroscopie d'impédance à des températures comprises entre 150 et 300°C, la contribution électronique dans le transport du courant serait toujours prépondérante quel que soit le temps d'oxydation, en dépit de la forte augmentation du nombre de transport anionique au delà de la transition cinétique [Ver-04]. Pour B. Cox, en début d'oxydation, la couche d'oxyde formée sur les alliages de zirconium est sous-stœchiométrique, avec une forte conductivité. En revanche, la couche externe devenant stœchiométrique au-delà d'un certain avancement, elle présente alors une forte résistivité. De même, H. Frank [Fra-02], après avoir réalisé des oxydations sous eau à 360°C et sous vapeur d'eau à 500°C sur les alliages Zircaloy-4 et Zr-1%Nb montre que la couche d'oxyde est formée d'une couche interne sous-stœchiométrique à l'interface métal/oxyde, avec une conductivité électronique élevée liée à la forte concentration en lacunes d'oxygène à cette interface. Le mécanisme de conduction, d'après

<sup>1</sup> PBR : Pilling and Bedworth Ratio

l'auteur, résulterait du transport par saut des électrons entre les lacunes d'oxygène. Enfin, les mesures de mobilité des espèces par marquage isotopique ont mis en évidence que celle des cations  $Zr^{4+}$  est très faible ([Gra-99], [Cox-65]) et que seul le transport de l'oxygène participe à l'oxydation.

### I.3. Cinétique d'oxydation des alliages à base de zirconium

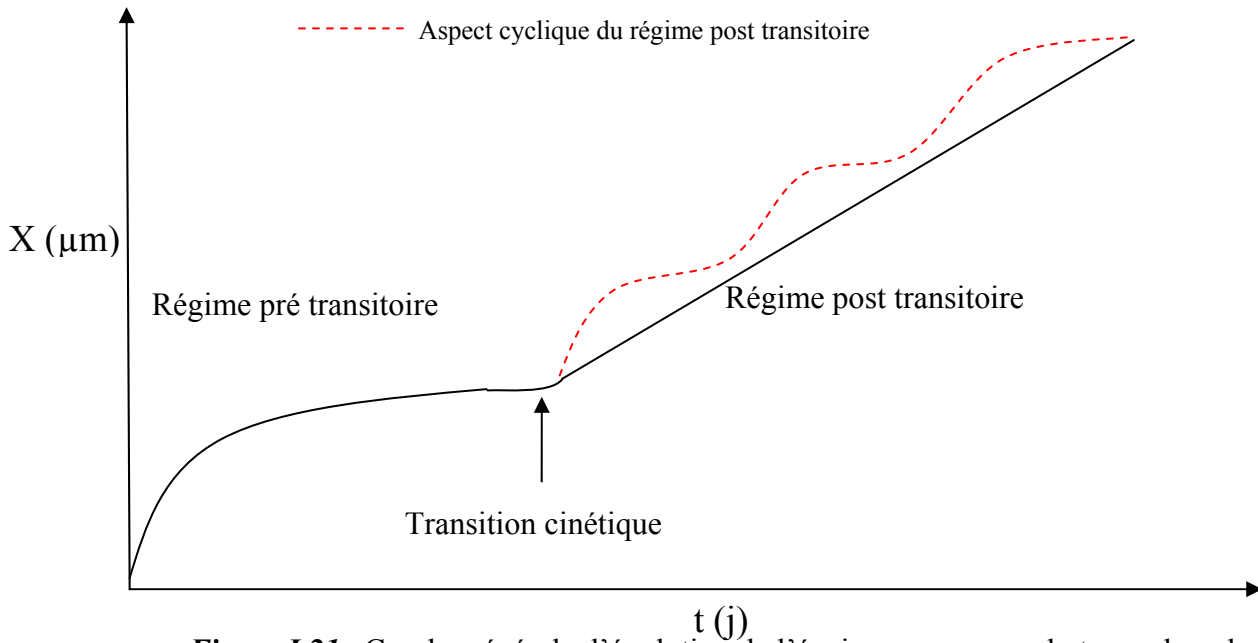
#### **I.3.1. Courbes cinétiques des alliages de zirconium sous vapeur d'eau**

La cinétique d'oxydation du zirconium et de ses alliages a été étudiée par de nombreux auteurs ces dernières décennies. Leur comportement est typique des métaux de transition [Kof-88]. En début d'oxydation, la vitesse décroît avec l'avancement, les courbes d'évolution de la prise de masse ou de l'épaisseur dites courbes intégrales ( $X = f(t)$ ) ont une allure parabolique ( $X^2 = At$ ) ou sub-parabolique ( $X^n = At$ ,  $2 < n < 3$ ), ou cubique ( $X^3 = At$ ). Cette phase cinétique est appelée « pré-transition ». L'oxyde formé pendant cette période est de couleur noire, donc sous-stoechiométrique et très adhérent au métal sous-jacent. De plus, les expériences de marquage à l'or ont montré que pendant la croissance de l'oxyde, cet élément reste localisé à l'interface externe [Por-60], ce qui indique un développement interne de la zircone. La croissance de la couche résulte donc de la diffusion des espèces oxydantes vers l'interface métal/oxyde.

Une accélération de la vitesse d'oxydation est observée au delà d'un certain avancement. Le début de cette transition cinétique ainsi que sa durée dépendent de plusieurs facteurs, la température, le milieu oxydant, les éléments d'addition... Après cette accélération, une phase de décroissance de la vitesse analogue à la pré-transition est généralement observée. Ce profil relativement cyclique semble décrire une succession de régimes sub-paraboliques semblables à la pré-transition. Enfin, ce caractère cyclique s'estompe au-delà d'un certain avancement et la vitesse tend à être globalement constante. D'autre part, après la transition, la couche devient relativement plus claire, donc stoechiométrique et poreuse en partie externe.

La figure I.21 présente d'une manière générale l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde au cours du temps.





**Figure I.21** : Courbe générale d'évolution de l'épaisseur au cours du temps lors de l'oxydation des alliages de zirconium

### 1.3.1.1. Régime pré-transitoire

En pré-transition, le profil cinétique est sub-parabolique, contrairement à la loi parabolique théoriquement prédite par une diffusion volumique de l'oxygène dans l'approximation de Wagner [Wag-33].

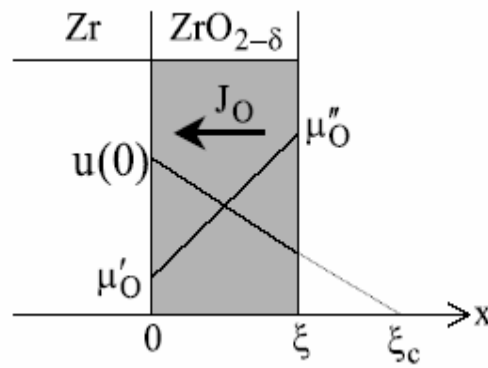
B. Cox a montré par des expériences de marquage isotopique que la diffusion aux joints grains est nettement plus rapide que celle en volume (facteur 1000) [Cox-68b]. Il estime par conséquent que la vitesse est contrôlée par le transport de l'oxygène aux joints de grains. Comme la taille des grains augmente au cours de l'oxydation, cette croissance se traduit, d'après l'auteur, par une réduction sensible de la surface efficace de diffusion aux joints de grains et donc par une diminution de la vitesse par rapport à celle déduite de la loi parabolique. Plusieurs travaux ont appuyé cette interprétation [Sab-75, Mad-69].

H. I. Yoo [Yoo-01], en s'inspirant des travaux de C. C. Dollins [Dol-83], propose un modèle prenant en compte, dans l'expression du flux d'oxygène dans la couche d'oxyde à la fois le gradient de potentiel chimique de l'oxygène  $\mu_o$  et le gradient de contraintes de compression  $u$  dans la couche :

$$J_o = -\bar{L}(\nabla\mu_o + \nabla u)$$

où  $\bar{L}$  est le coefficient de transport  $\left(\bar{L} = \frac{D_o C_o}{RT}\right)$ .

L'hypothèse de base de sa modélisation, comme le montre la figure I.22, est une variation linéaire du gradient de contraintes dont la valeur maximale à l'interface métal/oxyde est constante avec le temps d'oxydation. Au-delà d'un certain avancement, qui correspondrait à l'épaisseur de transition cinétique, la contrainte à l'interface externe passe par une valeur minimale.



**Figure I.22** : Description des gradients de potentiel chimique et de contraintes dans la couche utilisés dans la modélisation de Yoo [Yoo-01].

La loi de vitesse découlant du modèle de Yoo s'écrit de la façon suivante (E.I.5) :

$$t = -\frac{\xi}{\beta} - \frac{K_p}{\beta^2} \ln\left(1 - \frac{\beta}{K_p} \xi\right) \quad (\text{E.I.5})$$

Avec :

$$K_p = \frac{\bar{L}V_m}{4}(-\Delta G) \quad \beta = \frac{\bar{L}V_m}{2}(-\nabla u) \quad (\text{E.I.6})$$

Où  $t$  est le temps d'oxydation (s),  $\xi$  l'épaisseur d'oxyde (m),  $\Delta G$  l'enthalpie libre de formation de la zirconie qui dépend des potentiels chimiques ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $V_m$  le volume molaire ( $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

A partir des paramètres ajustés, les contraintes de compression calculée à l'interface sont de 60 GPa. Cette valeur est largement supérieure aux valeurs mesurées dans la littérature dans les mêmes conditions, comprises entre 0,5 GPa et 1,5 GPa [Dol-83, Roy-70, Pet-98].

Tupin a montré qu'à basse pression de vapeur d'eau (13 mbars - 70 mbars) et à 530°C, la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 en pré-transition s'écrit sous la forme d'un produit de fonctions à variables séparées, la réactivité de croissance et la fonction d'espace [Tup-03]. Après avoir vérifié l'indépendance de la vitesse avec la pression de vapeur d'eau, il en déduit que l'étape limitante est la diffusion des lacunes d'oxygène à travers la couche d'oxyde. En s'inspirant du modèle de diffusion gênée proposé par Cournil [Cou-77], l'écart à la loi parabolique prédite par Wagner [Wag-33] résulterait des obstacles à la diffusion que constituent les fissures parallèles à l'interface métal/oxyde observées en pré-transition. Le mécanisme d'oxydation du Zircaloy-4 peut s'écrire, d'après M. Tupin, de la façon suivante [Tup-03] :

1. Adsorption de l'eau :



2. Réaction d'interface externe :



3. Désorption de l'hydrogène :



4. Diffusion de l'oxygène :



5. Réaction d'interface interne :



La réaction globale est :  $(2 \times [(1)+(2)+(3)+(4)]+(5))$



Pour une étape limitante de diffusion des lacunes, les expressions de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et de la fonction d'espace  $E$  ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) issues de ce mécanisme sont données par (E.I.7) et (E.I.8) :

$$\phi = D_V K_5^{1/2} \left( 1 - \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} K^{1/2}} \right) \approx D_V K_5^{1/2} \quad (\text{E.I.7})$$

$$E = \frac{2S_0 X_0}{n_0} \frac{\exp(-k_2 X)}{X} \quad (\text{E.I.8})$$

Avec :

$S_0$  : la surface de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ),

$X_0$  : épaisseur d'oxyde natif ( $\mu\text{m}$ ),

$n_0$  : nombre de mole initiale (mol),

$X$  : épaisseur d'oxyde ( $\mu\text{m}$ ),

$k_2$  : constante physique (nombre de barrières à la diffusion),

$D_V$  : coefficient de diffusion des lacunes d'oxygènes ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),

$K$  : constante d'équilibre de la réaction globale,

$K_i$  : constante d'équilibre de la réaction  $i$ .

Plusieurs lois et modèles cinétiques recensés dans la littérature sont présentés dans le tableau I.2. Smeltzer [Sme-61] a envisagé une diffusion par les joints de grains, en supposant une diminution exponentielle de leur nombre avec le temps d'oxydation. G. Eloff a testé une loi proposée par A. T. Fromhold [Fro-76], découlant d'un modèle de diffusion sous champ, et

comparé ses performances avec la loi cubique [Elo-93]. La représentation par cette loi est plus cohérente avec les courbes cinétiques que l'ajustement obtenu avec la loi cubique. J. J. Vermoyal considère que la vitesse d'oxydation des alliages Zr-1%Nb est contrôlée par un cas mixte pseudo-stationnaire avec des lacunes simplement ionisées [Ver-00]. L'intégration de son modèle donne une loi à 5 paramètres difficilement ajustables sur les courbes expérimentales. Pour décrire ses résultats expérimentaux, M. Tupin a proposé une légère modification de la fonction d'espace (E.I.8) et remplacé cette dernière par l'expression (E.I.9) [Tup-02] :

$$E = \frac{2S_0X_0}{n_0} \frac{\exp(-k_2(X - X_a))}{X - X_a} \quad (E.I.9)$$

où  $X_a$  est l'épaisseur d'une couche constante n'intervenant pas dans le contrôle de la vitesse. Il justifie l'introduction de ce nouveau paramètre en faisant référence aux couches de sous-oxyde observées par Anada [Ana-96].

Auteurs	Lois cinétiques	Hypothèses de modélisation
Smeltzer [Sme-61]	$\frac{dX}{dt} = \frac{k_1 + k_2 \exp(-k_3 t)}{X}$ <p>où <math>k_1</math>, <math>k_2</math> et <math>k_3</math> sont des constantes.</p>	- Diffusion aux joints de grains, avec une diminution exponentielle de leur nombre avec le temps d'oxydation, et une énergie d'activation de transport de l'oxygène aux joints de grains plus faible que celle en volume.
Eloff [Elo-93]	$\Delta m(t) = \Delta m_\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]^{1/2}$ <p>Où <math>\Delta m</math> est la prise de masse à temps infinie, <math>t</math> le temps d'oxydation, et <math>\tau</math> un temps caractéristique.</p>	- La vitesse est contrôlée par une diffusion sous champ
Vermoyal [Ver-00]	$\frac{dX}{dt} = \frac{k_1 + k_2 X - \sqrt{k_3 + k_4 X + k_5 X^2}}{X}$ <p>où <math>k_1</math>, <math>k_2</math>, <math>k_3</math>, <math>k_4</math>, et <math>k_5</math> sont des constantes.</p>	- Cas mixte stationnaire, avec des lacunes simplement ionisées
Tupin [Tup-02]	$\frac{dX}{dt} = K_p(P, T) \frac{\exp(-b(X - X_a))}{X - X_a}$ <p>où <math>K_p</math>, <math>b</math>, et <math>X_a</math> sont des constantes.</p>	- Diffusion gênée à couche restreinte
Yoo [Yoo-01]	$t = -\frac{\xi}{\beta} - \frac{K_p}{\beta^2} \ln\left(1 - \frac{\beta}{K_p} \xi\right)$	- Diffusion sous contrainte

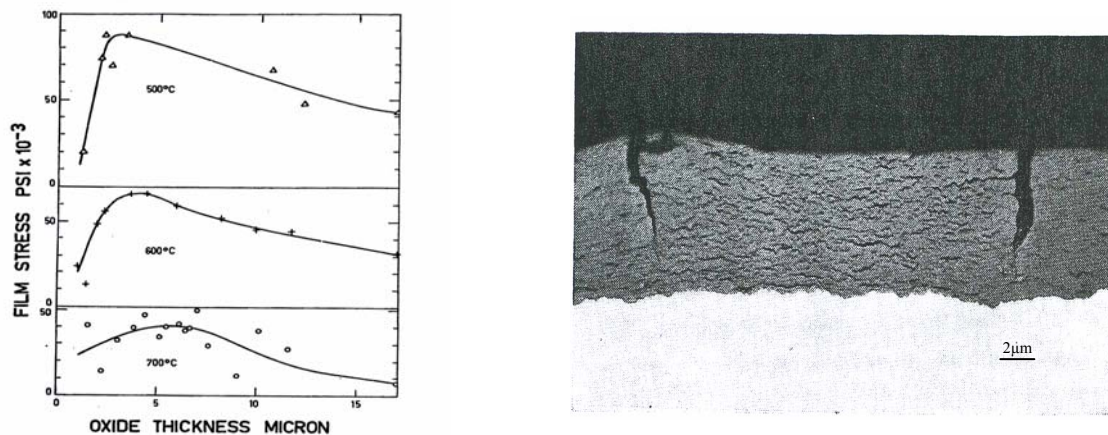
**Tableau I.2** : Lois cinétiques en pré transition

### I.3.1.2. Transition cinétique

Pour expliquer l'origine de la transition cinétique, plusieurs interprétations ont été proposées, principalement la fissuration de la couche d'oxyde et la transformation de phase de la zirconone.

#### I.3.1.2.1. Fissuration de la couche d'oxyde

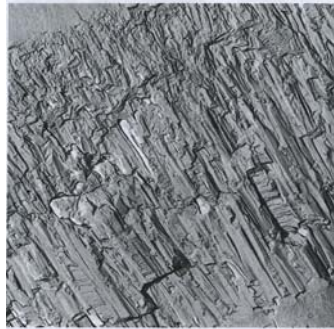
Le rapport des volumes molaires dit rapport de Pilling et Bedworth [Pil-23] pour le système  $Zr/ZrO_2$  est de l'ordre de 1,56. Lors de la croissance de l'oxyde, cette différence conduit à une augmentation des contraintes en compression dans l'oxyde et à des contraintes de traction dans le métal [Cox-61]. L'augmentation de ces contraintes internes engendrerait la dégradation de la couche d'oxyde et *in fine* l'augmentation de la vitesse d'oxydation. En ce sens, H. E. Evans [Eva-78] a observé qu'en chauffant du zirconium sous air au-delà de 500°C, la couche d'oxyde devient rapidement friable, puis complètement desquamée. Bradhurst [Bra-70] a mesuré l'évolution des contraintes en compression avec le temps d'oxydation à différentes températures. Il a constaté qu'à l'épaisseur de transition, les contraintes sont maximales (figure I.23). Pendant la transition cinétique, ces contraintes diminuent et des fissures perpendiculaires à l'interface métal/oxyde apparaîtraient. Ces fissures offriraient alors un accès direct au milieu oxydant près de l'interface métal/oxyde, se traduisant par une augmentation de la vitesse d'oxydation.



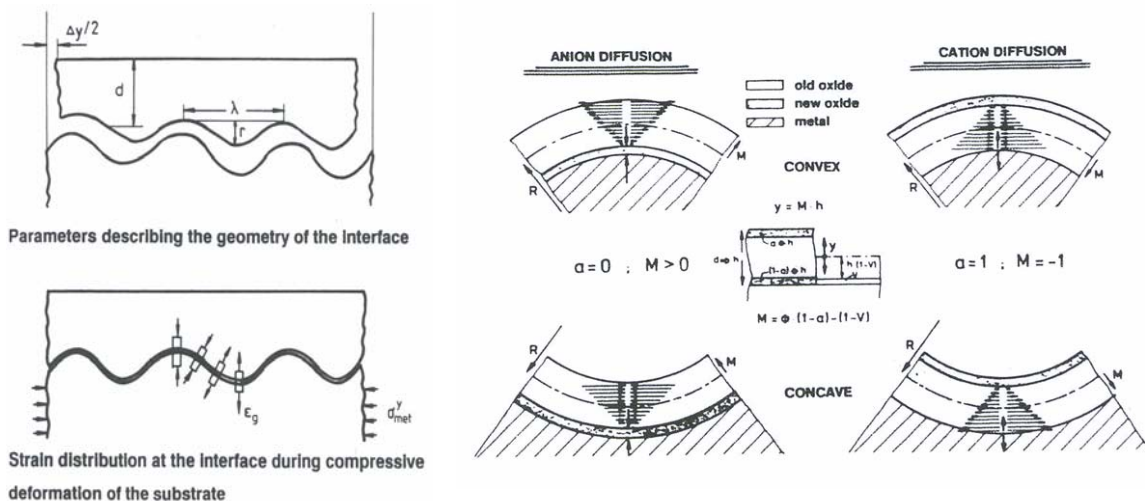
**Figure I.23** : Evolution des contraintes dans la couche et micrographie de l'oxyde en section transverse observé par MEB (Zircaloy-2 oxydé sous air à 500°C) [Bra-70]

Une autre école de corrosionnistes du zirconium [Cox-73] défend l'idée que ce pic de contraintes observé lors de la croissance de l'oxyde conduit à une germination de petits grains de zirconone à l'extrémité des gros grains (colonnes) déjà développés (Figure I.24). Cette germination engendrerait le développement d'un réseau de pores dont la taille est de l'ordre de 1 nm. Cette hypothèse a été vérifiée partiellement en réalisant des clichés en microscopie électronique à balayage sur des fractographies d'échantillons. Schütze, en reprenant les travaux d'Evans [Eva-83] a étudié en détail la distribution des contraintes dans plusieurs oxydes et démontre que la rupture mécanique de l'oxyde est le fruit de l'accumulation des contraintes de croissance (sens de croissance, défauts présents dans l'oxyde), des contraintes thermiques (présence de gradient thermique, refroidissement) et des contraintes externes

[Sch-97]. Il conclut que dans le cas d'une croissance anionique et d'un oxyde ayant un volume molaire supérieur à celui du métal, la rupture mécanique de la couche résulte de la concentration des contraintes au niveau des points critiques, points de surconcentration en défauts (Figure I.25).



**Figure I.24** : Couche d'oxyde observée par MEB après fractographie ( $\times 20000$ ) (Zircaloy-2 oxydé sous air à  $650^{\circ}\text{C}$ ) [Cox-73]



**Figure I.25** : Distribution des contraintes et direction de propagation selon le sens de croissance [Sch-97]

M. Parise a essayé de modéliser la distribution des contraintes dans le métal et dans l'oxyde en se basant sur une approche bidimensionnelle par éléments finis [Par-98]. Elle est arrivée à la conclusion qu'à l'interface interne, les contraintes de compression parallèles à l'interface métal/oxyde, et de traction perpendiculaires à cette interface sont maximales au niveau des retards du front d'oxydation, et qu'elles peuvent générer la formation de fissures (indépendamment de la préparation métallographique des échantillons). De plus, si la rugosité est très importante, celle-ci peut conduire à une connexion entre ces fissures provoquant ainsi une rupture au niveau de ces zones de retard à l'oxydation. Bossis a par ailleurs mis en

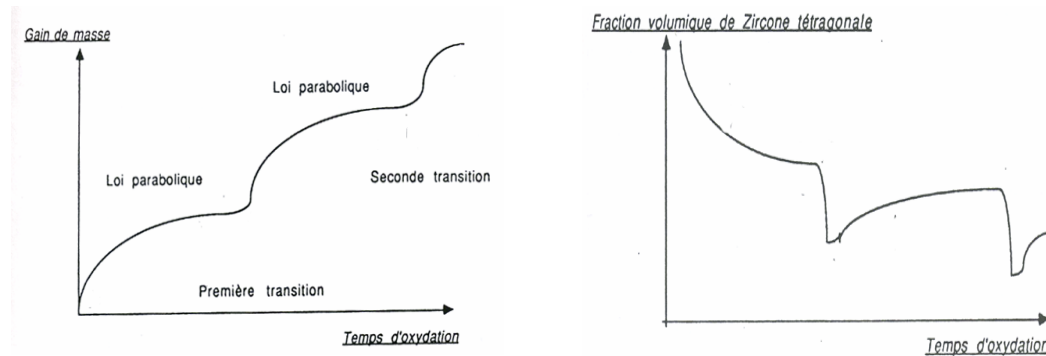
évidence par des observations MEB que, le nombre de fissures dans l'oxyde formé croît avec l'avancement et est maximal, au voisinage de l'interface métal/oxyde, au moment de la transition cinétique [Bos-99]. En post-transition, la distribution de ces fissures est relativement périodique. Il émet également l'hypothèse que cette forte accumulation de fissures concentrées au niveau des fronts de retards à l'oxydation et parallèles à l'interface métal/oxyde est à l'origine du ralentissement du régime parabolique suite à un effet barrière de ces fissures pour la diffusion de l'espèce oxydante. La concentration maximale de ces fissures se situe à une épaisseur légèrement inférieure à l'épaisseur de transition, ce qui est cohérent avec les analyses de Bradhurst [Bra-70], pour qui la transition cinétique est le résultat de la connexion de ces fissures. Les observations de la couche d'oxyde réalisées par microscopie électronique à transmission ont également révélé l'existence de fissures nanométriques parallèles à l'interface métal/oxyde [Bos-02]. L'état de fissuration au niveau de la couche d'oxyde peut donc expliquer la transition cinétique, mais ne permet pas d'expliquer le changement de processus limitant la vitesse d'oxydation [Rud-99, Tup-02], ni l'influence de la pression sur la vitesse observée par plusieurs auteurs en post-transition [Cox-62, Paw-79, Ok-97].

#### I.3.1.2.2. Transformation de phases dans la couche d'oxyde

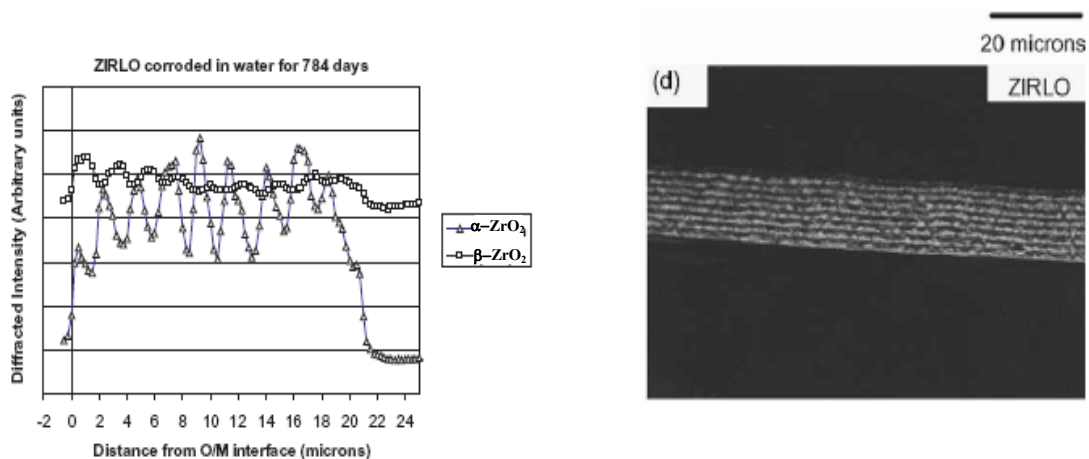
Le premier à s'être intéressé à la corrélation entre la cinétique d'oxydation et le changement de phases est Korobkov [Kor-59]. L'analyse des couches d'oxyde formées sur des alliages à base de zirconium a montré que la transformation quadratique/monoclinique dépend de la température, du temps d'oxydation, et a lieu à une certaine épaisseur d'oxyde appelée épaisseur critique. Korobkov estime à partir de ses résultats cinétiques que l'accélération liée à la transition est due à la création de pores dans l'oxyde lors de la transformation quadratique-monoclinique.

Godlewski a étudié l'évolution de la teneur en zircone quadratique dans la couche d'oxyde par DRX et Spectroscopie Raman [God-91]. Il conclut que la transition cinétique est corrélée à la diminution de la teneur en phase quadratique. Comme le montre la figure I.26, la fin du régime pré-transitoire s'accompagne d'une chute brutale du pourcentage de zircone quadratique. Pétigny observe également un gradient de phase avec une teneur en zircone quadratique plus importante à l'interface métal/oxyde, la signature de la zircone quadratique diminuant en effet avec le temps d'oxydation [Pét-98]. En utilisant la microscopie électronique en transmission à haute résolution, Anada a caractérisé différentes couches d'oxyde en pré- et en post-transition [Ana-96]. En pré-transition, une forte concentration en zircone quadratique à l'interface interne est observée. En post-transition, la zircone est sous forme monoclinique. Le caractère cyclique de l'évolution de la fraction de zircone quadratique dans la couche d'oxyde a, de plus, été mis en évidence par Yilmazbayhan [Yil-04], en mesurant cette fraction à différents avancements par DRX synchrotron. La figure I.27 montre l'évolution de la teneur en zircone quadratique et monoclinique, ainsi que la structure stratifiée de l'oxyde. Si l'hypothèse déjà proposée par Korobkov [Kor-58] de création de porosités dans la couche d'oxyde lors de la transformation de phases quadratique-monoclinique est le précurseur de l'accélération de la vitesse d'oxydation, l'origine de la transition cinétique serait étroitement liée à la quantité de zircone quadratique formée en pré-

transition. En d'autres termes, plus la quantité de  $\beta\text{-ZrO}_2$  transformée est élevée dans la couche, plus la transition cinétique se déclenche à des avancements faibles.



**Figure I.26** : Corrélation entre la prise de masse et la teneur en zircon quadratique [God-90]



**Figure I.27** : Evolution de la teneur en  $\beta\text{-ZrO}_2$  et  $\alpha\text{-ZrO}_2$  (m) et image optique transverse en coupe de la couche d'oxyde [Yil-04]

Cette hypothèse peut être appuyée par le fait que la transition cinétique a lieu pour une épaisseur plus faible et est plus marquée sur Zircaloy-4 que sur Zr-1%Nb, ce dernier ayant une teneur en  $\beta\text{-ZrO}_2$  beaucoup plus faible que celle détectée sur les couches de Zircaloy-4. La structure cristallographique de la zircon jouerait donc un rôle important au cours de la transition cinétique. Mais cet argument ne saurait expliquer à lui seul l'allure des courbes cinétiques. En effet, le comportement cinétique d'un milieu oxydant à un autre est très différent mais la teneur en zircon quadratique est la même [Pét-98].



### I.3.1.3. Le régime post-transitoire

Le profil cinétique en post-transition dépend des conditions d'oxydation. A basse pression de vapeur d'eau, le profil devient quasiment linéaire après la transition cinétique, à haute pression de vapeur d'eau ou lors d'oxydations en autoclave, le profil ressemble initialement à une succession de régime parabolique puis devient linéaire.

Selon Parise [Par-96], la transition cinétique lors de l'oxydation du Zircaloy-4 se traduit par un accès direct de l'espèce oxydante au métal, et chaque zone de l'interface a une épaisseur de transition liée à la formation localisée de fissures parallèles à l'interface métal/oxyde. Ces zones suivraient donc séparément une loi cinétique identique à celle du régime pré-transitoire. Plus la dispersion entre les temps de transition des différentes zones de l'interface métal/oxyde est forte, plus le profil tend rapidement vers une loi linéaire.  $\langle e_s \rangle$  étant la distribution moyenne des épaisseurs de transition,  $\alpha$  un paramètre issue de la pré-transition, la

vitesse du régime en post-transition s'écrit, d'après M. Parise : 
$$V = \alpha \frac{\langle e_s \rangle}{\langle e_s^\beta \rangle} .$$

Garcia a pris en compte, dans son modèle global de la pré et de la post-transition, la structure de la couche d'oxyde et plus particulièrement la porosité développée dans la zircone formée sur Zircaloy-4 [Gar-99]. Avant d'expliquer ce modèle, arrêtons-nous sur ses hypothèses. Il considère une diffusion de l'oxygène en volume et par courts-circuits (joints de grains, pores et fissures). Il considère que le coefficient de diffusion volumique est le même quelle que soit la phase (quadratique, monoclinique ou cubique). Le coefficient de diffusion est supposé très élevé au niveau des zones d'interconnexions de porosité. La figure I.28 illustre les hypothèses de ce modèle. En début d'oxydation, la couche d'oxyde est dense, quelques pores isolés (IsP) sont observés. La transition étant une phase d'interconnexion des pores, l'auteur définit, après cette phase, une région d'interconnexions des pores notée InP. La couche est alors constituée d'une couche interne dense (IsP) et d'une couche externe poreuse (InP). Après la transition, la couche dense reprend sa croissance et la couche poreuse reste constante. La croissance de la couche dense s'accompagne à nouveau d'un ralentissement de la vitesse. Une nouvelle interconnexion entre les pores au cours de la 2<sup>e</sup> transition cinétique conduit à l'augmentation d'InP et la diminution d'IsP. L'aspect cyclique de ce modèle permet de rendre compte du caractère cyclique des courbes cinétiques obtenues avec cet alliage.

En injectant les valeurs expérimentales du coefficient de diffusion dans la zircone (issues de la littérature), les temps à transition (issus des courbes thermogravimétriques), les concentrations à l'équilibre aux différentes interfaces (issues de la littérature), ce modèle permet de décrire les courbes cinétiques obtenues (figure I.29). L'inconvénient de ce type de modèle est le nombre important de paramètres d'ajustement, sans oublier qu'aucun mécanisme d'oxydation n'est proposé. Enfin, les concentrations aux interfaces sont très probablement erronées car les constantes d'équilibre ne sont pas accessibles par l'expérience. Pour ces deux approches l'étape limitant la vitesse d'oxydation en pré-transition et en post-transition est toujours la même, à savoir la diffusion de l'oxygène dans la couche dense.

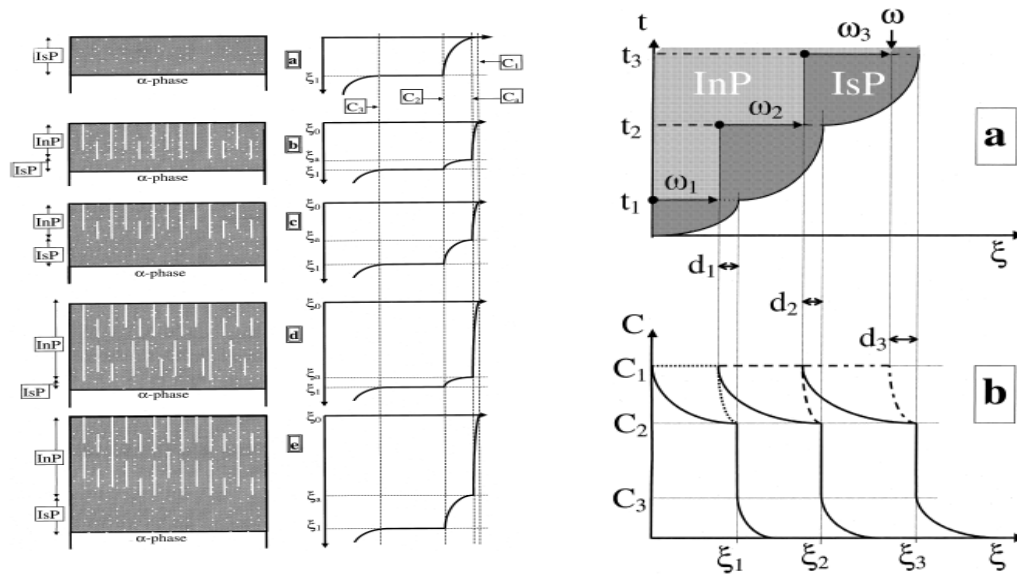


Figure I.28 : Principe de la modélisation de Garcia [Gar-99].

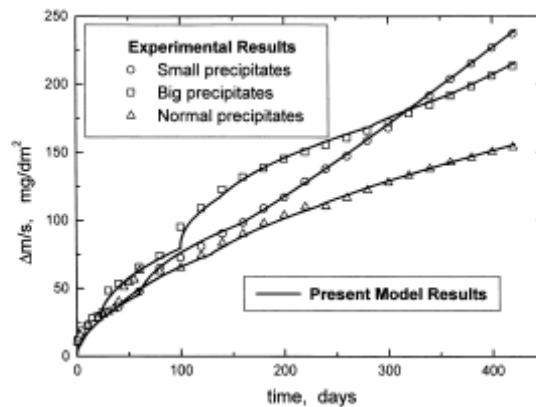


Figure I.29 : Ajustement des courbes cinétiques avec le modèle de Garcia [Gar-99].

Seuls P. Rudling [Rud-99] et M. Tupin [Tup-02] ont proposé un changement d'étape limitante entre la pré-transition et la post-transition. Le premier a montré l'influence d'un chargement en hydrogène dans l'alliage sur la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 en post-transition, alors que la vitesse semble insensible à la présence d'hydrogène en pré-transition. En effet, si l'étape limitante était la même pour les deux régimes cinétiques, les mêmes causes auraient les mêmes conséquences, il conclut donc qu'un changement d'étape limitante a lieu lors du passage de la pré-transition à la post-transition. Le deuxième constate, lors de l'oxydation du Zircaloy-4, que la vitesse en post-transition dépend de la pression partielle du gaz oxydant, contrairement à la pré-transition. Il en déduit donc un changement de régime limitant entre la pré et la post-transition. La vitesse en post-transition serait contrôlée par un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion des ions hydroxydes adsorbés.

Par ailleurs, une variation du rapport des vitesses entre la pré-transition et la post-transition est également observée lors de l'oxydation du Zr-1%Nb. L'auteur propose pour cet alliage une étape limitante de réaction d'interface pour expliquer cette variation du rapport des vitesses et le profil linéaire obtenu en post-transition.

L'identification des effets de la pression sur la vitesse d'oxydation et l'évaluation des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde sont essentiels pour la modélisation cinétique du système réactionnel.

### **I.3.2. Effet de la pression de vapeur d'eau**

L'effet de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation peut apporter des informations cruciales pour la validation des mécanismes et plus particulièrement pour la détermination de l'étape limitante. Le tableau I.3 résume les résultats obtenus sur ce sujet par plusieurs auteurs.

	Zirconium pur	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr-1%Nb	Technique utilisée
[Cox-63] 600°C (entre 1 bars et 34 bars)	Effet accélérateur important sur la vitesse	Pas d'effet en pré-transition, effet accélérateur instantané en post-transition			Autoclave
[Daw-68] (de 350°C à 500°C) (entre $2,7 \cdot 10^{-2}$ bars et $10,7 \cdot 10^{-2}$ bars)		Pas d'effet en pré-transition, effet accélérateur en post-transition			Autoclave
[Cox-73] 350°C (entre 1 bars et 170 bars)		Effet accélérateur en pré-transition et en post-transition			Autoclave
[Paw-79] (de 900°C à 1000°C) (entre 34 bars et 103 bars)			Peu d'effet en pré-transition et un net effet accélérateur en post transition		Autoclave
[Bra-94] (de 750°C à 1000°C) (entre 1bars et 186 bars)			Peu d'effet en pré-transition et un net effet en post-transition		Autoclave
[Ok-98] (de 370°C à 700°C) (entre 1 bars et 103 bars)			Augmentation de la prise de masse de 50 % en pré-transition et de 100 % en post-transition		Boucle de deux autoclaves en série
[Tup-02] 500°C (entre 13 mbars et 80 mbars)			Pas d'effet en pré-transition et un net effet en post-transition	Effet accélérateur en pré-transition et en post-transition	Thermobalance fonctionnant à basse pression

**Tableau I.3** : Tableau récapitulatif de l'effet de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation.

Ces différentes études montrent que la vitesse d'oxydation des alliages type Zircaloy est insensible à une variation de la pression de vapeur d'eau en pré-transition. En revanche, il est unanimement reconnu que la vitesse d'oxydation en post-transition dépend de ce paramètre. Pour l'alliage Zr-1%Nb, dans le domaine restreint étudié, un effet accélérateur de la pression est observé, quel que soit l'avancement de la réaction d'oxydation.

### I.3.3. Diffusion de l'oxygène dans la zircone

Le transport des ions oxygènes dans la zircone est assuré par les défauts ponctuels (lacunes), les défauts linéaires (dislocations) et les défauts plans (joints de grains) [Sar-00]. La théorie de Wagner permet de rendre compte de la loi parabolique, elle considère pour un système réactionnel pseudo-stationnaire, une diffusion d'ions oxygène via les lacunes d'oxygène [Wag-33]. De nombreux auteurs estiment que l'écart entre la loi cinétique et la loi parabolique résulte de la diffusion aux joints de grains de l'oxygène dans une couche où la taille des grains augmente avec le temps d'oxydation, ce qui se traduit a priori par une diminution de la vitesse au cours du temps [Mad-69, Sab-75, Cox-05].

Depuis plusieurs décennies, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone a été mesuré en utilisant plusieurs techniques expérimentales [Deb-62, Cox-65, Cox-68, Daw-68, Par-69, Gar-94]. Les valeurs obtenues par ces différents auteurs sont relativement dispersées, comme l'illustre la figure I.30. Cependant, deux domaines semblent se distinguer, le premier compris entre  $10^{-12}$  et  $10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  à  $400^\circ\text{C}$  pourrait correspondre à des valeurs de coefficient de diffusion aux joints de grains. Les valeurs les plus basses sont probablement relatives à une diffusion volumique de l'oxygène, dont le coefficient se situe entre  $10^{-16}$  et  $10^{-18}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  à  $400^\circ\text{C}$ .

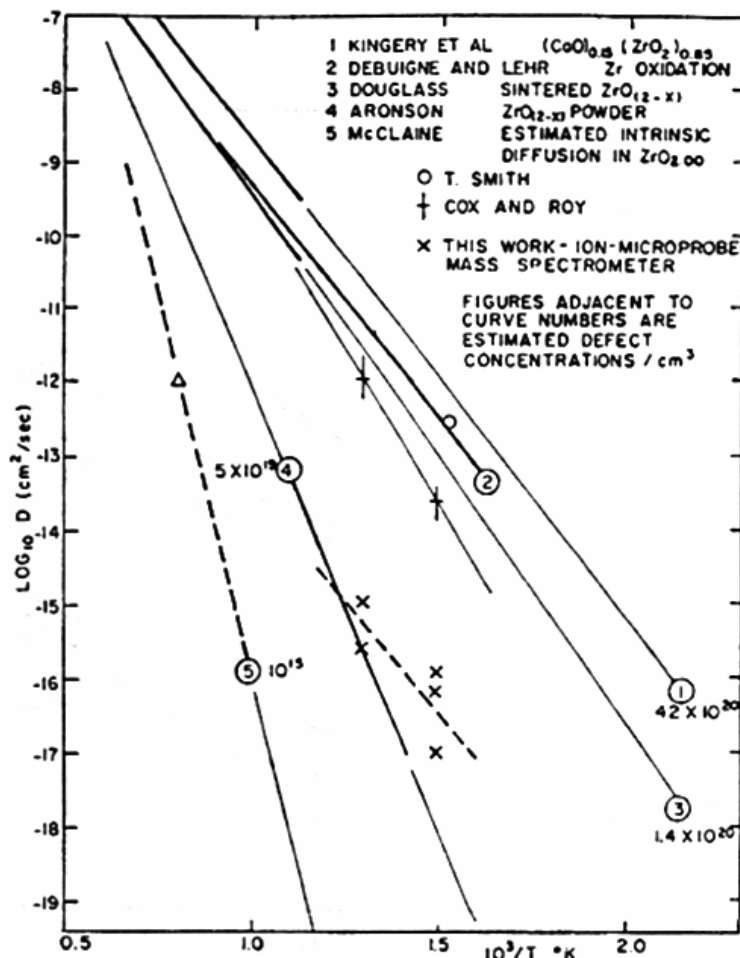


Figure I.30 : Valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone [Cox-68b].

## I.4. Rôle des éléments d'addition

La différence de réactivité entre les différents alliages est certainement à l'origine de l'intérêt porté aux rôles des éléments d'addition. En effet, les éléments d'addition même à faible teneur peuvent sensiblement modifier la résistance à la corrosion des alliages à base de zirconium.

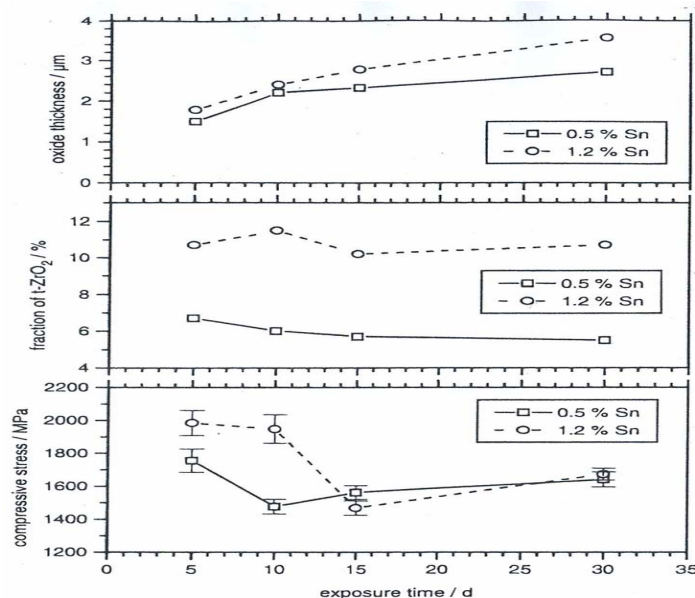
### I.4.1. Alliages type Zircaloy

#### I.4.1.1. Rôle de l'étain

La vitesse d'oxydation augmente avec la teneur en étain dans l'alliage [Par-69]. Cet élément intervient essentiellement lors de la transition cinétique. En effet, le temps à la transition ainsi que l'épaisseur à la transition diminuent, quand la concentration en étain augmente [Bar-95]. Afin de comprendre le rôle de l'étain, trois approches ont été proposées dans la littérature.

#### Influence de l'étain sur la transformation quadratique-monoclinique

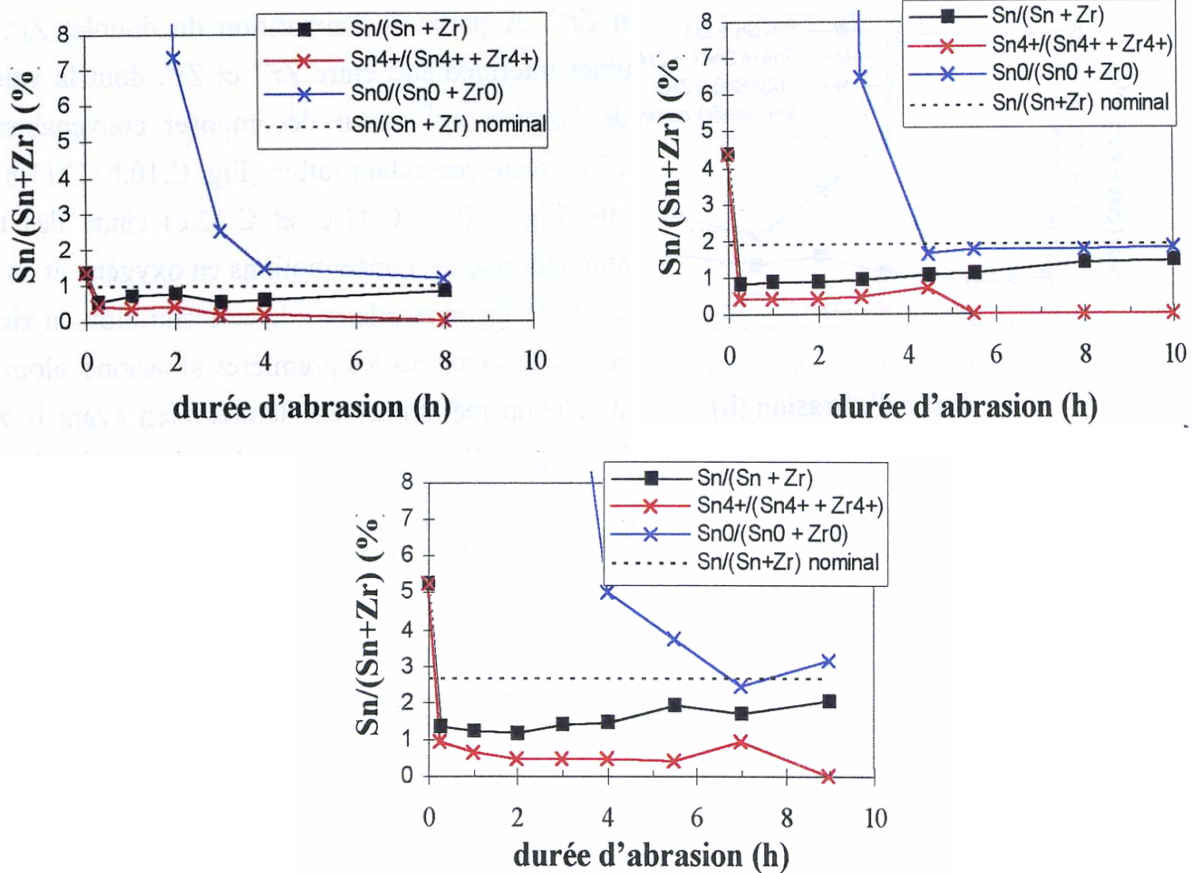
Selon Harada [Har-91], l'augmentation de la concentration en étain favoriserait la transformation quadratique-monoclinique et donc contribuerait à l'accélération de la vitesse d'oxydation. Takeda [Tak-00] confirme cette stabilisation de la zircone monoclinique en présence d'étain. En revanche, Barberis [Bar-95] trouve par des analyses DRX que la teneur en zircone quadratique augmente avec la concentration en étain en pré-transition. Beie [Bei-94] arrive également à la même constatation, en comparant la concentration en zircone quadratique sur des oxydes formés sur deux alliages à des teneurs en étain différentes (figure I.31).



**Figure I.33:** Evolution de la fraction de zircone quadratique, du niveau de contraintes et de l'épaisseur d'oxyde pour deux alliages Zircaloy-4 à différentes teneurs en étain [Bei-94].

### Etat d'oxydation de l'étain

Pêcheur [Pêc-02] a montré par spectroscopie Mössbauer de l'isotope  $^{119}\text{Sn}$  sur des couches d'oxyde formées sur Zircaloy-4 en autoclave en conditions REP que l'étain dans la zircone est présent sous les formes  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ . La phase métallique  $\beta\text{-Sn}$  a également été identifiée. En pré-transition, les concentrations relatives de  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  sont du même ordre de grandeur. Après la transition cinétique, une augmentation significative du signal de  $\text{Sn}^{4+}$  est observée dans la partie externe de la couche d'oxyde associée à une forte diminution du signal de  $\text{Sn}^{2+}$  et une disparition de celui de la phase métallique  $\beta\text{-Sn}$ . La transition cinétique pourrait donc être associée, d'après l'auteur, à l'oxydation de l'étain. Bossis [Bos-99] a analysé la surface d'un alliage Zircaloy-4 standard et celle d'alliages de Zircaloy-4 à teneurs massiques variables en étain (1,3%, 1,7%, 2,5% et 3,5%). Ces analyses ont été effectuées par ESCA couplé à une abrasion ionique de l'oxyde. Les épaisseurs d'oxydes étudiées sont comprises entre 47 nm et 185 nm. Les profils de concentration de  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{4+}+\text{Zr}^{4+}$  obtenus sont présentés sur les figures I.32 a), b) et c). L'étain métallique  $\text{Sn}^0$  est présent dans la couche native et dans les films minces formés sous vapeur d'eau. La quantité d'étain métallique est plus importante près de l'interface métal/oxyde. Aucune ségrégation n'est détectée sur le Zircaloy-4 standard, un léger enrichissement à la surface des couches d'oxydes est observé sur les autres alliages. Cet enrichissement augmenterait sensiblement avec la teneur initiale en étain. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par spectroscopie Mössbauer [Pec-02, Ana-02]. Précisons que l'étain aux degrés +II et +IV ne peuvent être dissociés par ESCA en raison de la proximité des énergies de liaison.



**Figure I.32** : Profil de l'étain pour des alliages Zircaloy-4 à teneurs variables en étain après oxydation en autoclave à 415°C sous 100 bars de vapeur d'eau [Bos-99].

a) Zircaloy-4 à 1,3% en étain, b) Zircaloy-4 à 2,5% en étain, c) Zircaloy-4 à 3,5% en étain

Néanmoins, deux questions restent en suspens :

- L'oxydation de l'étain est-elle le résultat de la transition cinétique ?
- Ou est-elle un précurseur de la transition cinétique ?

### Ségrégation de l'étain aux joints de grains

L'utilisation de la microscopie électronique à transmission [Tak-00] a permis de localiser l'étain présent sur une couche d'oxyde formée sur Zircaloy-4 en vapeur d'eau à 400°C. D'après cette étude, l'étain est concentré aux joints de grains sous forme de particules nanométriques. La concentration en Sn y est typiquement 5 fois supérieure à celle dans l'alliage. En se basant sur les spectres EDX, ces nodules seraient sous forme de SnO<sub>2</sub> ou Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Sudarminto [Sud-02] a caractérisé par ESCA des fragments de poudre de ZrO<sub>2</sub> issus d'un métal complètement oxydé et en particulier la surface des joints de grains. Deux alliages de type Zircaloy-4 à 1,51 % et 0,23 % massique en étain ont été étudiés par ce biais. Sur



l'échantillon à 1,51 % massique, après 56 jours d'oxydation sous 1 bar de vapeur d'eau à 400 °C, un enrichissement aux joints de grains est clairement identifié.

Sawicki [Saw-99] a également observé par spectroscopie Mössbauer la présence d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> dans la zircone formée sur des alliages Zircaloy à 500°C sous air, après avoir montré que l'étain était exclusivement en solution solide dans la matrice.

#### **I.4.1.2. Rôle des précipités intermétalliques Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>**

L'addition de fer et de chrome au zirconium améliore nettement sa résistance à la corrosion à haute pression de vapeur d'eau [IAEA-98]. Ce constat a conduit plusieurs auteurs à s'intéresser au rôle des précipités intermétalliques sur le processus d'oxydation.

Nous allons, par la suite, distinguer l'oxydation intrinsèque des précipités de leur impact sur la vitesse de corrosion.

#### Oxydation des précipités intermétalliques

D'un point de vue thermodynamique, comme le montrent les figures I.33a) et b) [Cox-97, Pêc-93], le zirconium à 400°C s'oxyde à partir d'une pression d'oxygène de 10<sup>-75</sup> atm, le chrome à 10<sup>-50</sup> atm et le fer à 10<sup>-35</sup> atm pour l'équilibre Fe/FeO et à 10<sup>-22</sup> atm pour Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pêcheur [Pêc-93], en se basant sur une approche thermodynamique et sur des caractérisations MET, a proposé un mécanisme progressif d'oxydation de ces précipités (Figure I.34). Près de l'interface métal/oxyde, les précipités sont uniquement à l'état métallique. Ces précipités non oxydés ont un rapport Fe/Cr identique à celui de la matrice. Au-delà de quelques centaines de nanomètres, le zirconium des précipités s'oxyde sous forme de nanocristallites de zircone quadratique. L'analyse chimique de ces précipités oxydés montre que le rapport Fe/Cr est légèrement inférieur à la valeur de départ, ce qui indique un léger appauvrissement en fer du précipité. La majorité des précipités situés à plus d'un micromètre de l'interface métal/oxyde est oxydée. Le rapport Fe/Cr est maintenant inférieur à 1 et une phase métallique Fe-Cr riche en fer de structure cubique centrée est observée à leur périphérie (rapport Fe/Cr > 3). Le chrome est, quant à lui, réparti de manière homogène dans le précipité. Dans la couche externe poreuse, tous les précipités sont oxydés, leur composition en zircone est toujours majoritairement quadratique (%β-ZrO<sub>2</sub> >> %α-ZrO<sub>2</sub>), avec un rapport Fe/Cr très inférieur à 1. La phase riche en fer à l'interface précipité/zircone n'est plus observable. Le fer s'est vraisemblablement dissous dans la zircone environnante.

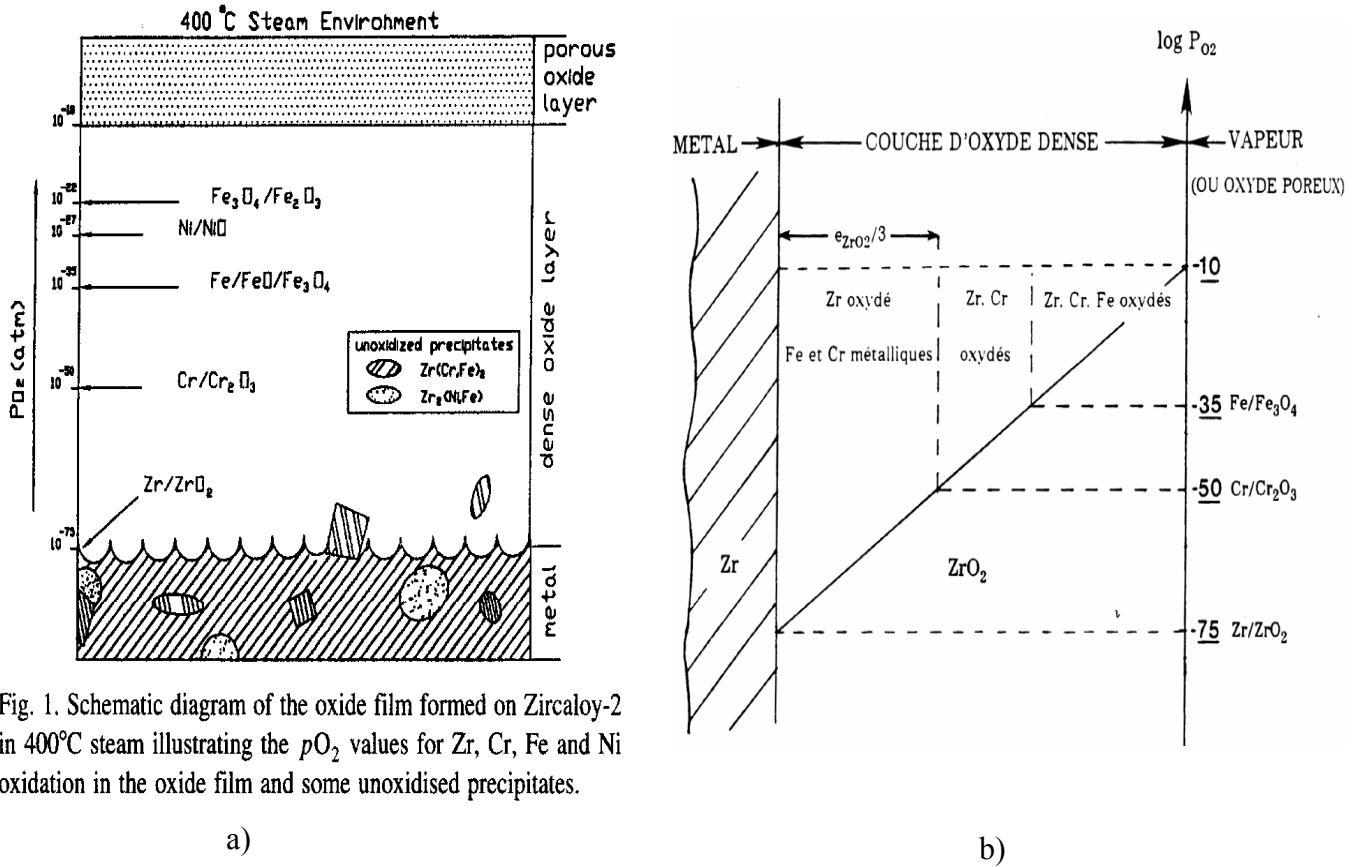
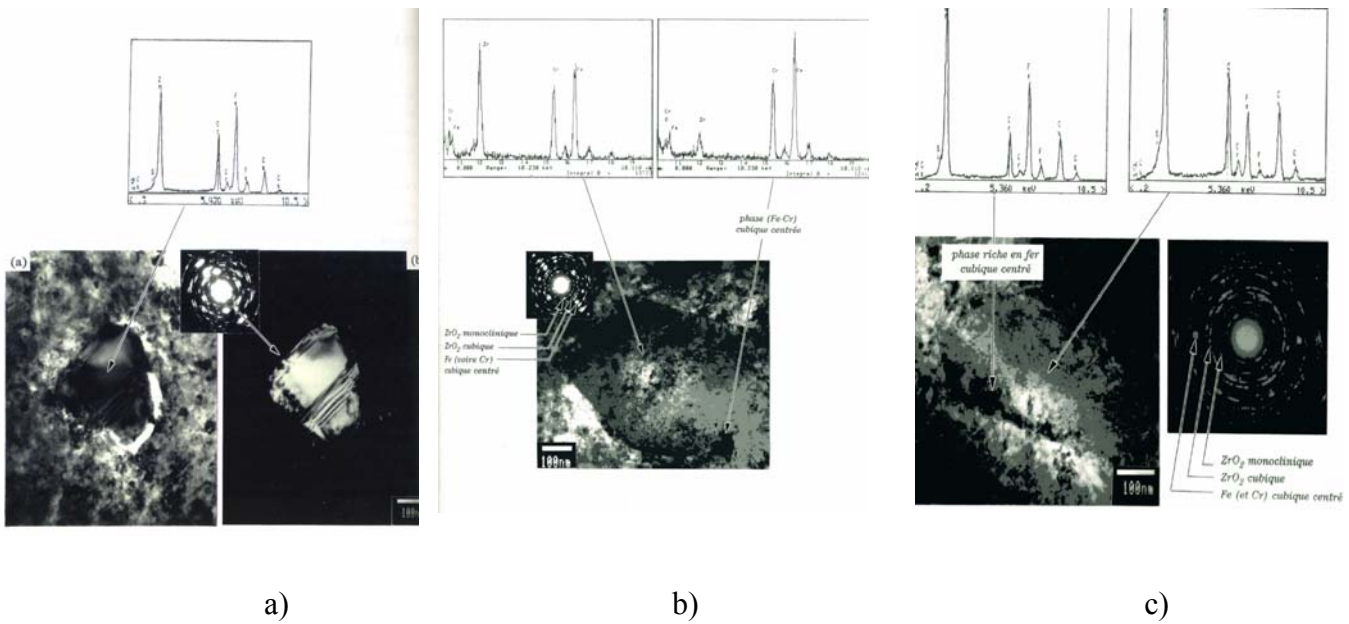


Fig. 1. Schematic diagram of the oxide film formed on Zircaloy-2 in 400°C steam illustrating the  $p_{O_2}$  values for Zr, Cr, Fe and Ni oxidation in the oxide film and some unoxidised precipitates.

**Figure I.33** : Domaine de stabilité du zirconium, du fer et du chrome dans l'oxyde de zirconium formé lors d'une oxydation sous 100 bars de vapeur d'eau à 400°C

- a) [Cox-97],
- b) [Pêc-93]



**Figure I.34** : Processus d'oxydation des précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  [Pêc-93] :

- a) Précipités métalliques à l'interface  $Zr/ZrO_2$  (Fe/Cr = 2)
- b) Précipités au milieu de la couche (phase métallique riche en fer à la périphérie du précipité)
- c) Précipités complètement oxydés à l'interface externe  $ZrO_2/H_2O$

A partir de ces observations réalisées par microscopie électronique en transmission, il est difficile de statuer sur la présence d'oxyde de fer ou de chrome (diffraction impossible des nodules d'oxyde de très petites tailles) et de distinguer clairement l'oxydation préférentielle du chrome par rapport au fer. D'autre part, aucune analyse sur des oxydes d'une centaine de nanomètres n'a été réalisée pour connaître l'état des précipités à ce stade de l'oxydation.

Cox explique, à partir d'analyses EDX sur les précipités à différents avancements de l'oxydation, qu'à l'interface  $Zr/ZrO_2$ , le potentiel chimique de l'oxygène est trop faible pour oxyder le zirconium des précipités [Cox-97]. L'oxydation ne commence qu'à partir de la formation d'une couche de zircone d'épaisseur 100 nm. Il a également mis en évidence la présence des phases  $Fe_2O_3$  et  $(Fe,Cr)_2O_3$  dans les précipités.

Enfin, Bozzano a étudié par spectroscopie Mössbauer et analyses DRX l'oxydation sous air à 650°C d'une poudre compactée simulant les précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  [Boz-04]. Dans les premiers instants d'oxydation, il détecte la présence des phases monoclinique et quadratique, le fer métallique  $\alpha$ -Fe est également présent et les deux phases  $\alpha$ - $(Fe,Cr)_2O_3$  et  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  coexistent. A des temps d'oxydation plus longs, l'hématite n'est plus détectée. La quantité d'oxyde mixte  $\alpha$ - $(Fe,Cr)_2O_3$  augmente, par ailleurs, simultanément avec celles de zircons quadratique et cubique. D'après l'auteur, cet accroissement de zircone quadratique et cubique est probablement lié à la dissolution du fer dans l'oxyde.

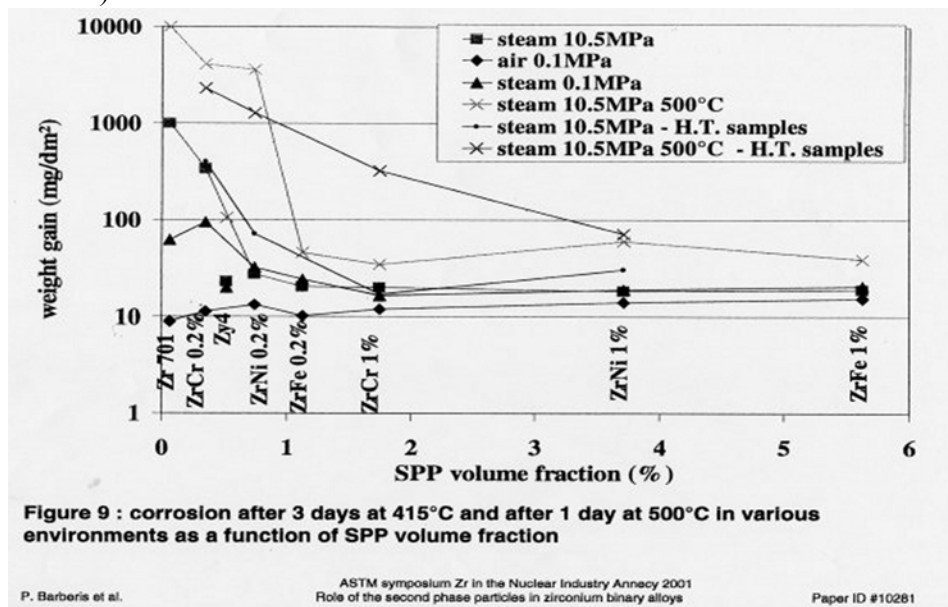
### Impact des précipités sur la vitesse d'oxydation

Les précipités s'oxydent de manière retardée par rapport à la matrice et ont des diamètres de l'ordre de 200 nm. Pour les films minces (inférieurs à 200 nm), les précipités non oxydés en surface assurent un contact électrique avec le métal [Cox-61]. Le matériau est donc conducteur dans les premiers instants de l'oxydation. Les précipités forment, dans cette situation, des sites cathodiques pour la réduction de l'hydrogène. En ce sens, il a été montré qu'à 250°C, les précipités sont plus nobles que la matrice [Wei-91].

D'autre part, un couplage mécanique entre un alliage simulant les précipités et du zirconium pur se traduit par une très forte diminution de la vitesse d'oxydation du zirconium en conditions REP [Iso-96]. Pour expliquer cet effet du couplage galvanique, Isobe estime que, comme les précipités sont plus nobles que la matrice, ils assurent une protection anodique du zirconium en déplaçant son potentiel dans sa zone de passivité.

Barberis a étudié différemment le rôle des précipités en réalisant des essais d'oxydation en autoclave sur des alliages binaires à différentes teneurs en éléments d'addition [Bar-02]. La présence ou non des précipités n'influent pas fondamentalement sur la vitesse d'oxydation sous oxygène. En revanche, leur présence est indispensable pour une bonne tenue à la corrosion à haute pression de vapeur d'eau (100 bars). De plus, plus la fraction volumique de précipités diminue, plus la prise de masse sous vapeur d'eau augmente. Cette tendance est d'autant plus marquée que la pression est élevée (figure I.35). Barberis interprète également ses résultats en terme de protection anodique de la matrice par les précipités.

Cox [Cox-61] relie, quant à lui, le rôle des précipités à la tenue mécanique de la couche : des précipités de petite taille et répartis de manière homogène dans l'alliage absorbent les contraintes de compression et ralentissent ainsi l'apparition de fissures perpendiculaires à l'interface métal/oxyde et donc l'accès de l'espèce oxydante à cette interface (figure I.36).



**Figure I.35** : Evolution de la prise de masse sous différentes conditions d'oxydation en fonction de la fraction volumique des précipités [Bar-02]

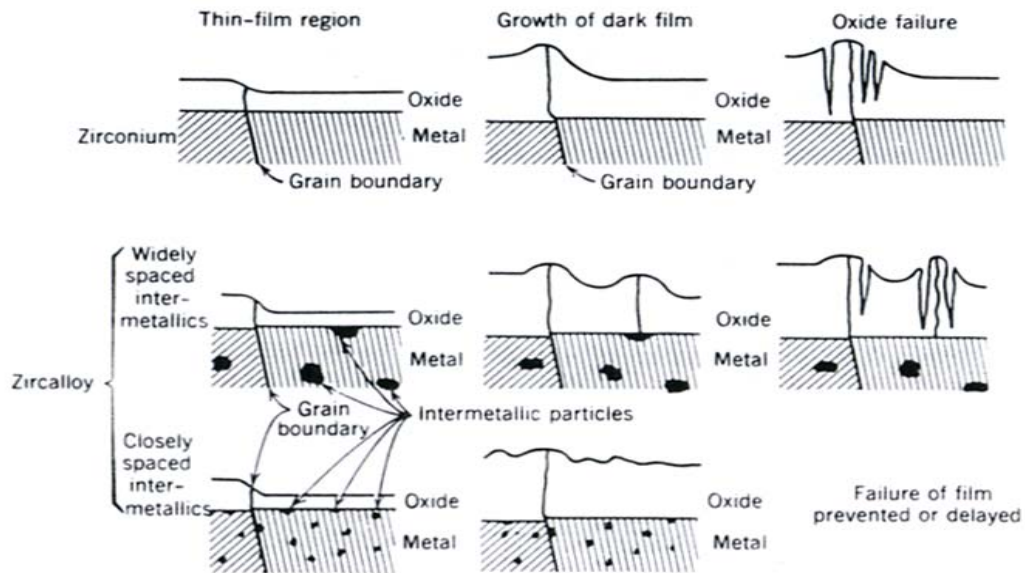


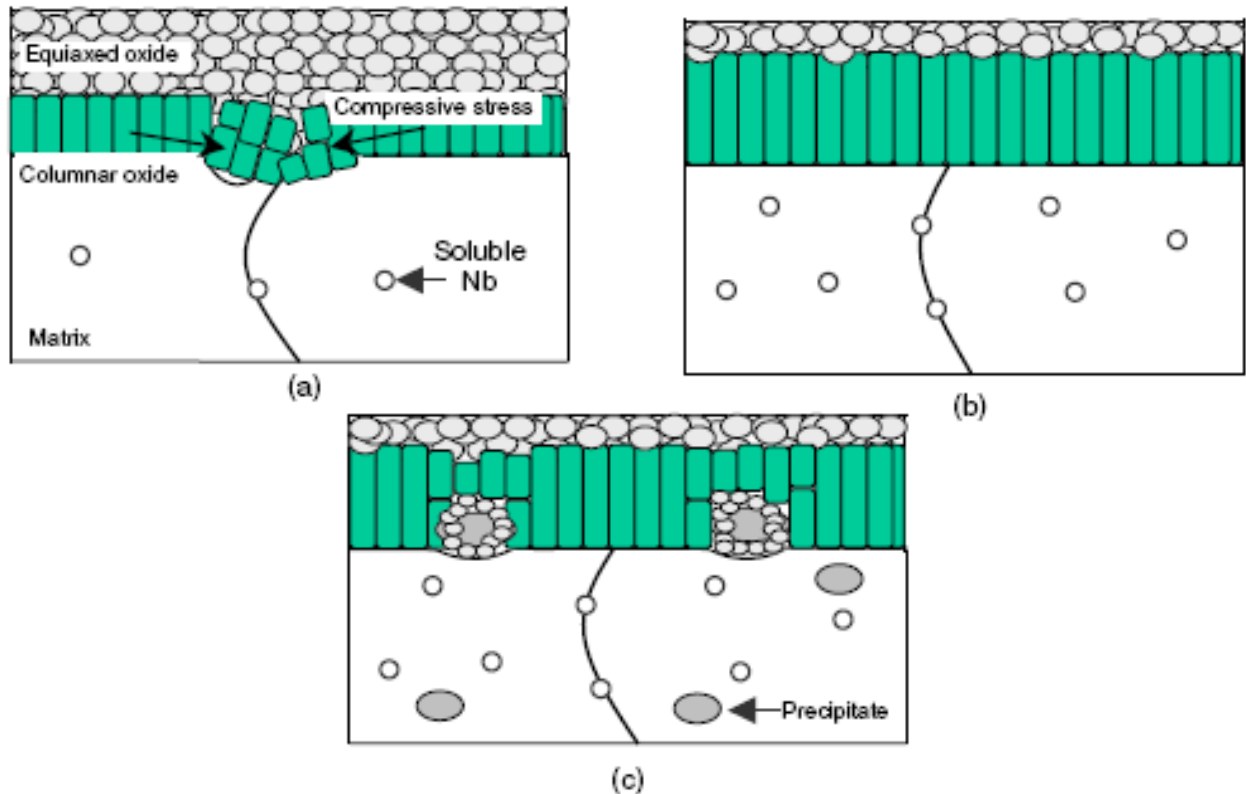
Figure I.36 : Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde et rôle des précipités [Cox-61]

## I.4.2. Alliages type ZrNb

### *I.4.2.1. Rôle du Niobium en solution solide*

Plusieurs auteurs constatent que lorsque la concentration en niobium dans l'alliage augmente la vitesse d'oxydation croît [Par-69, Cho-95, Jeo-02, Tup-02, Kim-07, Mot-07]. Jeong [Jeo-03a, Jeo-03b], après avoir étudié plusieurs alliages Zr-x%Nb (x variant de 0 à 0,6 % massique), constate que le meilleur comportement à l'oxydation est obtenu pour une concentration en niobium proche de la limite de solubilité du niobium dans la phase  $\alpha$ -Zr. Une explication basée sur l'effet de la concentration du niobium en solution solide sur la microstructure et la croissance de l'oxyde a été proposée par Y. H. Jeong (figure I.37). Quand la concentration en niobium est inférieure à la limite de solubilité du niobium dans le zirconium, des contraintes de compression sont créées à l'interface interne, ces contraintes conduisent à la création de fissures perpendiculaires à l'interface métal/oxyde, comme le montre la figure I.37 a). Quand la concentration est égale à la limite de solubilité du niobium dans le zirconium, toutes ces contraintes sont absorbées par le niobium en solution solide, ce qui se traduit par une résistance à la corrosion optimale (figure I.37 b). Finalement, quand la concentration en niobium est supérieure à la limite de solubilité du niobium dans le zirconium, des grains de zircone équiaxes sont formés au voisinage des précipités, la structure de zircone est de ce fait déstabilisée, et l'accès de l'espèce oxydante est ainsi plus aisée (figure I.37 c). Y. H. Jeong conclut que le processus limitant la vitesse d'oxydation est vraisemblablement régi par le niobium présent en solution solide et non par les précipités. Choo avait, quant à lui, interprété cette dépendance de la vitesse d'oxydation avec la concentration en niobium, en considérant, d'une part, que la concentration des électrons dans

l'oxyde est égale à la concentration en niobium en solution solide en raison de l'électroneutralité et, d'autre part, que la vitesse d'oxydation est limitée par la réduction de l'eau en surface, dont la vitesse dépend de la concentration en électrons dans l'oxyde [Cho-95]. Cette hypothèse de contrôle de la vitesse par la réduction de l'eau est cependant incohérente avec la stricte décroissance de la vitesse au cours du temps. Tupin a proposé une étape limitante de diffusion des ions hydroxydes adsorbés dans une couche externe poreuse en pré-transition lors de l'oxydation de l'alliage Zr-1%Nb à basse pression de vapeur d'eau, il trouve que la vitesse suit, sous cette hypothèse, une loi homographique en concentration en niobium en solution solide [Tup-02].



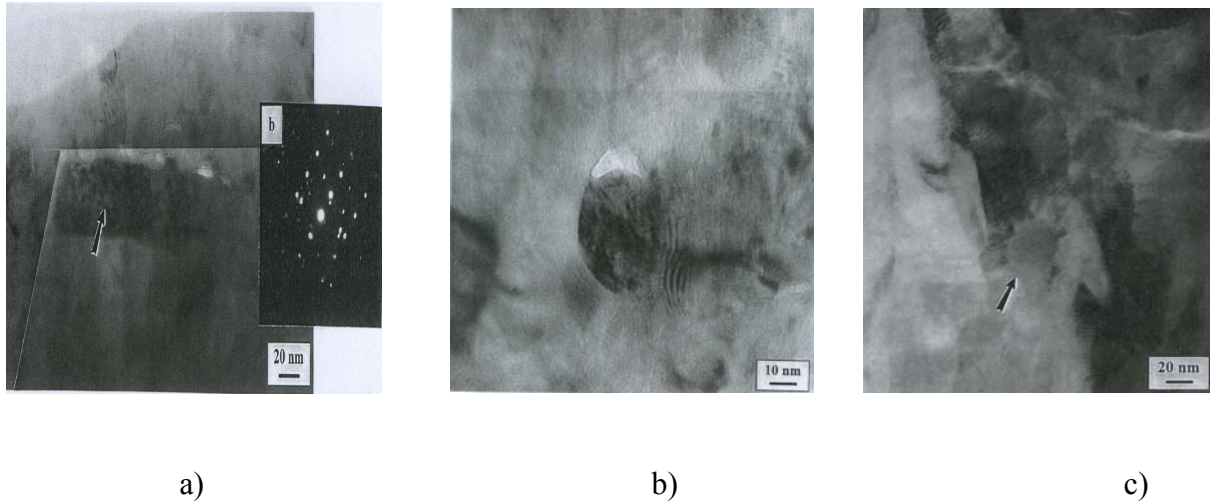
**Figure I.37 :** Processus d'oxydation des alliages Zr-Nb (corrélation avec la concentration en niobium dans l'alliage) [Jeo-03b] :

- [Nb] inférieure à la limite de solubilité du niobium dans  $\alpha$ -Zr,
- [Nb] égale à la limite de solubilité du niobium dans  $\alpha$ -Zr,
- [Nb] supérieure à la limite de solubilité du niobium dans  $\alpha$ -Zr.

#### 1.4.2.2. Oxydation des précipités $\beta$ -Nb

P. Bossis [Bos-99] a caractérisé par MET les précipités  $\beta$ -Nb incorporés dans la couche d'oxyde. A proximité de l'interface métal/oxyde, les précipités sont toujours à l'état métallique. Au milieu de la couche d'oxyde les précipités sont difficilement indexables, leur analyse EDX montre qu'ils sont sous-stoechiométriques par rapport à la zircone environnante. Cette observation indique que ces précipités sont partiellement oxydés. A

l'interface externe, les précipités sont amorphes. Cette amorphisation est associée à l'oxydation totale des précipités. L'oxydation des précipités est donc progressive et retardée par rapport à la matrice. La figure I.38 montre le processus d'oxydation proposé par Bossis [Bos-00]. Pêcheur [Pêc-00] propose un mécanisme similaire d'oxydation retardée des précipités  $\beta$ -Nb.

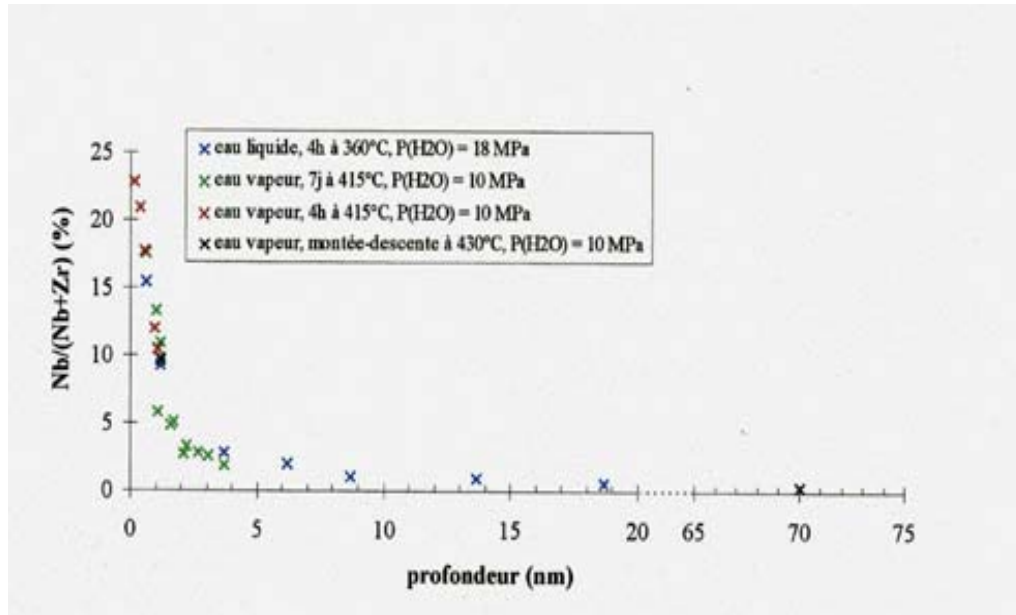


**Figure I.38** : Oxydation d'un précipité  $\beta$ -Nb selon Bossis [Bos-99] :

- a) Précipité métallique à l'interface Zr/ZrO<sub>2</sub>,
- b) Précipité au milieu de la couche (début d'oxydation et fissures à la périphérie),
- c) Précipité amorphe complètement oxydé à 3  $\mu$ m de l'interface interne.

#### I.4.2.3. Ségrégation du niobium

En analysant la surface des couches d'oxyde formées dans différents milieux sur un alliage Zr1%Nb, Bossis [Bos-99] a mis en évidence un enrichissement surfacique en niobium sous la forme Nb<sup>5+</sup> en extrême surface (figure I.39). La ségrégation n'est observée que lorsque le milieu oxydant est l'eau liquide pressurisée ou la vapeur d'eau, il associe donc cette ségrégation à une interaction entre le niobium et la vapeur d'eau.



**Figure 1.39** : Profil du niobium dans les couches formées dans différentes conditions [Bos-99]

## Bilan de la revue bibliographique

En résumé, plusieurs points sont encore méconnus ou inexpliqués et peuvent être sujets à investigation :

- l'origine de la différence de réactivité entre la basse et la haute pression,
- l'origine de la transition cinétique et le rôle de l'étain,
- le processus d'oxydation des précipités intermétalliques,
- le rôle des précipités sur la vitesse d'oxydation,
- l'effet de la concentration en niobium,
- l'effet de la pression de vapeur d'eau sur les alliages Zr-x%Nb.

Etant donné le détail des points précédents, les objectifs de ce travail sont de :

- vérifier les hypothèses cinétiques par des essais in situ à haute pression de vapeur d'eau,
- quantifier l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation,
- déterminer l'origine de la différence de comportement entre la basse et la haute pression pour le zirconium pur,
- déterminer les étapes limitant la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau,
- compléter les mécanismes d'oxydation des précipités,
- expliquer le rôle du niobium sur la résistance à la corrosion.



Pour atteindre ces objectifs, nous étudierons plusieurs alliages avec des teneurs en éléments d'addition ciblées, afin d'identifier l'impact de ces éléments sur la tenue à la corrosion. Concernant plus spécifiquement les objectifs cinétiques, nous réaliserons des essais classiques de suivi de la prise de masse en discontinu après oxydation en autoclave, mais également des expériences en thermobalance à suspension magnétique afin de valider ou non l'hypothèse de l'étape limitante et d'étudier la dépendance de la vitesse avec la pression.

D'autre part, le processus d'oxydation des éléments d'addition sera étudié par photoélectrochimie. L'analyse quantitative des éléments présents à l'interface externe sera réalisée par spectroscopie de photoélectrons. Les techniques microscopiques comme le MEB, le MEB-FEG (Field Emission Gun), le MET et le MET-HR seront utilisées pour déterminer la microstructure et la morphologie des couches d'oxyde. Enfin, le marquage isotopique et les analyses SIMS permettront d'identifier les mécanismes de diffusion des espèces oxygénés.

# Chapitre II

*Matériaux de l'étude et qualification  
d'une thermobalance à haute pression*

Dans ce chapitre, la présentation des matériaux de notre étude fait l'objet de la première partie. La deuxième est consacrée au développement et à la qualification de l'installation de suivi thermogravimétrique in situ à haute température et à haute pression.

## II.1. Alliages de l'étude

Au cours de notre étude, nous distinguons deux familles d'alliages : les alliages type Zircaloy et les alliages type zirconium-niobium. Les premiers sont composés de zirconium, d'oxygène, et/ou d'étain et/ou de fer et de chrome. Les alliages type zirconium-niobium sont quant à eux composés de zirconium, de niobium, de fer et d'oxygène.

Pour la première famille d'alliage, afin de deconvoluer l'effet de l'étain et des précipités intermétalliques sur la vitesse d'oxydation, nous avons étudié et comparé le comportement à l'oxydation de quatre matériaux différents :

1. un zirconium métal pur,
2. un alliage binaire Zr-Sn sans précipités intermétalliques où l'étain est en solution solide dans la phase  $\alpha$ -Zr,
3. un alliage Zr-0,2%Fe-0,1%Cr sans étain mais avec des précipités intermétalliques Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>,
4. un Zircaloy-4.

Pour identifier l'effet de la concentration en niobium sur la vitesse d'oxydation, trois alliages Zr-Nb à différents pourcentages de niobium ont été étudiés : Zr-0,2%Nb, Zr-0,4%Nb, et Zr-1%Nb.

Ces alliages ont été élaborés par CEZUS (Compagnie Européenne du Zirconium). La composition chimique en pourcentage massique de ces différents alliages est indiquée dans le Tableau II.1.

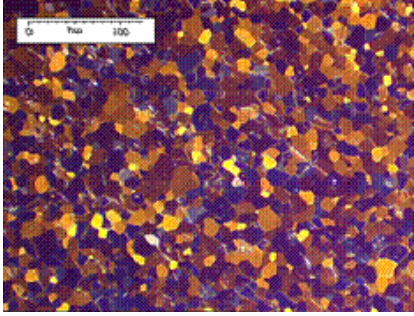
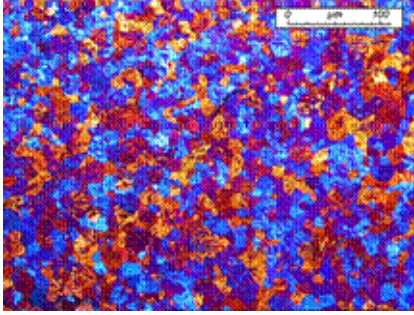
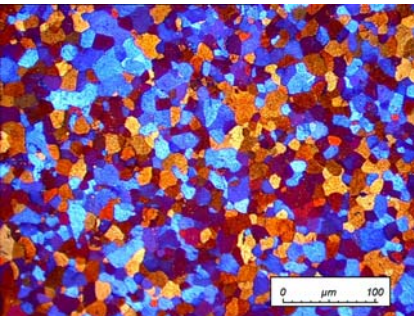
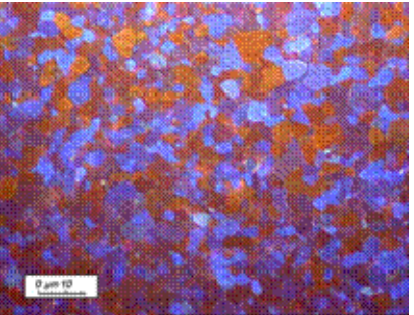
	Zr (pur)	Zr1,15%Sn	Zr-0,2%Fe-0,1%Cr	Zircaloy-4	Zr-0,2%Nb	Zr-0,4%Nb	Zr-1%Nb
Cr	0,003	0,003	0,1	0,107		0,003	0,005
Fe	0,012	0,01	0,2	0,22	0,035	0,036	0,035
Nb	<0,004	<0,004			0,2	0,36	1,03
O	0,072	0,108	0,12	0,126	0,14	0,14	0,13
Sn	<0,003	1,157		1,46			

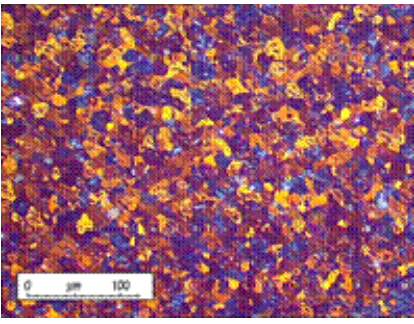
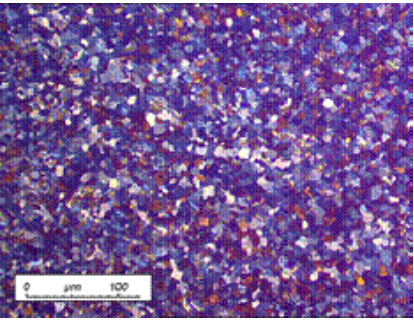
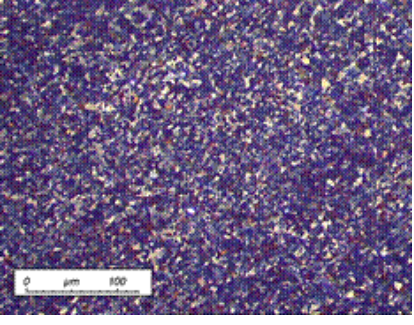
Tableau II.1 : Composition chimique des alliages étudiés en pourcentage massique.

Comme indiqué précédemment, la microstructure des alliages joue un rôle très important sur le comportement cinétique. Par conséquent, tous les alliages ont été recristallisés, afin de travailler à état métallurgique identique. Dans le prochain paragraphe, les traitements thermiques ainsi que la microstructure des différents alliages étudiés sont présentés.

### II.1.1. Microstructure

Pour révéler la microstructure de ces alliages, des attaques chimiques de la surface de ces matériaux ont été réalisées, puis la surface des échantillons a été observée par microscopie optique en lumière polarisée. Les traitements thermomécaniques appliqués, les caractérisations de surface, les attaques chimiques effectuées, les micrographies obtenues en lumière polarisée, et la taille des grains déduite sont décrits dans le tableau II.2.

Alliage	Traitements thermomécaniques	Attaque chimique	Micrographie optique en lumière polarisée	Taille des grains ( $\mu\text{m}$ )
Zr pur	-traitement thermique final: 580°C 2h	60 ml HNO <sub>3</sub> , 35 ml Eau, 5 ml HF		$\Phi_{moy} = 15,5$
Zr-1,15%Sn	traitement thermique final: 580°C 2h	60 ml HNO <sub>3</sub> , 35 ml Eau, 5 ml HF		$\Phi_{moy} = 13,2$
Zr-0,2%Fe-0,1%Cr	traitement thermique final: 580°C	45 ml HNO <sub>3</sub> , 45ml Glycérol, 10 ml HF		$\Phi_{moy} = 12,5$
Zircaloy-4	traitement thermique final: 700°C	45 ml HNO <sub>3</sub> , 45ml Glycérol, 10 ml HF		$\Phi_{moy} = 9,3$

Zr-0,2%Nb	traitement thermique final: 580°C	Attaque électrolytique sous 18 V : 100 ml d'acide acétique, 25 ml d'acide perchlorique		$\Phi_{moy} = 12,8$
Zr-0,4%Nb	traitement thermique final: 580°C	Attaque électrolytique sous 18 V : 100 ml d'acide acétique, 25 ml d'acide perchlorique		$\Phi_{moy} = 8,8$
Zr-1%Nb	traitement thermique final: 615°C	Attaque électrolytique sous 18 V : 100 ml d'acide acétique, 25 ml d'acide perchlorique		$\Phi_{moy} = 5,0$

**Tableau II.2 :** Traitements thermomécaniques, attaque chimique, microstructure (examens réalisés par microscopie optique en lumière polarisée), et taille des grains des différents alliages de l'étude.

Le zirconium pur présente la taille de grains la plus élevée de 15,5  $\mu\text{m}$ . Les trois alliages de type Zircaloy ont des diamètres de grain du même ordre, respectivement de 12,5  $\mu\text{m}$ , 13,2  $\mu\text{m}$ , et 9,3  $\mu\text{m}$  pour le Zircaloy-4, Zr-1,15 %Sn, et Zr-0,2%Fe-0,1%Cr. Concernant les alliages Zr-x%Nb (x=0,2%, 0,4%, et 1%Nb), une diminution de la taille de grains avec l'augmentation de la teneur en niobium est observée. Les diamètres sont, respectivement, de 12,8  $\mu\text{m}$ , 8,8  $\mu\text{m}$ , et 5,0  $\mu\text{m}$  pour le Zr-0,2%Nb, le Zr-0,4%Nb, et le Zr-1%Nb.

Cette étude microstructurale a été complétée par une caractérisation des précipités, afin d'identifier leur distribution, leur taille et leur structure cristallologique.

## **II.1.2. Caractérisation des précipités**

### ***II.1.2.1. Alliages type Zircaloy***

D'après le chapitre bibliographique, les précipités intermétalliques présents dans le Zircaloy-4 sont des précipités hexagonaux ou cubiques à face centrée de type  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  avec un rapport Fe/Cr de l'ordre de 2. Une attaque spécifique pour révéler les précipités, suivie

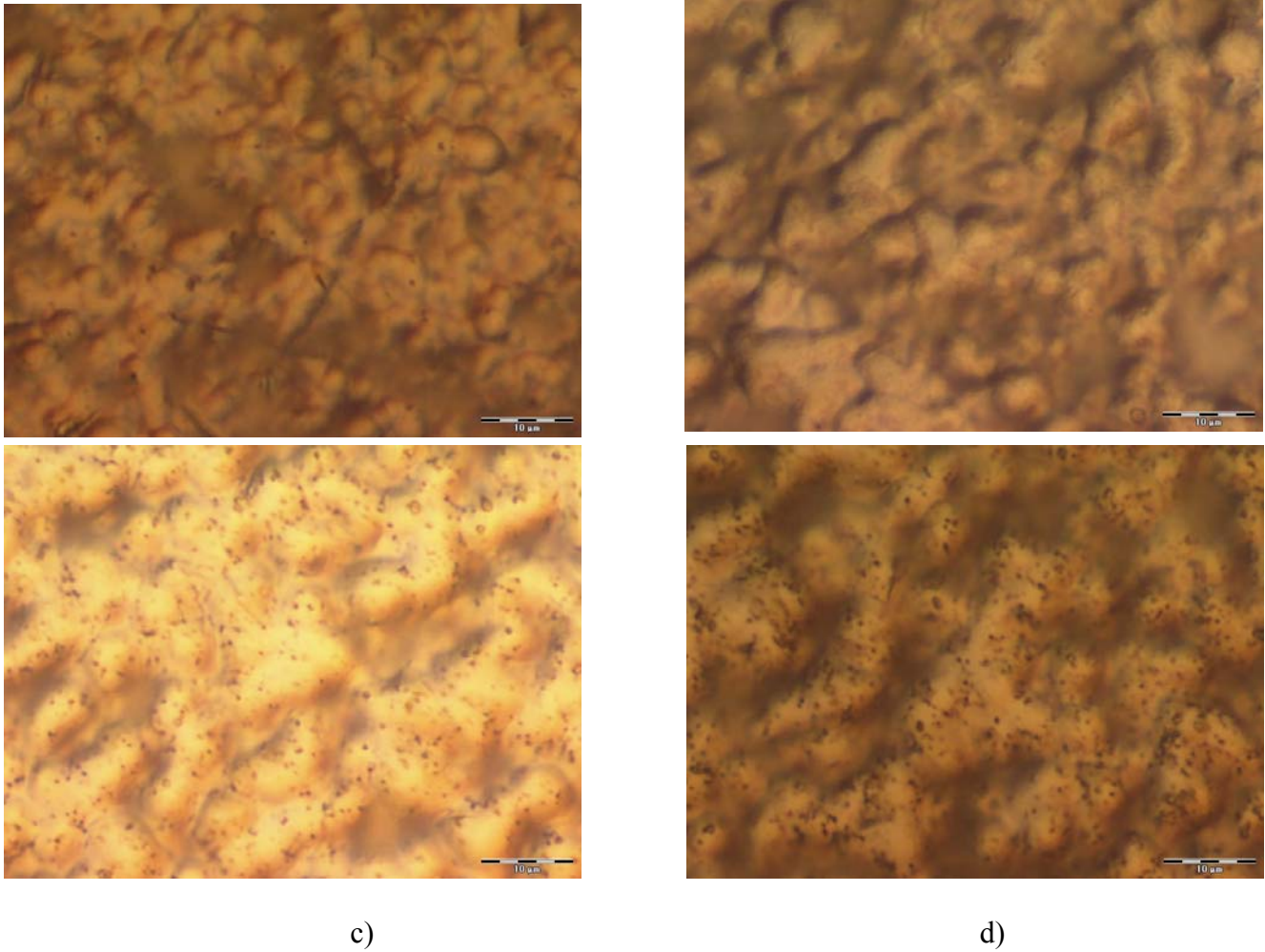
d'une caractérisation par microscopie optique en lumière interférentielle, nous a permis d'identifier la taille et la distribution de ces précipités. Le zirconium pur et les alliages type Zircaloy ont subi une attaque chimique appelée « attaque suédoise ».

Les étapes du protocole de cette attaque sont les suivantes :

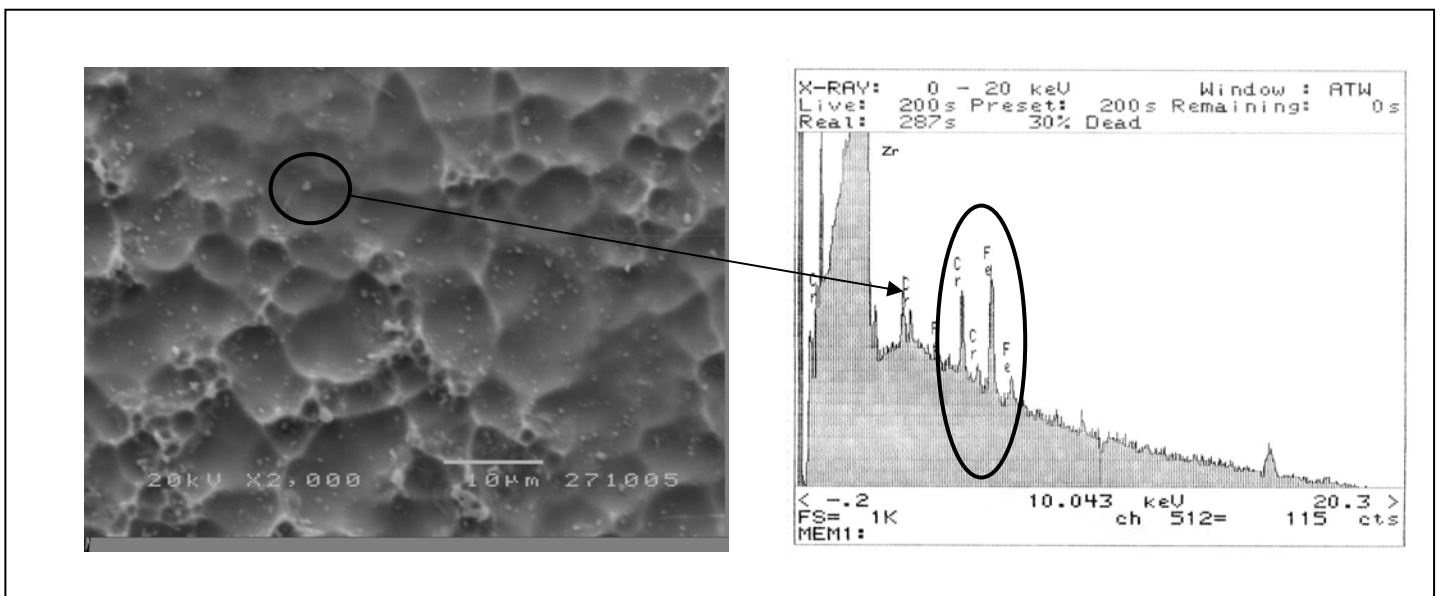
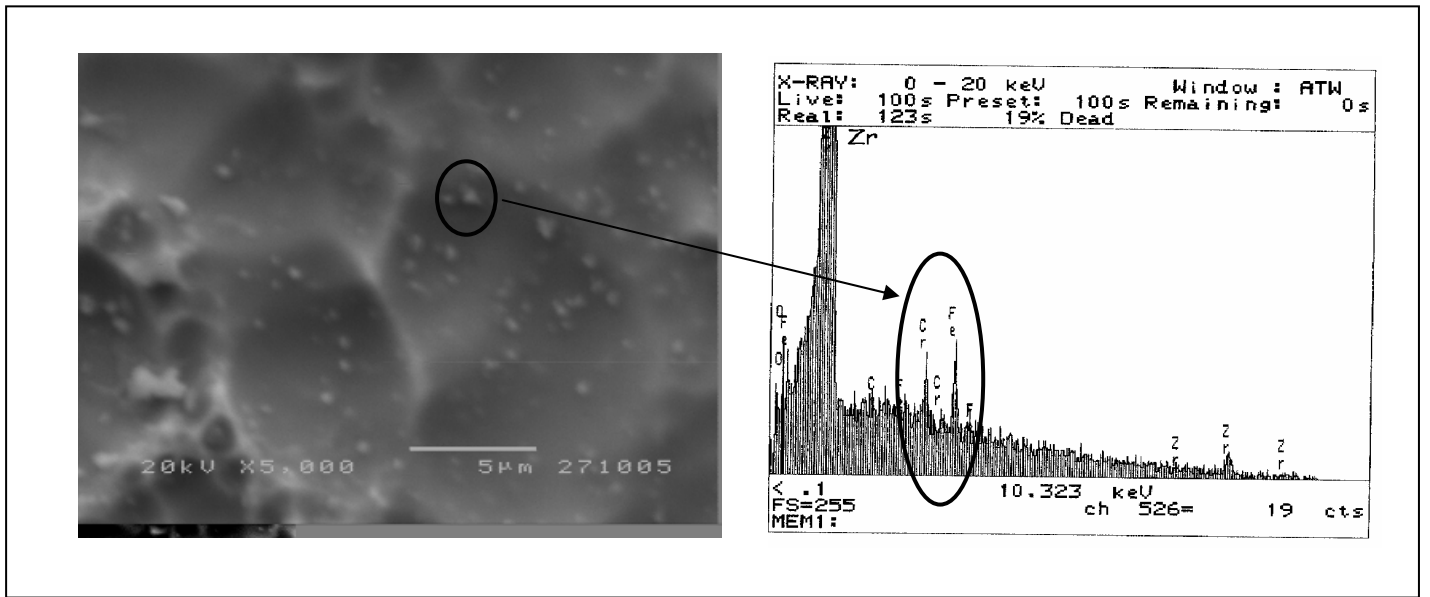
- attaque chimique dans une solution à 60 % glycérol, 10 %  $\text{HNO}_3$ , et 30 %  $\text{HF}$ , pendant une durée de 20 s entre 26 et 28°C,
- rinçage à l'eau,
- immersion dans  $\text{HNO}_3$  à 50°C pendant 1 à 2 s,
- rinçage aux ultrasons.

La figure II.1 présente la surface après attaque des échantillons Zr pur, Zr-1,15%Sn, Zircaloy-4 et Zr-0,2%Fe-0,1%Cr.

Ces observations microscopiques en lumière interférentielle mettent clairement en évidence la présence de précipités dans les alliages Zircaloy-4 et Zr-0,2%Fe-0,1%Cr. Ils sont observables sur les figures II.1c) et II.1d) sous forme de petits points noirs. En revanche, sur le zirconium pur et le binaire Zr-1,15%Sn, aucun précipité n'est visible sur ces clichés. Ces observations concernant l'absence ou la présence des précipités intermétalliques sont cohérentes avec la microstructure attendue. Les précipités sont, par ailleurs, uniformément répartis dans le Zircaloy-4 et le Zr-0,2%Fe-0,1%Cr. En effet, aucun amas de précipités ne sont observés sur les clichés réalisés. Afin d'approfondir nos investigations sur la distribution et la composition chimique des précipités dans Zr-0,2%Fe-0,1%Cr et Zircaloy-4, des observations en MEB couplées à des analyses EDX ont été effectuées. La figure II.2 présente les résultats de cette caractérisation et des analyses EDX.



**Figure II.1** : Observations en microscopie optique en lumière interférentielle après révélation des précipités :  
a) Zr pur, b) Zr-1,15%Sn), c) Zircaloy-4 et d) Zr-0,2%Fe-0,1%Cr.



**Figure II.2 :** Précipités observés par MEB et analyse EDX :  
a) Zr-0,2%Fe-0,1%Cr, b) Zircaloy-4.

Ces clichés MEB confirment ceux obtenus par microscopie optique. Les précipités apparaissent blancs en mode électrons secondaires. Leur répartition est effectivement homogène. L'analyse semi-quantitative des raies EDX, si elle ne permet pas de statuer sur la teneur en zirconium, du fait de la matrice environnante, montre que le rapport Fe/Cr au sein des précipités est de l'ordre de 2 pour les deux alliages. De plus, la taille des précipités semble être, conformément à la littérature, de l'ordre de 200 nm.



### II.1.2.2. Alliages type Zr-Nb

Les précipités présents dans les alliages type Zr-Nb sont de petites tailles et ne peuvent pas être observés par microscopie optique ou par MEB. Une caractérisation des différents alliages a donc été réalisée par microscopie électronique à transmission, pour identifier les précipités présents dans les trois alliages et déterminer leur composition chimique, leur distribution et leur taille.

#### Zr-0,2%Nb

La caractérisation de l'alliage Zr-0,2%Nb par MET (figure II.3) a montré d'une part une faible densité de précipités et d'autre part une répartition très hétérogène de ces précipités. En effet, les micrographies présentées indiquent que des zones vierges de précipités coexistent avec des régions présentant une forte densité. La taille des précipités varie entre 20 nm et 200 nm, ils peuvent être divisés en deux catégories :

- précipités cubiques à base de zirconium et de fer de type  $Zr_2Fe$ .
- précipités hexagonaux à base de zirconium, de fer, de niobium et de chrome avec  $[Fe]>[Nb]>[Cr]$ , de type  $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ .

Les caractérisations MET des précipités analysés n'ont pas révélé la présence de précipités riches en niobium de type  $\beta$ -Nb.

#### Zr-0,4%Nb

Les résultats de l'observation MET de l'alliage Zr-0,4%Nb sont présentés sur la figure II.4. La densité de précipités dans cet alliage semble plus importante que dans l'alliage précédent. Les précipités ne sont pas distribués de manière très homogène. La taille des précipités hexagonaux de type  $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$  varie également de 20 à 200 nm, ils sont essentiellement composés de zirconium, de niobium, de fer et d'un peu de chrome. Deux configurations de composition ont été rencontrées:

- $[Nb]>[Fe]>[Cr]$ .
- $[Fe]>[Nb]>[Cr]$ .

Aucun précipité riche en niobium du type  $\beta$ -Nb, ni de  $Zr_2Fe$  cubique n'ont été identifiés dans ce matériau.

#### Zr-1%Nb

Comme l'illustre la figure II.5, les précipités dans l'alliage Zr-1%Nb sont répartis de manière relativement homogène sur toute la surface, leur taille varie également entre 20 et 200 nm. La fraction volumique de précipités dans cet alliage semble nettement supérieure à celle rencontrée dans les alliages Zr-0,2%Nb et Zr-0,4%Nb. Deux types de précipités ont été recensés:

- les précipités  $\beta$ -Nb, riches en niobium,
- les précipités hexagonaux de type  $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$  (figure II.5).

Ce recensement des précipités pour chaque alliage est conforme à l'inventaire donné par P. Barberis [Bar-04] sur des matériaux analogues.

Une analyse EDX des teneurs de niobium en solution solide a été effectuée. Le tableau II.3 présente les résultats obtenus, et les valeurs données par le diagramme ternaire Zr-Nb-Fe établi par P. Barberis [Bar-02].

Alliages	Teneur en niobium en solution solide (% massique) (Nos résultats)	Teneur de niobium en solution solide (% massique) [Bar-04]
Zr-0,2%Nb	0,15	0,18
Zr-0,4%Nb	0,30	0,24
Zr-1%Nb	0,45	0,45

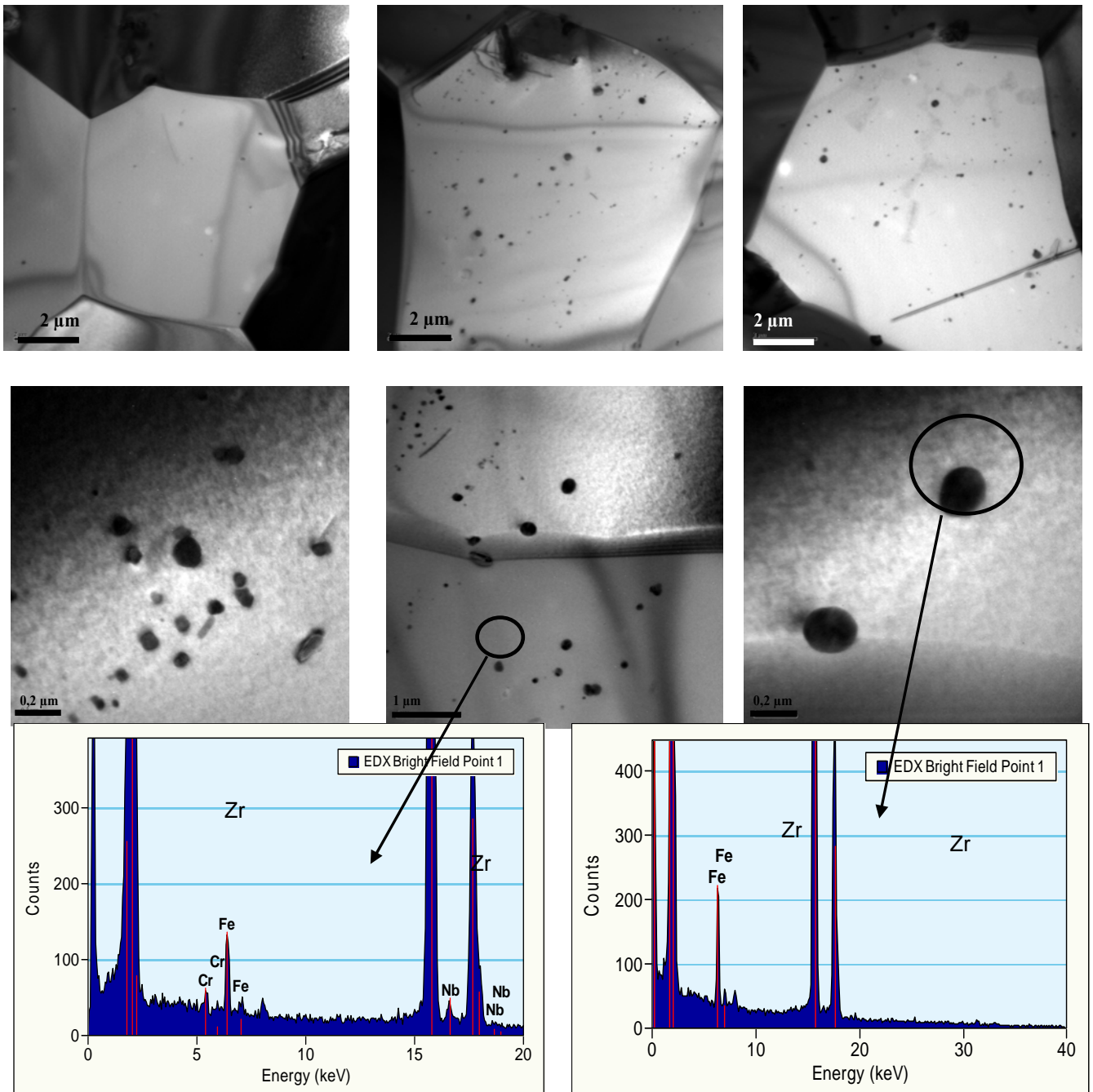
**Tableau II.3** : Teneurs en niobium en solution solide.

Le tableau II.3 montre que les teneurs de niobium en solution solide déduites de nos analyses et celles issues du diagramme ternaire établi par P. Barberis [Bar-04] ont respectivement un écart de -0,03 % et +0,06 % pour les alliages Zr-0,2%Nb et Zr-0,4%Nb. Concernant l'alliage Zr-1%Nb notre évaluation correspond parfaitement à celle de P. Barberis. Ce dernier a également déterminé la fraction volumique de chaque type de précipités dans ces matériaux. Le tableau II.4 indique, à partir des estimations de [Bar-04], la fraction volumique des précipités attendue dans nos alliages.

Alliage	FV des précipités (%)			
	$\beta$ -Nb	cub	hex	Totale
Zr-1%Nb	0,5		0,22	0,72
Zr-0,4%Nb			0,28	0,28
Zr-0,2%Nb		0,17		0,17

**Tableau II.4** : Fraction volumique de précipités suivant l'alliage considéré [Bar-04].

D'après ces travaux, seule une faible fraction volumique de précipités cubiques est observée dans l'alliage Zr-0,2%Nb. Celles en précipités hexagonaux dans les alliages Zr-0,4%Nb et Zr-1%Nb sont sensiblement les mêmes et d'environ 0,25 %. Seul l'alliage Zr-1%Nb présente une fraction volumique relativement forte de précipités  $\beta$ -Nb (0,5 %).



**Figure II.3** : Caractérisation des précipités de l'alliage Zr-0,2%Nb par MET et analyse chimique par EDX.

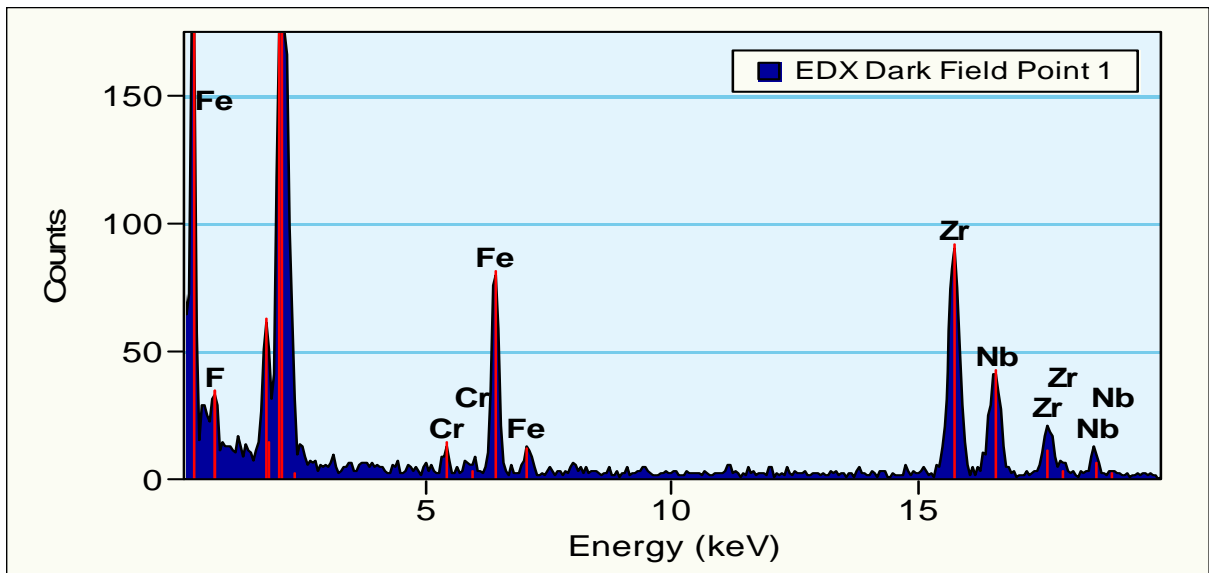
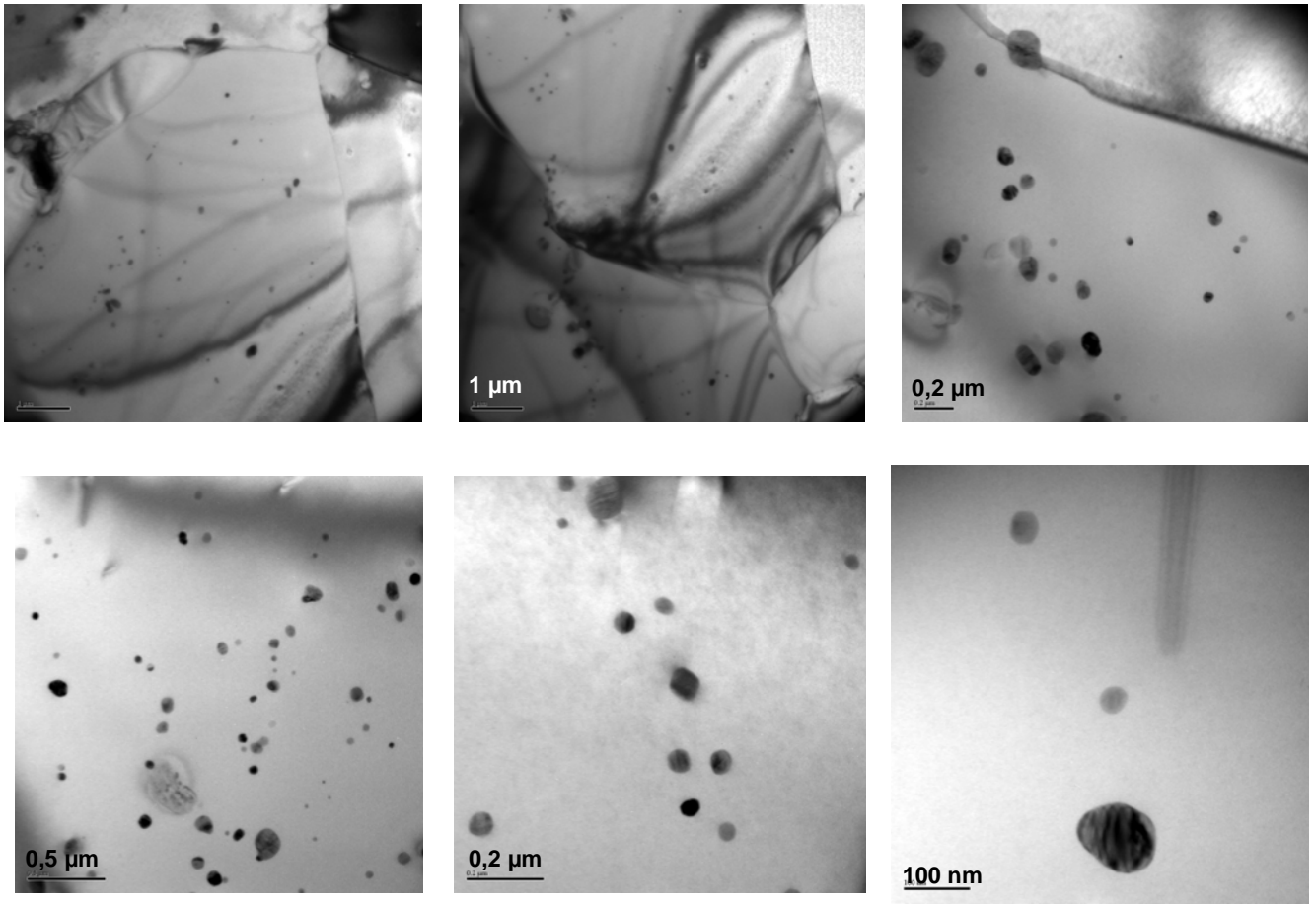


Figure II.4 : Caractérisation des précipités de l'alliage Zr-0,4%Nb par MET et analyse chimique par EDX.

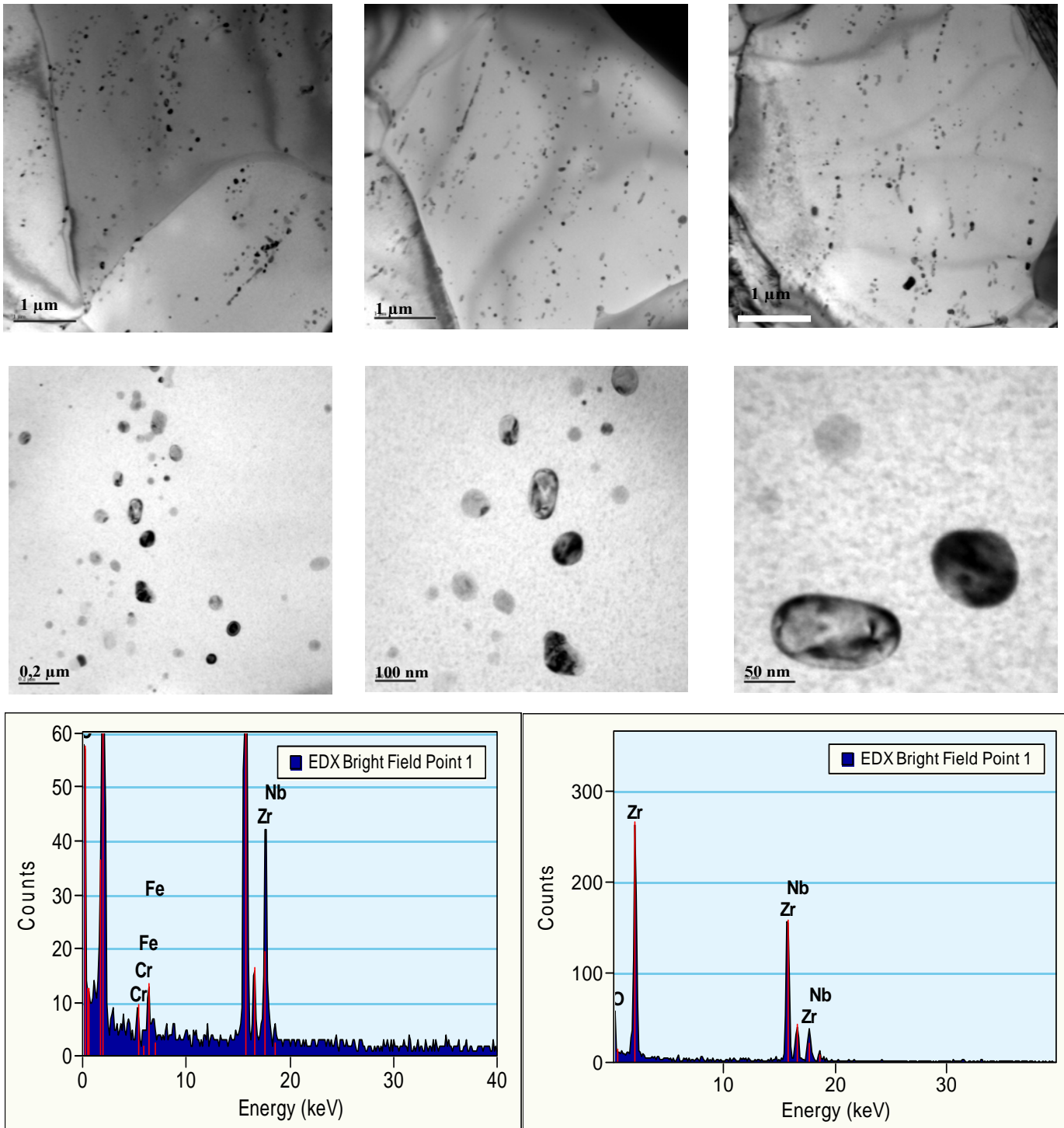


Figure II.5 : Caractérisation des précipités de l'alliage Zr-1%Nb par MET et analyse chimique par EDX.

Ces caractérisations nous ont permis d'identifier clairement la microstructure, la taille des grains, la nature et la distribution des précipités de nos alliages. Cette caractérisation approfondie est nécessaire pour l'interprétation des résultats cinétiques obtenus lors d'essais de corrosion en autoclave et en thermobalance haute température haute pression (HTHP).

## II.2. Thermogravimétrie à haute pression

Le suivi de la corrosion des alliages de Zirconium, sous des atmosphères agressives et en particulier sous vapeur d'eau à haute pression, est généralement réalisé par suivi de la prise de masse en discontinu ou mesure de l'épaisseur d'oxyde à partir de clichés MEB. Les techniques thermogravimétriques permettent de mener des études de suivi in situ de la corrosion. Cependant, le domaine de pression étudié par thermogravimétrie n'excède généralement pas la pression atmosphérique. De nombreux travaux ont été effectués afin de mettre en œuvre une technique de suivi thermogravimétrique à haute pression. Parmi celle-ci, la thermogravimétrie à suspension magnétique est une technique et adaptée pour suivre la prise de masse dans ces conditions particulières. Le principe de fonctionnement, les avantages et les limites d'utilisation sont décrits dans les paragraphes suivants.

### II.2.1. Principe

Historiquement, Gast propose en 1959 un système dans lequel l'échantillon peut être couplé magnétiquement à une balance sans aucun contact mécanique. Ainsi, l'échantillon peut être oxydé dans une enceinte à haute pression sans que le système de mesure ne soit soumis à cet environnement.

Le principe du couplage de l'échantillon à la balance par attraction magnétique est présenté sur les figures II.6 et II.7. Un aimant permanent raccordé à l'échantillon par un fil en platine est maintenu en suspension par une force d'attraction électromagnétique générée par un électroaimant. Initialement, la position de l'électroaimant était détectée par un système de contrôle de position. L'électroaimant était alimenté par un courant dont l'intensité était assujettie à son positionnement. Enfin, la masse de l'échantillon était mesurée par une microbalance connectée à l'électroaimant.

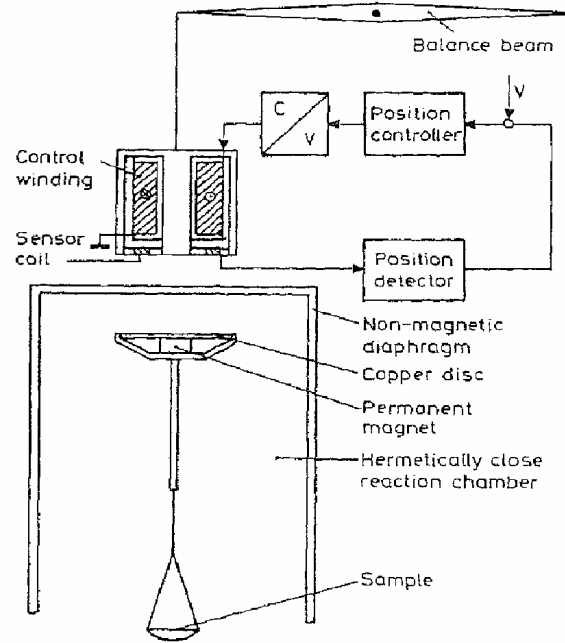


Figure II.6 : Principe de la balance à suspension magnétique [Gas-91].

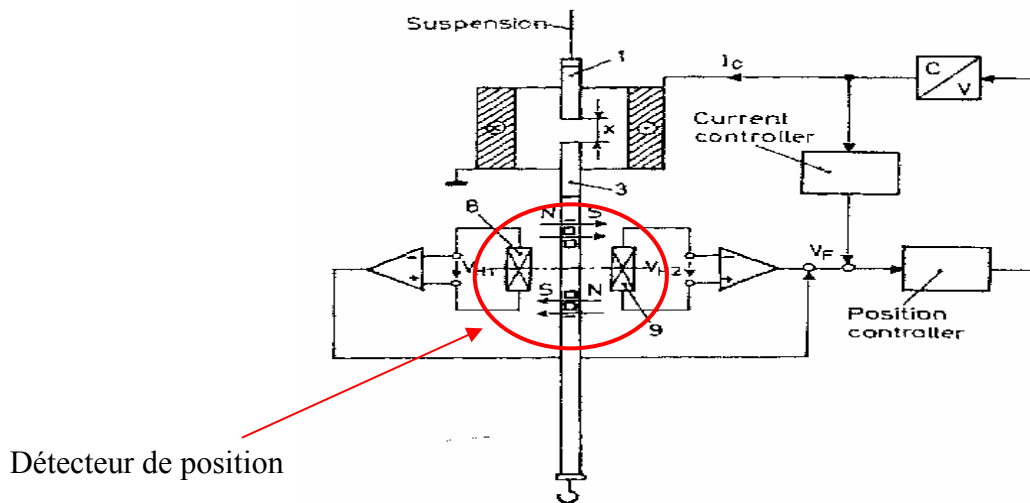


Figure II.7 : Système de régulation de position et dispositif de mesure d'une thermobalance à suspension magnétique [Gas-91].

### II.2.2. Développement

A partir de ce principe de base, d'autres systèmes plus performants ont été développés dans le but d'atteindre des précisions plus élevées et de travailler sous des atmosphères plus agressives (haute pression, haute température, gaz corrosif). Dans un premier temps, il a fallu coupler l'échantillon avec une microbalance dont la précision est de l'ordre de  $\pm 10$  microgrammes et augmenter la distance entre l'échantillon et l'aimant permanent, afin d'éviter que ce dernier ne soit affecté par l'environnement. De plus, contrairement aux premiers systèmes où le courant circulant dans l'électroaimant était régulé à partir de la

position de l'électroaimant, les nouveaux appareils sont réglés sur la position de la tige comprenant l'aimant permanent, un noyau ferromagnétique et une butée d'accouplement. Avec ce nouveau concept, la société RUBOTHERM a mis en oeuvre une thermobalance capable d'atteindre cette précision de  $\pm 10$  microgrammes et une pression maximale de 100 bars. La figure II.8 décrit le système à suspension magnétique mis en oeuvre par RUBOTHERM.

### **II.2.3. Installation de suivi thermogravimétrique à haute température et haute pression**

Comme le montre la figure II.9, l'installation de suivi in situ de la corrosion à haute pression développée pour cette étude est composée de quatre éléments principaux : le générateur de vapeur, le tube réacteur et le four, le capteur à suspension magnétique et le thermostat fonctionnant avec de l'huile résistante à haute température ( $T < 350^\circ\text{C}$ ).

L'alimentation en vapeur d'eau de la thermobalance est assurée par un autoclave d'un litre capable de fournir la pression maximale souhaitée, soit 100 bars. Un réseau de gaz connecté à l'entrée de l'autoclave permet, de plus, de choisir le ciel gazeux correspondant aux exigences du programme expérimental réalisé. Typiquement, il est possible avec ce système d'ajouter à la vapeur d'eau de l'hydrogène ( $\text{He}/\text{H}_2$  à 3%), de l'oxygène (mélange  $\text{He}/\text{O}_2$  à 30%) ou un gaz neutre seul, l'hélium. Ce dernier permet par ailleurs de vérifier l'étanchéité de l'autoclave ainsi que celle de la connexion entre la bride du tube réacteur et celle du capteur à suspension magnétique. L'échantillon est suspendu par un fil de platine à la cage d'accouplement et est situé au milieu du tube réacteur. Ce dernier est chauffé par un four à trois zones indépendantes permettant d'obtenir une large zone isotherme. En effet, compte tenu de la précision de 0,01 mg de la thermobalance et de la vitesse moyenne d'oxydation à  $415^\circ\text{C}$  des alliages de zirconium, il est nécessaire d'oxyder des échantillons de grande surface. Nous avons donc choisi des échantillons de dimension  $10 \times 2 \text{ cm}^2$ , soit une surface efficace de corrosion de  $40 \text{ cm}^2$ . Le capteur à suspension magnétique (électroaimant, aimant permanent et détecteur de position) est situé au dessus du tube réacteur, à l'intérieur d'une double enveloppe, où circule un fluide caloporteur permettant de thermostatier cette partie jusqu'à une température de  $320^\circ\text{C}$ . La fonction de cette circulation est d'assurer une température suffisante au sein du capteur à suspension magnétique afin d'éviter toute condensation de la vapeur d'eau dans cette partie du système. La température de ce fluide caloporteur doit donc être supérieure à  $310^\circ\text{C}$ , température d'équilibre liquide-vapeur de l'eau à 100 bars. De plus, toutes les canalisations et tubulures sont entourées par des gaines chauffantes dont la température est régulée à  $400^\circ\text{C}$ , pour éviter également la condensation. Enfin, la température de l'échantillon est mesurée par un thermocouple placé à la base de l'échantillon. La figure II.10 montre des vues générales de l'installation. Le protocole expérimental est décrit dans l'annexe 2.

La mesure de prise de masse effectuée par le système RUBOTHERM est basée sur le même principe général que celui proposé par Gast [Gas-91]. Comme l'illustre la figure II.11, l'électroaimant est suspendu à la microbalance. Son rôle est de maintenir en lévitation la tige constituée d'un aimant permanent, d'un noyau ferromagnétique détecté par la bobine (détecteur de position) et d'une butée conique permettant de soulever la cage d'accouplement à laquelle est suspendu l'échantillon. Trois positions sont utilisées pour mesurer la prise de masse :

- position off : la suspension magnétique n'est pas attirée par l'électro-aimant et la butée repose par gravité sur la base de la cage (figure II.11a);
- position zéro (ZP) : cette étape mesure la masse de la tige seule sans l'échantillon. Cette position correspond au tarage dans le cas d'une balance ordinaire (figure II.11b)) ;
- position de mesure (MP) : l'échantillon est couplé à la suspension magnétique et la masse est mesurée par la microbalance (figure II.11c)).



La succession des deux positions (ZP-MP) permet l'acquisition in situ de la prise de masse.

Dans un premier temps, les mesures réalisées avec cet appareillage ont été qualifiées et validées.

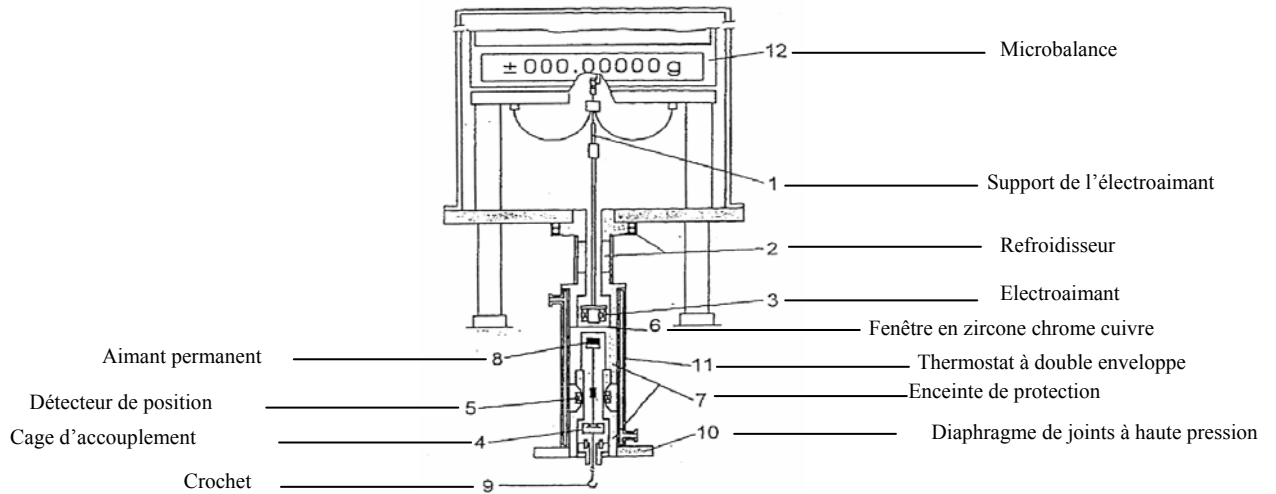


Figure II.8 : Schéma de principe de la thermobalance RUBOTHERM [Gas-96].

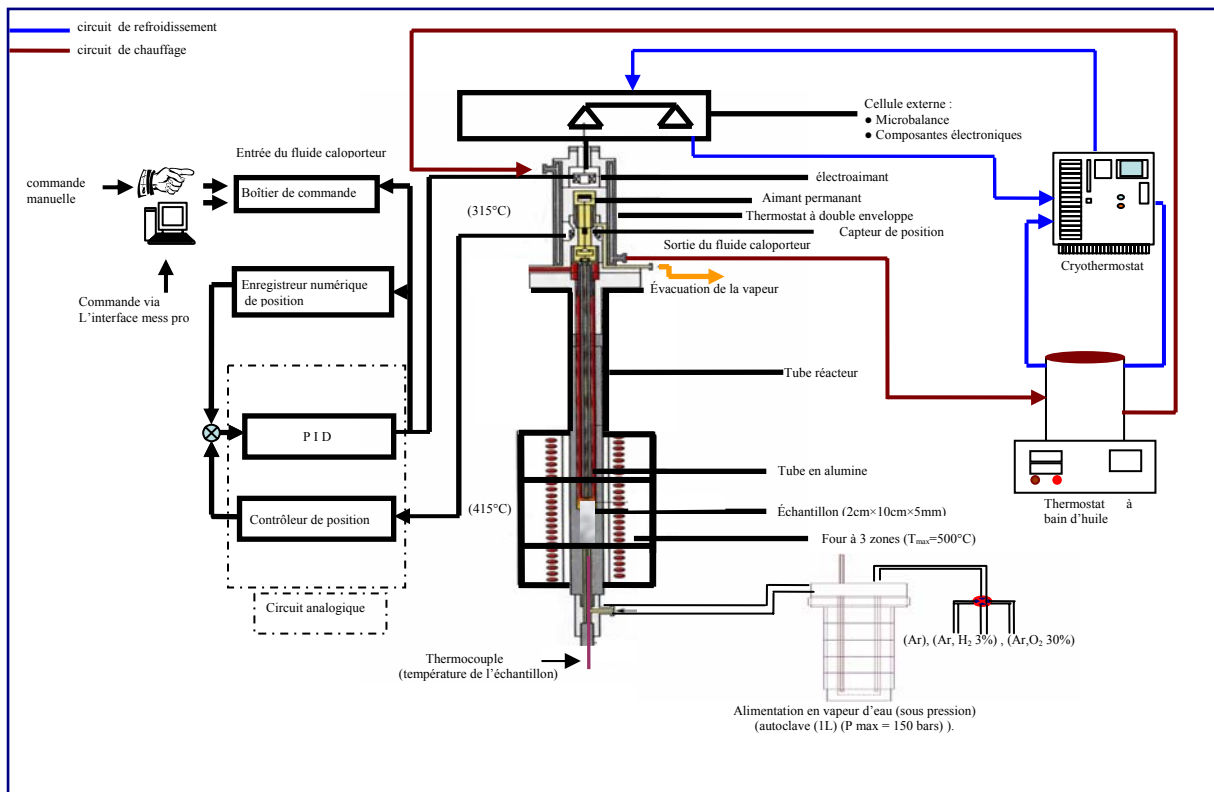


Figure II.9 : Schéma de l'installation.

Acquisition  
du signal

Thermostat à double enveloppe  
(Protégeant le capteur à suspension magnétique)

Tête de la balance

Thermostat à bain  
d'huile (T<350°C)



Four

Autoclave 1L

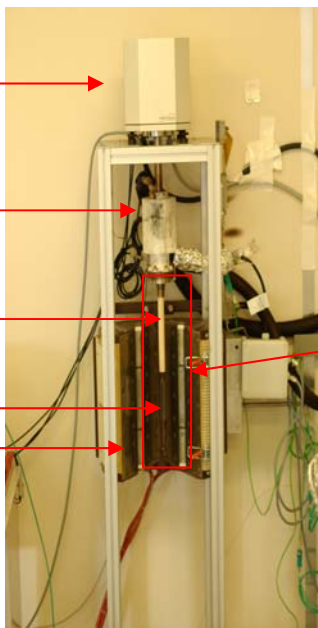
Tête de la balance

Thermostat à double  
enveloppe

Tube en alumine (anti  
convection)

Echantillon

Four



Connexion avec le  
thermostat à double  
enveloppe

Tube  
réacteur

Entrée du gaz

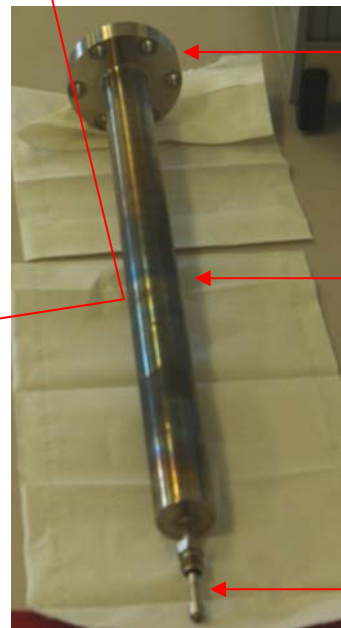


Figure II.10 : Vues générales de l'installation de suivi thermogravimétrique à haute température et haute pression.

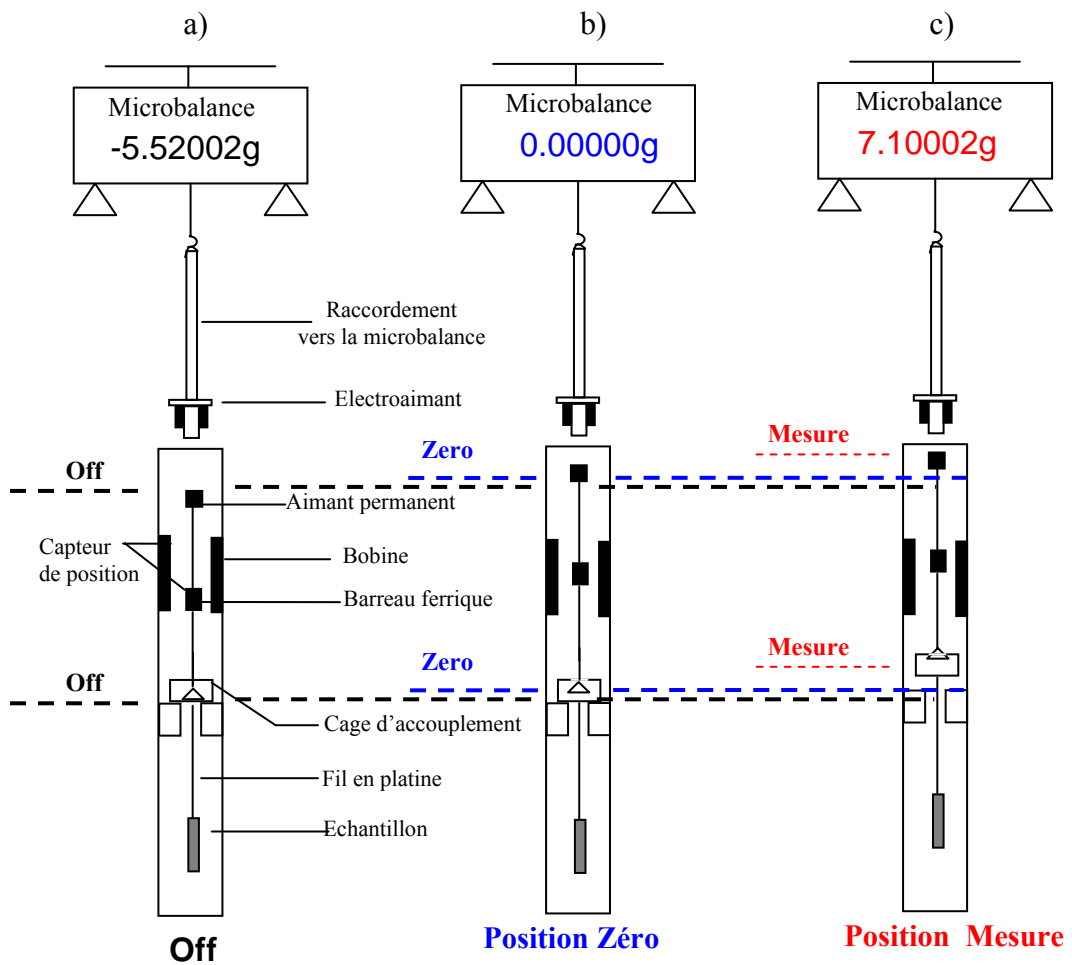


Figure II.11 : Principe de la mesure de prise de masse avec la thermobalance à suspension magnétique :

- a) Off,
- b) Position zéro,
- c) Position mesure.

## **II.2.4. Tests de qualification**

### ***II.2.4.1. Poussée d'Archimède***

« Tout corps plongé dans un fluide subit une poussée égale au poids du volume de fluide déplacé ». La force verticale appliquée par le fluide dépend, par conséquent, de la densité du fluide autour de l'échantillon suspendu. La densité de la vapeur d'eau variant considérablement avec la pression, toute modification de ce paramètre se traduit par une perte de masse apparente liée à l'accroissement de la poussée d'Archimède. L'expérimentation présentée en figure II.12 a consisté à réaliser des paliers croissants de pression de vapeur d'eau. Chaque augmentation de pression se traduit, comme l'illustre le graphe de la figure II.12, par une chute drastique de la masse de l'échantillon.

Ces écarts de prise de masse doivent théoriquement correspondre à la différence de poids du volume déplacé de la vapeur d'eau suite à la variation de pression.

Cette perte de masse apparente est donnée par la relation (E.II.1) :

$$\Delta m = V\rho_0 - V\rho \quad (\text{E.II.1})$$

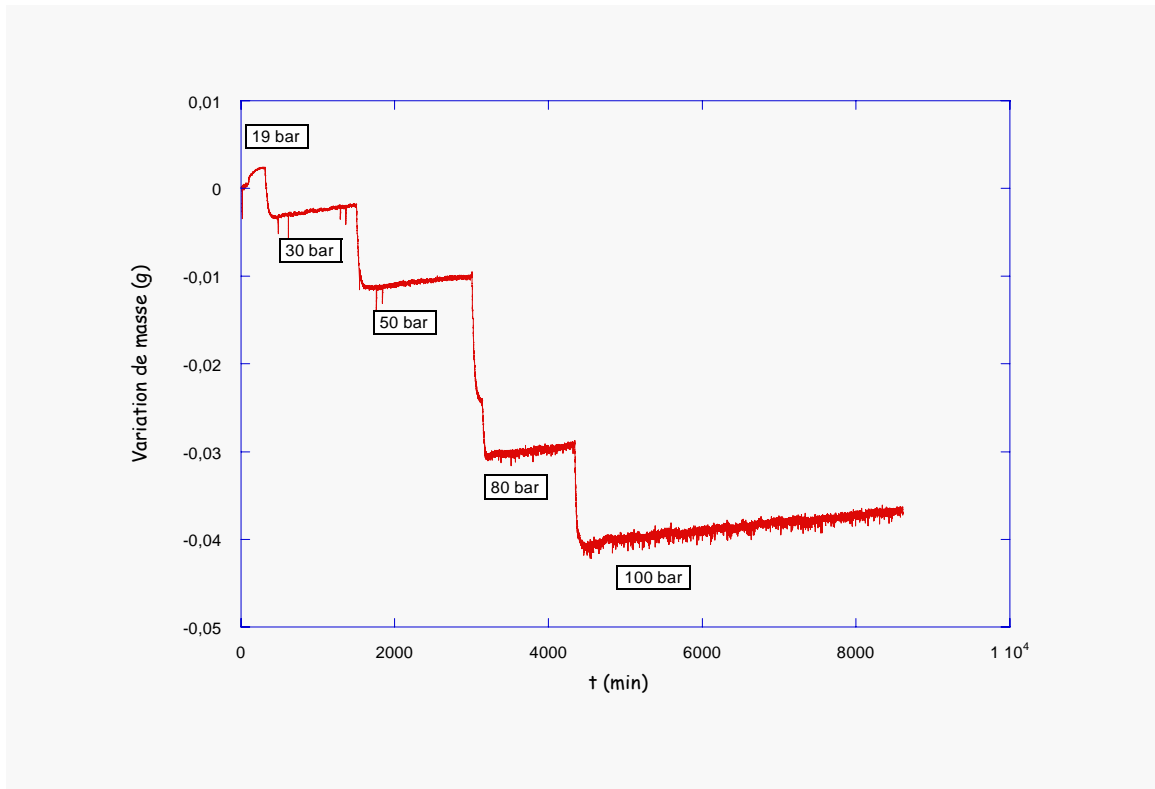
Avec :

- $\Delta m$  : Variation de masse (g)
- $V$  : Volume de l'échantillon (cm<sup>3</sup>)
- $\rho_0$  : Masse volumique à T<sub>0</sub> et P<sub>0</sub> (g/cm<sup>3</sup>)
- $\rho$  : Masse volumique à T et P (g/cm<sup>3</sup>)

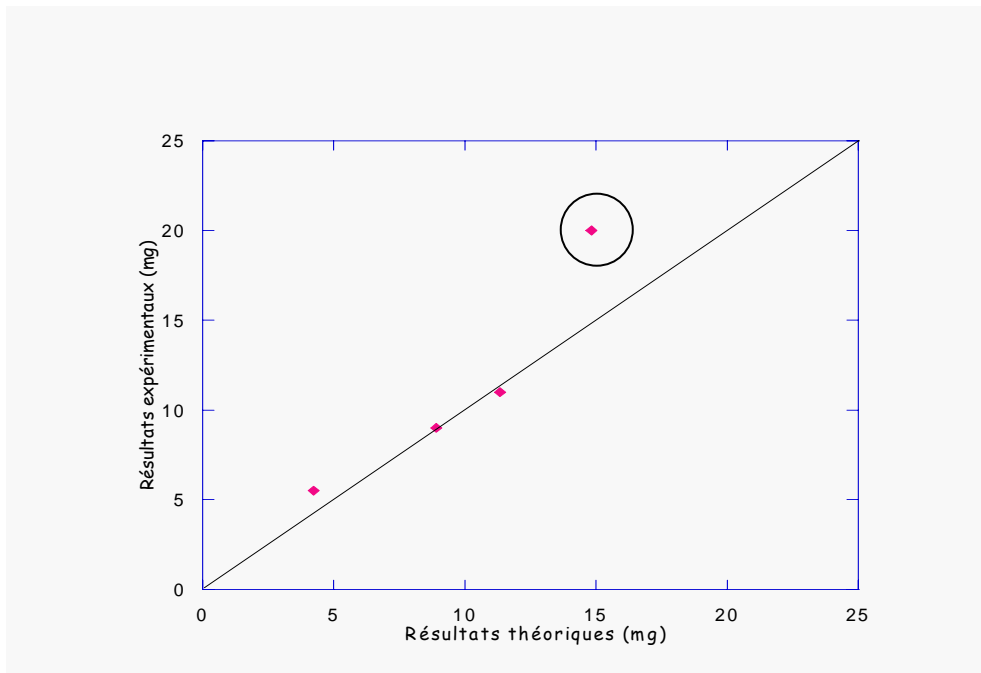
Le tableau II.5 regroupe les résultats expérimentaux et ceux donnés par le calcul théorique.

Variation de Pression (bar)	Evaluation théorique de la perte de masse liée à la poussée d'Archimède (mg)	Variation de masse expérimentale (mg)
19-30	4,2	5,5
30-50	8,9	9
50-80	14,8	20
80-100	11,3	11

**Tableau II.5** : Comparaison de la variation de masse déterminée à partir de la poussée d'Archimède avec celle déduite des courbes expérimentales.



**Figure II.12** : Evolution de la prise de masse pour différents décrochements en pression à 415°C.



**Figure II.13** : Comparaison de la perte de masse théorique due à la poussée d'Archimède avec celle donnée par l'expérience.

Globalement, comme indiqué sur la figure II.13, excepté le point à environ 20 mg (point entouré), les calculs théoriques sont cohérents avec les résultats expérimentaux. De même, lors d'une rampe de température à pression constante, il est nécessaire de prendre en compte la variation de poussée d'Archimède résultant de l'évolution de la masse volumique avec la température.

### II.2.4.2. Gradient thermique du four

Le four initialement livré avec la thermobalance présentait une zone isotherme de 2 cm, comme l'illustre la figure II.14. Or, étant donnée la précision de la thermobalance et la faible vitesse de la réaction, il est indispensable d'utiliser des échantillons présentant une grande surface réactive, soit quelques dizaines de centimètres carrés. Pour obtenir une température uniforme sur l'ensemble de l'échantillon, un four à trois zones avec un gradient de température optimisé a donc été installé à la place du four standard. Le gradient de température avec le nouveau four est présenté sur la figure II.15. Cette figure met en évidence une zone isotherme de l'ordre de 12 cm, cette hauteur est donc supérieure à la longueur de nos échantillons (10 cm).

Le remplacement du four est la principale modification apportée à cette installation. D'autres modifications au niveau des pièces mécaniques et de l'électronique de l'appareillage ont été réalisées. Elles ont permis, en particulier, d'assurer une bonne verticalité du capteur à suspension magnétique et de l'échantillon, même pendant la phase de montage et de serrage.

Comme le montrent les courbes présentées sur la figure II.16, la température reste constante à 415°C, ce qui rend compte de la qualité du nouveau four. Suite à la rampe en température, la densité apparente du gaz a diminué provoquant une chute de la poussée d'Archimède subie par l'échantillon et donc une augmentation de la masse mesurée. Cette variation de masse a par conséquent été soustraite de la masse mesurée pour obtenir la masse réelle.

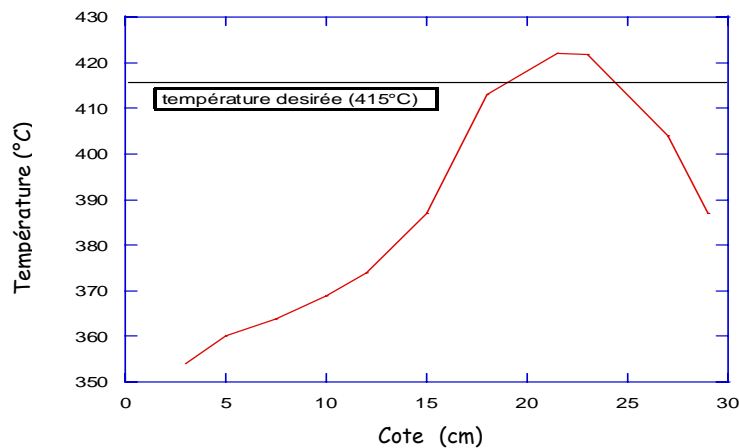


Figure II.14 : Gradient de température ancien four standard.

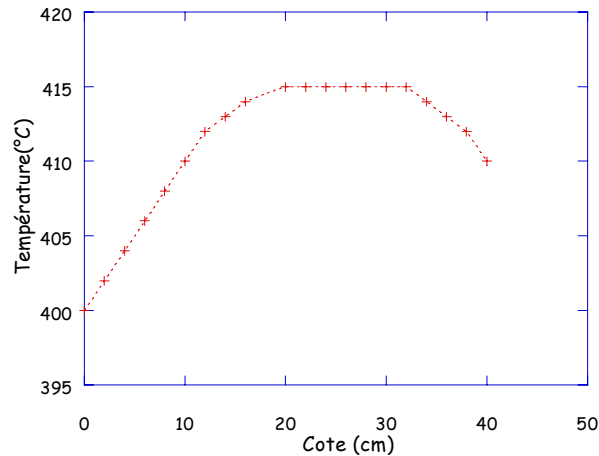


Figure II.15 : Gradient de température du nouveau four.

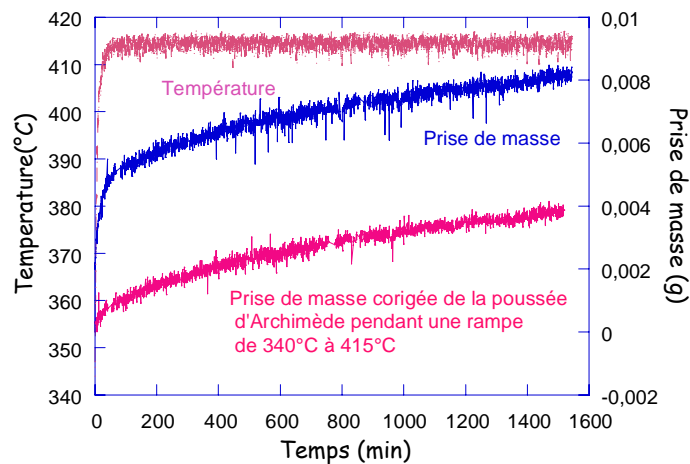


Figure II.16 : Evolution de la prise de masse du Zy-4 sous 50 bars suite à une rampe de 340°C à 415°C.

### II.2.4.3. Convection naturelle

Les problèmes de mesures liés à la convection naturelle sont fréquents dans les dispositifs de suivi thermogravimétrique, en raison des différences de masse volumique du gaz oxydant dans l'enceinte, suivant les directions verticale et/ou radiale. Aux pressions supérieures à 200 mbars, ce phénomène se manifeste par des courants gazeux, appelés boucles de convection qui perturbent les mesures thermogravimétriques [Sar-00].

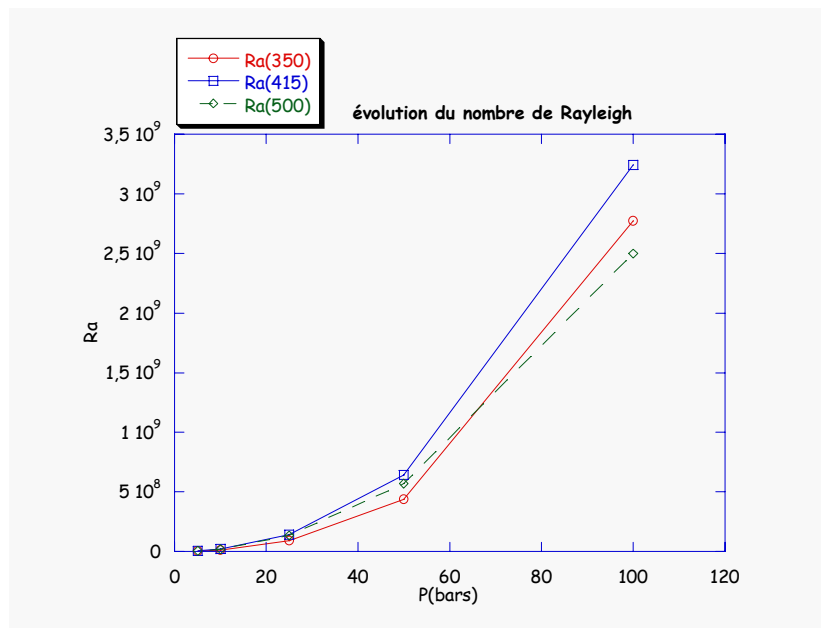
Le nombre adimensionnel de Rayleigh permet d'évaluer cette convection naturelle, il est défini par :

$$Ra = \frac{g \beta C_p \rho^2 b^3 \Delta T}{\eta K} \quad (\text{E.II.2})$$

avec

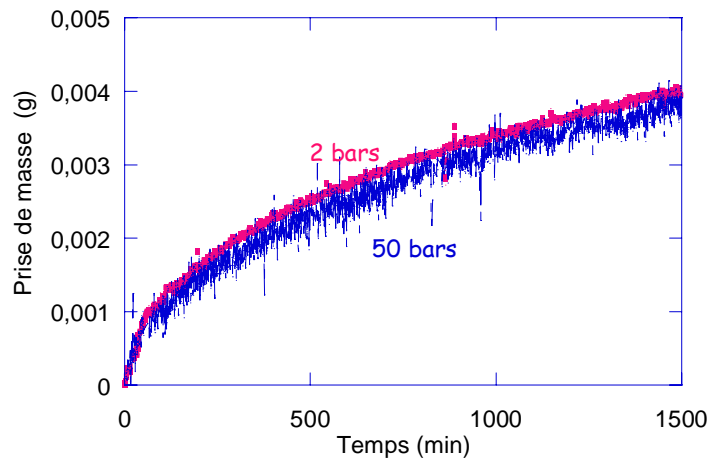
- $g$  : accélération de la pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ ),
- $\beta$  : coefficient de dilatation thermique ( $\text{K}^{-1}$ ),
- $C_p$  : capacité calorifique à pression constante ( $\text{J.K}^{-1}$ ),
- $\rho$  : masse volumique du gaz ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),
- $b$  : longueur de la zone non isotherme (m),
- $\Delta T$  : différence de température considérée (K),
- $\eta$  : viscosité dynamique du gaz ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),
- $K$  : conductibilité thermique du gaz ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

D'après la littérature [Sar-00], la valeur seuil du nombre de Rayleigh, au-delà de laquelle la convection doit être prise en compte, est de l'ordre de 40000. Un calcul du nombre de Rayleigh a donc été effectué pour trois températures différentes au niveau de l'échantillon : 350°C, 415°C et 500°C, et une différence de température fixée à 100°C par rapport au capteur à suspension magnétique. Les courbes présentées sur la figure II.17 montrent l'évolution de ce nombre de Rayleigh en fonction de la pression. Le nombre de Rayleigh évolue d'une manière « quasi-exponentielle » avec cette variable intensive. A faible pression, la convection n'est pas trop forte et la valeur du Ra est de l'ordre de  $10^6$ , elle est néanmoins supérieure à 40000. Quand la pression atteint 50 bars, la convection devient très importante (Ra de l'ordre de  $10^8$ ), et les courants de convection dans le tube perturbent fortement le signal (figure II.18). Afin de pallier au phénomène de convection naturelle, il importe de limiter les courants de convection circulant à l'intérieur du tube réacteur, en créant des obstacles et en protégeant au mieux l'échantillon. A cette fin, une cage anti-convection a été dimensionnée afin de réduire ces boucles perturbatrices. Les photos de la figure II.19 montrent les éléments du système anti-convection.



**Figure II.17** : Evolution du nombre de Rayleigh en fonction de la pression à 350°C, 415°C et 500°C.





**Figure II.18** : Impact de la convection sur les courbes cinétiques :  
Variation de l'amplitude du signal de prise de masse pour deux pressions (2 bars et 50 bars).



cage anti convection



tube en alumine



cage fixée au tube

**Figure II.19** : Composantes du système anti-convection.

#### **II.2.4.4. Stabilité de la température**

Nous avons également vérifié la stabilité thermique au niveau de l'échantillon au cours du temps. La température a été suivie pendant 10 jours sous 2 bars de vapeur d'eau grâce à un thermocouple qui se situe en-dessous de l'échantillon. Le résultat de cet essai est présenté sur la figure II.20. Pendant la période isotherme, les fluctuations de température résultant des flux convectifs dans le tube-réacteur ne dépassent pas  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . La stabilité thermique est donc relativement satisfaisante.

#### **II.2.5. Validation des mesures de prise de masse et reproductibilité**

Après avoir amélioré l'installation, la validation de nos mesures a été réalisée en vérifiant l'adéquation entre les mesures issues du signal de la thermobalance avec la prise de masse réelle mesurée avec une balance ordinaire.

##### **II.2.5.1. Cohérence et précision des mesures réalisées avec la thermobalance**

Pour ce faire, trois expériences d'oxydation à  $415^{\circ}\text{C}$  et à différentes pressions (2 bars, 10 bars suivi d'un décrochement à 15 bars et 50 bars) ont été réalisées sur l'alliage Zy-4. Les gains de masse obtenus in-situ en thermobalance ont ensuite été comparés à ceux obtenus ex-situ par une balance ordinaire (Sartorius) fonctionnant à température ambiante ayant une

précision de  $10^{-5}$ g. Le tableau II.6 montre les valeurs du gain de masse obtenues avec les deux techniques.

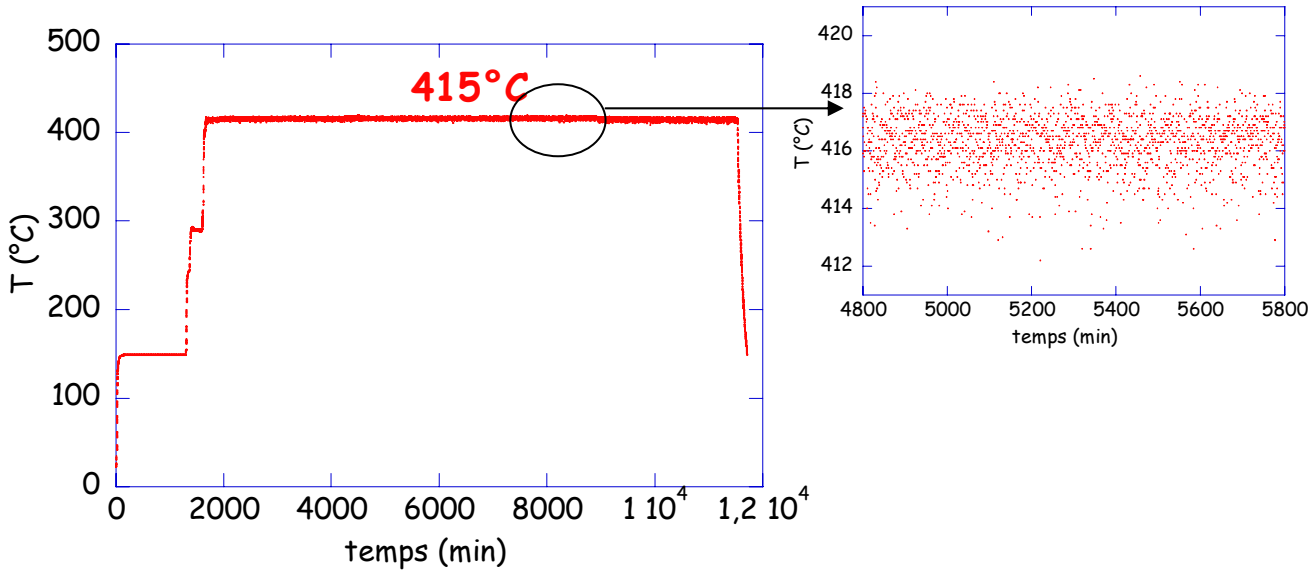
P(bars)	Mesures issues de la balance ordinaire (g)			Mesures issues de la thermobalance (g)			différence (g)
	m(i)	m(f)	m(f)-m(i)	m(i)	m(f)	m(f)-m(i)	
2	8,10108	8,11145	0,01037	10,21394	10,22435	0,01041	4E-05
10b -15b	8,13409	8,14889	0,01480	10,23718	10,25195	0,01477	3E-05
50	7,87105	7,88219	0,01114	9,95040	9,96155	0,01115	1E-05

**Tableau II.6 :** Gains de masse (en g) obtenus avec balance à température ambiante et par thermobalance pour différentes pressions (m(i) : masse initiale ; m(f) : masse finale ;  $\Delta m$  : écart entre les gains de masse par les deux balances).

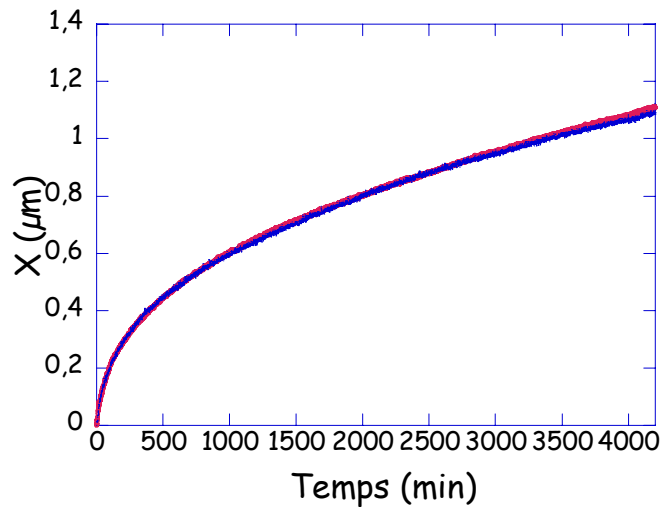
*Remarque :*

*Soulignons que la différence de 2 g entre la masse en balance ordinaire et celle en thermobalance vient du fait que la masse mesurée par la microbalance de la thermobalance prend en compte la masse de l'échantillon mais également celles du crochet et de la cage d'accouplement.*

La prise de masse mesurée en thermobalance est donc équivalente à celle mesurée avec une balance ordinaire. En effet, l'écart maximal observé est de  $4.10^{-5}$ g. Par conséquent, le signal fourni par notre dispositif expérimental est qualifié jusqu'à une pression de 50 bars.



**Figure II.20 :** Evolution de la température de l'échantillon lors d'un essai à 2 bars.



**Figure II.21** : Reproductibilité des expériences d'oxydation en thermobalance, réalisées avec l'alliage Zr-1%Nb (415°C et 2 bars).

### II.2.5.2. Reproductibilité des essais

Enfin, nous avons vérifié la reproductibilité des expériences réalisées en thermobalance. La figure II.21 présente l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps pour deux expérimentations effectuées sur l'alliage Zr-1%Nb dans les mêmes conditions (415°C et 2 bars).

L'épaisseur d'oxyde est déduite de la prise de masse par la formule (E.II.3) :

$$X = \frac{1}{2 S_0} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \frac{\Delta m}{M_{O_2}} \quad (E.II.3)$$

où X est l'épaisseur de la couche (cm),  $\Delta m$  la prise de masse (g),  $\rho_{ZrO_2}$  la masse volumique de la zircone (5.6 g.cm<sup>-3</sup> pour la phase monoclinique),  $M_{O_2}$  et  $M_{ZrO_2}$  respectivement les masses molaires de l'oxygène et de la zircone (g.mol<sup>-1</sup>) et  $S_0$  la surface d'une face de l'échantillon (cm<sup>2</sup>). Cette formule est obtenue en considérant que tout l'oxygène absorbé par le matériau est utilisé pour la croissance de la couche. Typiquement, une prise de masse par unité de surface de 15 mg.dm<sup>-2</sup> représente 1 μm d'oxyde formé.

Les deux courbes cinétiques effectuées dans les mêmes conditions expérimentales se superposent parfaitement : la reproductibilité des essais est donc validée.

L'un des objectifs de ce travail était de comprendre et d'expliquer les différences de comportement à l'oxydation du matériau pur et des alliages de zirconium entre la basse pression et la haute pression de vapeur d'eau. Dans ce cadre, nous souhaitons balayer un domaine de pression de vapeur d'eau très large allant de quelques dizaines de millibars à une centaine de bars. Même si les spécifications du constructeur de la thermobalance nous permettaient théoriquement d'atteindre 100 bars avec cette instrumentation, en pratique, et compte tenu des forts courants de convection mis en évidence à haute pression, le domaine

optimal d'utilisation de cette expérimentation se situe entre 100 mbars et 10 bars. Afin de connaître le comportement cinétique à 100 bars, nous avons réalisé à cette pression des essais classiques de suivi de la prise de masse en autoclave. Pour raccorder le domaine de pression d'étude en thermobalance avec celui des essais en autoclave, nos alliages ont également été oxydés à 10 bars en autoclave.

# Chapitre III

*Cinétiques d'oxydation*

D'un point de vue chronologique [Sou-06], la mise en œuvre d'une démarche rigoureuse en cinétique hétérogène consiste à vérifier, dans un premier temps, l'hypothèse de pseudo-stationnarité et celle de l'étape limitante par le test du « $\Phi E$ ». Pour valider les mécanismes envisagés et déterminer l'étape limitante en question, l'influence de la pression sur la vitesse doit ensuite être quantifiée par la réalisation d'isobares et/ou de décrochements en pression. Dans un deuxième temps, l'effet de la concentration en éléments d'addition peut également être étudié pour confirmer in fine ce choix de l'étape limitante. Les difficultés expérimentales pour la réalisation du test de pseudo-stationnarité in-situ dans nos conditions opératoires nous ont conduits à suivre une démarche chronologiquement différente.

Au cours de ce chapitre, la première partie sera consacrée à un rappel sur la cinétique hétérogène et les tests expérimentaux de validation des hypothèses. Nous allons dissocier, par la suite, d'une part les résultats obtenus pour chaque famille d'alliage, mais également, distinguer ceux acquis en autoclave de ceux obtenus en thermobalance. L'influence de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse a été étudiée en thermobalance (0,01 à 50 bars) et en autoclave 4L pour les oxydations entre 10 et 100 bars (annexe 3). Afin de comparer le comportement cinétique des alliages en vapeur d'eau à celui obtenu en conditions REP (eau liquide pressurisée sous 187 bars à 360°C, avec 10 ppm de Li et 650 ppm de B), des essais de corrosion dans cette chimie ont par ailleurs été réalisées, dans un autoclave de 0,5 L dont la description est reportée à l'annexe 3. Le rôle des éléments d'addition a été étudié grâce au suivi de l'oxydation des différents alliages dans l'autoclave 4L. A la fin de ce chapitre, la caractérisation et la mesure des épaisseurs de couches d'oxyde par MEB et MEB-FEG (Field Emission Gun) est présentée et la pseudo-stationnarité est vérifiée en comparant l'épaisseur déduite du gain de masse avec celle mesurée par les clichés MEB. L'évolution des défauts microstructuraux (fissures) avec le temps d'oxydation est par ailleurs analysée en étudiant les couches d'oxyde formées après 12 heures et celles après 63 jours d'oxydation.

### III.1. Rappel sur les réactions gaz-solide

Une transformation hétérogène s'écrit d'une manière générale suivant (1) :



Deux processus sont à considérer : la germination de la nouvelle phase (B), et la croissance des germes au dépens de la phase initiale (A). Si la réaction (1) est une réaction d'oxydation d'un alliage, la phase de germination est instantanée car une couche d'oxyde natif ( $\approx 10$  nm) recouvre généralement la surface de l'alliage. Seule la phase de croissance intervient donc dans le contrôle de la vitesse d'oxydation.

La réaction (1) est le résultat des étapes d'adsorption, de diffusion et d'interfaces (interne et externe). L'étape d'adsorption correspond à l'interaction entre le solide et les molécules de gaz environnantes. La nature de cette interaction peut être d'ordre physique (physisorption) ou d'ordre chimique (chimisorption). Seule la chimisorption est prise en compte dans notre cas, car elle est prédominante à haute température. La réaction d'interface permet d'échanger les constituants d'une phase à l'autre et le transport des espèces intermédiaires se fait par diffusion entre les interfaces.

La succession de ces étapes supposées élémentaires constitue le mécanisme réactionnel. Le bilan de matière aux interfaces des espèces intermédiaires aboutit dans le cas général à un système d'équations différentielles, insoluble analytiquement et numériquement en raison du fait que les constantes cinétiques sont inaccessibles à l'expérience. Afin de contourner ces difficultés, deux hypothèses simplificatrices peuvent être envisagées : la pseudo-stationnarité et l'hypothèse de l'étape limitante. Si la deuxième est vérifiée alors la première l'est aussi.

### III.1.1. La pseudo-stationnarité

Un mécanisme réactionnel est caractérisé par les espèces intermédiaires formées (espèces chimiques, défauts ponctuels,...) et par les dimensions des zones réactionnelles où ont lieu les étapes élémentaires. Par définition [Sou-06], un système est pseudo-stationnaire s'il n'y a pas d'accumulation d'espèces intermédiaires, ce qui se traduit par l'équation (E.III.1) :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} \approx 0 \quad \forall i \quad (\text{E.III.1})$$

et implique la relation (E.III.2) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{C_i}{V} \frac{d \ln V}{dt} \approx 0 \quad \forall i \quad (\text{E.III.2})$$

où  $n_i$  est le nombre de moles de l'espèce  $i$ ,  $C_i$  la concentration de l'espèce  $i$  et  $V$  le volume de la zone réactionnelle.

La condition (E.III.2) induit la proportionnalité des vitesses surfaciques des étapes intervenant au cours du mécanisme (adsorption, diffusion et réactions d'interface).

### III.1.2. Hypothèse de l'étape limitante et forme de la vitesse

Pour un mécanisme réactionnel hétérogène pseudo-stationnaire, s'il existe une étape beaucoup plus lente que les autres, cette étape va contrôler la vitesse globale de la réaction. On parle alors d'étape limitante et de régime pur ou cas pur. Pour un régime mixte, deux étapes au moins présentent des vitesses plus faibles et du même ordre de grandeur. Ces deux étapes vont alors limiter la vitesse de la réaction.

Par ailleurs, si le système réactionnel est pseudo-stationnaire et admet une étape limitante, ou deux étapes limitantes, dont les dimensions des zones réactionnelles sont identiques, la vitesse s'écrit alors sous la forme d'un produit de fonctions à variables séparées :

$$V = B_0 \times \phi(T, P_i) \times E(t) \quad (\text{E.III.3})$$

avec

$B_0$  : Constante (g),

$\phi$  : Réactivité surfacique de croissance ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$E$  : Fonction d'espace ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Cette description de la vitesse permet de dissocier deux contributions. La première est celle physico-chimique, caractérisée par la réactivité surfacique de croissance  $\phi$ , qui ne dépend que des variables intensives comme la température (T), les pressions partielles ( $P_i$ ), la concentration en éléments d'addition... La fonction d'espace  $E$  décrit l'évolution des dimensions de la zone réactionnelle où a lieu la ou les étapes limitantes. Nous verrons par la suite comment vérifier expérimentalement la pseudo-stationnarité et l'hypothèse de l'étape limitante.

## III.2. Différents tests en cinétique hétérogène

La validation de ces hypothèses simplificatrices, telle que la pseudo-stationnarité et l'étape limitante nécessite la réalisation de tests expérimentaux spécifiques.

### III.2.1. Test de pseudo-stationnarité [Sou-97]

Pour la pseudo-stationnarité, il suffit de démontrer que la vitesse d'une étape réactionnelle mesurée par une technique expérimentale adéquate est proportionnelle à la vitesse d'une autre étape mesurée par une autre technique. Typiquement, à basse pression, à l'aide d'un dispositif ATG/DSC couplé, on mesure simultanément la vitesse d'adsorption par thermogravimétrie et le flux de chaleur par calorimétrie [Sur-98, Tup-02].

Si le processus réactionnel est pseudo-stationnaire, ces deux grandeurs doivent être proportionnelles (E.III.4) :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d\Delta m}{dt} \times A \quad (\text{E.III.4})$$

Où  $A$  est une constante de proportionnalité.

Le couplage de ces deux techniques (thermogravimétrie/calorimétrie) permet de valider expérimentalement le test de pseudo-stationnarité. Néanmoins, l'existence d'une proportionnalité entre les vitesses mesurées par ces deux techniques reste une condition nécessaire mais non suffisante pour la validation définitive de cette hypothèse. Dans tous les cas, si cette proportionnalité n'est pas observée, le système n'est pas pseudo-stationnaire.

En l'état, nous ne disposons pas de techniques couplées de mesures in-situ de la vitesse dans nos conditions d'expérimentation. En se basant sur l'absence d'accumulation d'espèces intermédiaires dans le système réactionnel, la validation de l'hypothèse de pseudo-stationnarité est réalisée en comparant deux mesures ex-situ, la prise de masse après oxydation en autoclave et l'épaisseur d'oxyde déterminée à partir des clichés MEB. En effet, la prise de masse et l'épaisseur de zirconium lors de la croissance d'oxyde sur une plaquette sont reliées, s'il n'y a pas d'accumulation d'oxygène dans le métal, par l'équation (E.II.3).

En résumé, si l'épaisseur de zirconium déduite de la prise de masse est égale à celle mesurée avec les clichés MEB, le système est pseudo-stationnaire. La démonstration mathématique est décrite dans l'annexe 1.

Cette vérification ex-situ est néanmoins moins fiable que l'acquisition simultanée des vitesses, en raison, entre autres, de l'incertitude sur les épaisseurs déduites des clichés MEB.

La deuxième hypothèse simplificatrice est celle de l'étape limitante, qui conduit à une expression de la vitesse sous la forme  $\frac{dX}{dt} = B_0 \phi E$ . Quel test adapté faut-il réaliser pour valider expérimentalement cette hypothèse ?



### III.2.2. Test du $\phi E$

Le test de validation de l'étape limitante est appelé test du  $\phi E$  [Sou-97]. Il consiste à vérifier si la vitesse s'écrit sous la forme (E.III.3) en modifiant subitement en cours d'expérimentation une des variables intensives à différents avancements. Si les rapports des vitesses avant et après décrochement sont constants quel que soit l'avancement, le test du  $\phi E$  est alors vérifié.

Prenons l'exemple du suivi in-situ de la vitesse d'oxydation par thermogravimétrie et des décrochements en température. La figure III.1 présente le principe du test du  $\phi E$ .

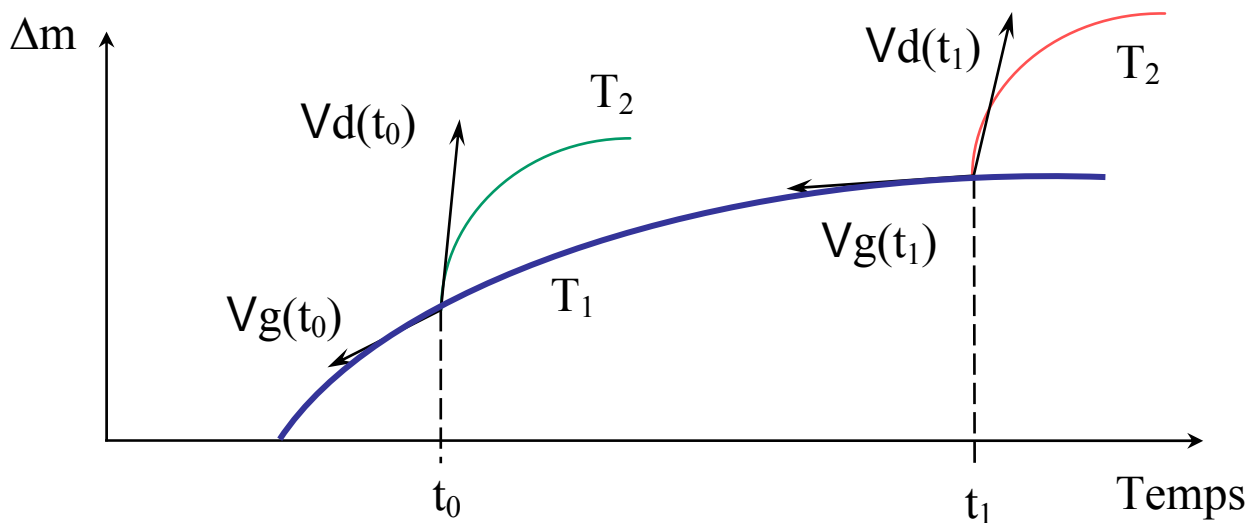


Figure III.1: Principe du test du  $\phi E$  avec des décrochements en température.

Si la vitesse s'écrit sous la forme d'un produit de fonctions à variables séparées et si le temps du décrochement de la température  $T_1$  à la température  $T_2$  est suffisamment court pour que la fonction d'espace ne varie pas pendant ce laps de temps, alors, le rapport des vitesses avant et après décrochement est égal au rapport des réactivités surfaciques de croissance, puisque la fonction d'espace se simplifie lorsque l'on forme le rapport des vitesses, comme le montrent les équations (E.III.6) :

$$\frac{V_d(t_1)}{V_g(t_1)} = \frac{\phi(T_2, P_2) \times E(t, m)}{\phi(T_1, P_1) \times E(t, m)} = \frac{\phi(T_2, P_2)}{\phi(T_1, P_1)} = \frac{V_d(t_2)}{V_g(t_2)} \quad (\text{E.III.5})$$

Si le système réactionnel est pseudo-stationnaire et si le test du  $\phi E$  est vérifié, l'hypothèse de l'étape limitante est alors validée et la réactivité de croissance est indépendante du temps. Le test du  $\phi E$  est également vérifié dans le cas d'un régime mixte, pseudo-stationnaire, lorsque les deux étapes se déroulent dans la même zone réactionnelle.

### III.2.3. Test d'affinité

Ce test consiste à réaliser deux expériences dans des conditions opératoires différentes (deux températures ou deux pressions différentes...) et à vérifier si les courbes de vitesses ont une relation d'affinité orthogonale (dans la direction de l'axe des ordonnées), quel que soit l'avancement. Si les deux courbes se superposent, comme le schématise la figure III.2, on en

déduit que la fonction d'espace est indépendante de la variable intensive étudiée et plus généralement qu'elle ne dépend que de l'avancement.

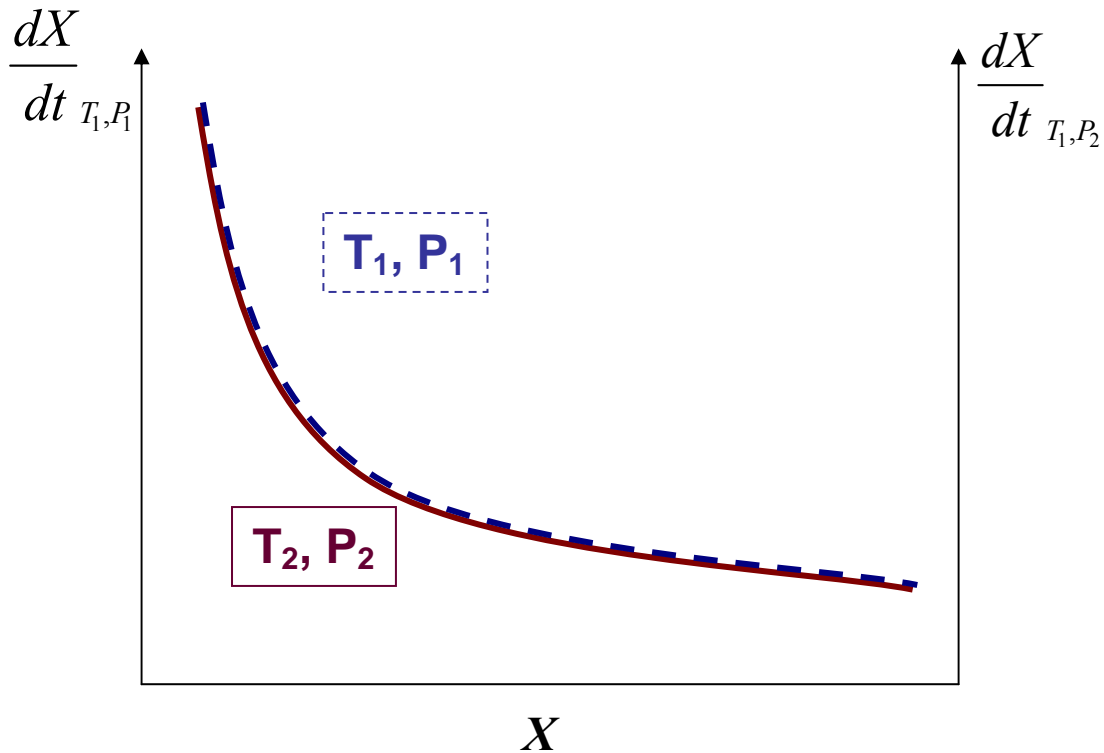


Figure III.2 : Schématisation du test d'affinité en pression.

### III.3. Alliages type Zircaloy

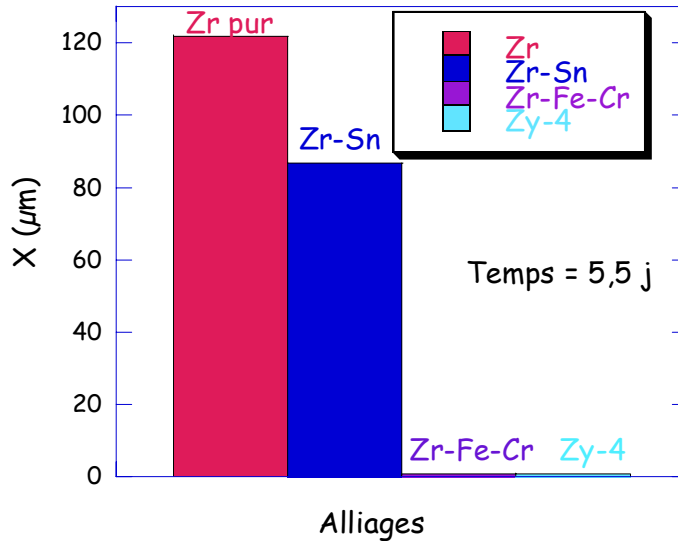
Dans tout ce qui suit, les variations de masse expérimentales sont systématiquement transformées en variations d'épaisseur de couche d'oxyde selon l'équation (E.II.3), ce qui suppose que la pseudo-stationnarité est vérifiée, la prise d'hydrogène est négligeable et l'oxyde est dense et homogène.

#### III.3.1. Oxydation en autoclave à 415°C sous 100 bars de vapeur d'eau

Pour accéder au comportement à l'oxydation à 415°C et 100 bars, la seule technique envisageable est le suivi par prise de masse en discontinu en autoclave. Il n'existe, en l'état, aucun moyen technique de suivi in-situ de la corrosion dans ces conditions. Outre l'aspect discontinu, l'inconvénient de cette technique est le cyclage thermique lié aux arrêts réguliers pour mesurer les prises de masses ex-situ. La figure III.3 présente l'historique des épaisseurs déduites de la prise de masse des alliages type Zircaloy après 5,5 jours d'oxydation à 415°C et 100 bars.

Après 5 jours et 12 heures d'oxydation, le zirconium pur et le binaire Zr-1,15%Sn présentent un comportement catastrophique : les épaisseurs sont de l'ordre de la centaine de microns. La zircone formée sur Zr pur est blanche et très friable, celle formée sur Zr-1,15%Sn est grise avec des zones écaillées mais n'est pas pulvérulente, comme le montrent les photos de la figure III.4. En revanche, les alliages Zr-0,2%Fe-0,1%Cr et Zircaloy-4 (Zr-1,15%Sn-0,2%Fe-

0,1%Cr) possédant tous deux des précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  ont une bonne résistance à la corrosion dans ces conditions. La couche de zirconium formée sur ces deux alliages ne dépasse pas  $1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur, elle est de couleur noire, protectrice et adhérente au métal. Les précipités intermétalliques jouent donc un rôle déterminant sur la résistance à la corrosion dans ces conditions, ce qui est cohérent avec la littérature.



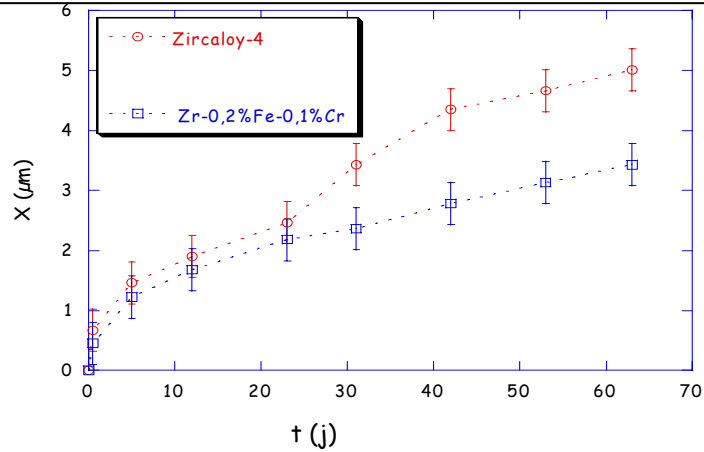
**Figure III.3** : Histogramme des épaisseurs d'oxyde formées après 5,5 jours d'oxydation à  $415^\circ\text{C}$  et 100 bars de vapeur d'eau pour les alliages type Zircaloy.



**Figure III.4** : Photos de différents alliages oxydés pendant 5 jours et 12 h en autoclave à  $415^\circ\text{C}$  et sous 100 bars de vapeur d'eau :

a) Zr pur, b) Zr-1,15%Sn, c) Zircaloy-4 et Zr-0,2%Fe-0,1%Cr

Comme l'illustre la figure III.5, qui représente les évolutions des épaisseurs d'oxyde en fonction du temps pour les alliages Zircaloy-4 et Zr-0,2%Fe-0,1%Cr, l'étain en présence de précipités ne semble pas intervenir significativement sur la vitesse d'oxydation en pré-transition. Le Zircaloy-4 présente une transition cinétique après 23 jours d'oxydation pour une épaisseur de  $2,4 \mu\text{m}$ . En revanche, aucune transition marquée n'est observée sur Zr-0,2%Fe-0,1%Cr. Comme généralement observé et indiqué dans la littérature [Bar-95], l'étain joue par conséquent un rôle majeur sur le déclenchement et l'accélération cinétique de la transition.

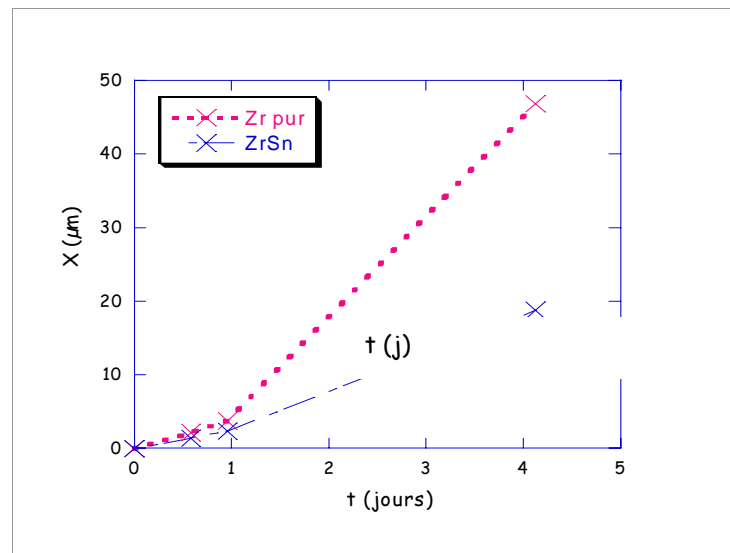


**Figure III.5 :** Variations de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps pour les alliages Zircaloy-4 et Zr-0,2%Fe-0,1%Cr (oxydation à 100 bars de vapeur d'eau et 415°C).

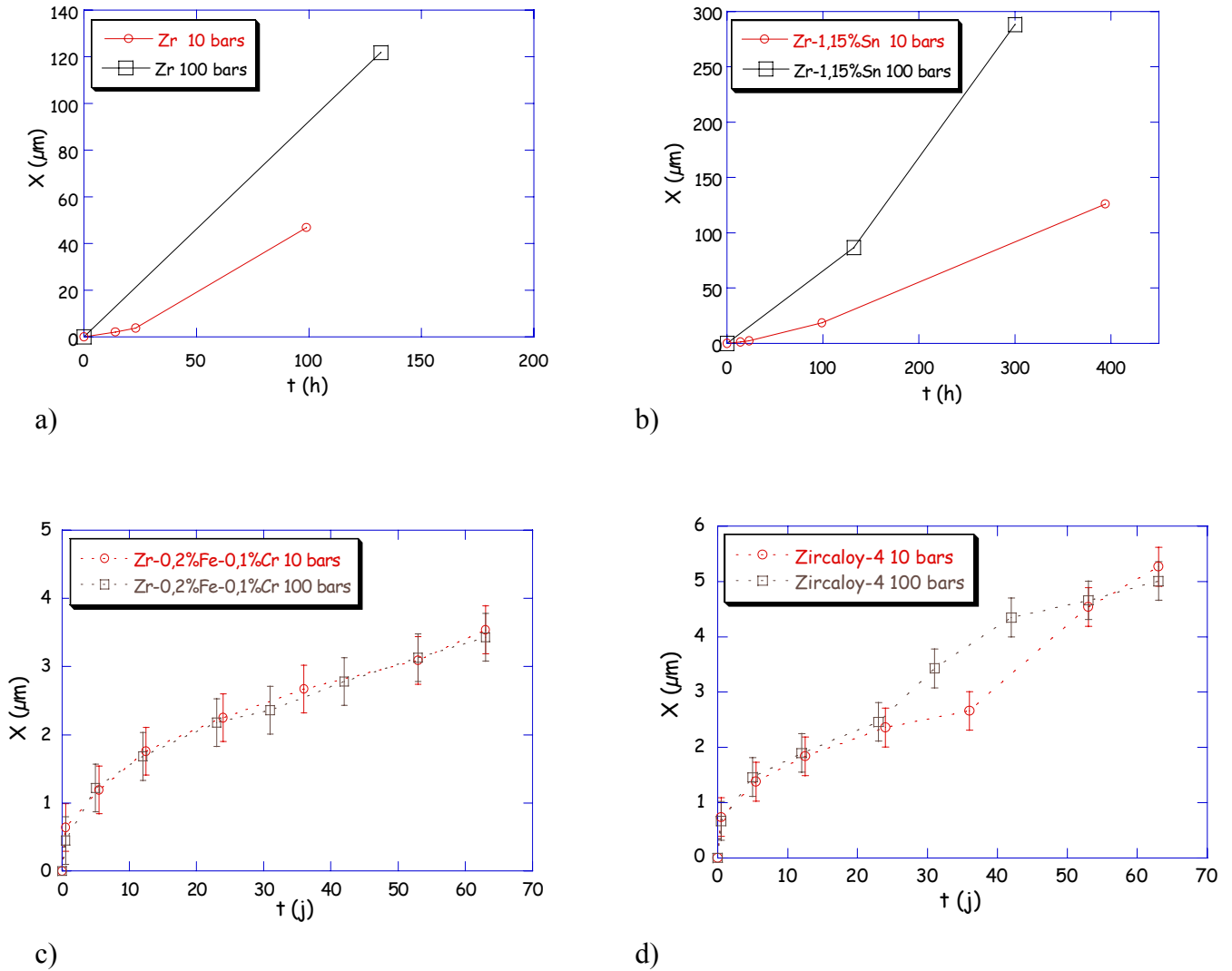
Afin de compléter les résultats obtenus et d'étudier l'effet de la pression de vapeur d'eau, des essais en autoclave ont été réalisés à la même température sous 10 bars de pression de vapeur d'eau.

### III.3.2. Oxydation en autoclave à 415°C sous 10 bars de vapeur d'eau

La figure III.6 montre l'évolution de l'épaisseur d'oxyde formé sur Zr pur et Zr-Sn à 415°C et 10 bars de vapeur d'eau. De même qu'à 100 bars, l'étain en l'absence de précipités diminue la vitesse d'oxydation par rapport au zirconium pur. Mais sa présence n'élimine pas pour autant la forte accélération cinétique observée après un jour d'oxydation. La corrosion catastrophique (breakaway) du binaire Zr-1,15% Sn est en effet toujours observée à cette pression.



**Figure III.6 :** Evolution des épaisseurs d'oxyde formées sur le zirconium pur et le binaire Zr-1,15%Sn à 10 bars de vapeur d'eau et 415°C.



**Figure III.7 :** Influence de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation à 415°C des alliages de zirconium :

a) Zr pur, b) Zr-1,15%Sn, c) Zr-0,2% Fe-0,1%Cr, d) Zircaloy-4.

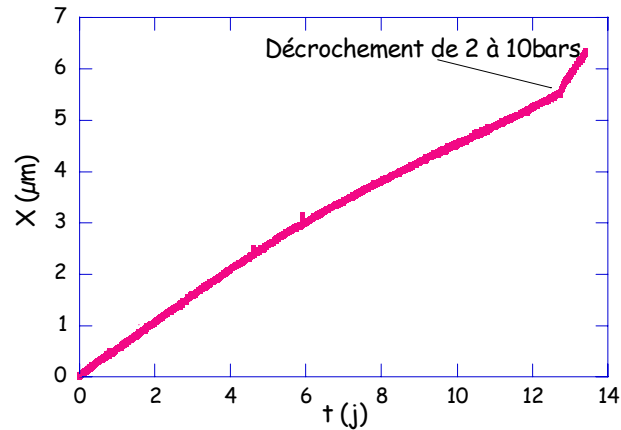
La figure III.7 compare les profils cinétiques à 10 bars et 100 bars pour les alliages type Zircaloy. La vitesse d'oxydation du Zr pur et du binaire Zr-1,15%Sn croît nettement avec la pression de vapeur d'eau. En revanche, pour le Zircaloy-4 et l'alliage Zr-0,2%Fe-0,1%Cr, la pression de vapeur d'eau n'a pas d'effet sur la vitesse en pré-transition. Notons que pour Zircaloy-4 (figure III.7c), un léger retard sur le temps à la transition est observé à 10 bars par rapport au temps de déclenchement de la transition cinétique à 100 bars, cette conclusion reste à confirmer avec des expériences complémentaires. M. Tupin [Tup-02] a montré qu'à basse pression (67 mbars) les vitesses d'oxydation du zirconium pur et du Zircaloy-4 sont sensiblement les mêmes avant la transition cinétique. Ces résultats montrent, au contraire, qu'à haute pression de vapeur d'eau, la réactivité du zirconium pur est très différente de celle du Zircaloy-4. Pour approfondir le comportement cinétique à haute pression, des essais cinétiques in-situ en thermobalance ont été réalisés sur le Zr pur et l'alliage Zircaloy-4 à des pressions comprises entre 2 et 50 bars.

### III.3.3. Essais en thermobalance HTHP

#### III.3.3.1. Allure des courbes cinétiques et effet de la pression

##### ➤ Zirconium pur

Cet essai d'oxydation du zirconium pur a été réalisé à 415°C et 2 bars de pression de vapeur d'eau. Après 12 jours et demi dans ces conditions, un décrochement en pression de 2 à 10 bars a permis d'évaluer l'effet de la pression sur la vitesse d'oxydation du zirconium pur. Les variations de l'épaisseur déduite de la prise de masse sont représentées sur la figure III.8.



**Figure III.8** : Evolution de l'épaisseur déduite de la prise de masse lors de l'oxydation du zirconium pur à 415°C et 2 bars de vapeur d'eau, suivie d'un décrochement de 2 à 10 bars.

A l'issue de cet essai, il apparaît clairement que :

- la loi d'évolution de l'épaisseur est relativement linéaire ;
- l'augmentation de la pression a un effet accélérateur sur la vitesse d'oxydation ;
- la vitesse d'oxydation n'est pas catastrophique (breakaway) à 2 bars.

Le profil quasi linéaire et l'effet accélérateur de la pression semblent montrer que l'étape limitant la vitesse d'oxydation du zirconium pur est une réaction d'interface.

Le Tableau III.1 indique les vitesses d'oxydation avant et après le décrochement en pression de 2 à 10 bars à un avancement de 5,6 µm. Les valeurs des vitesses ont été évaluées par linéarisation des courbes avant et après le décrochement et détermination de la pente des deux droites obtenues. Cette méthode sera appliquée pour le calcul de la vitesse lors des décrochements ultérieurs.

Pression (bars)	2 bars (avant)	10 bars (après)
Vitesse (µm/j)	0,4	1,1

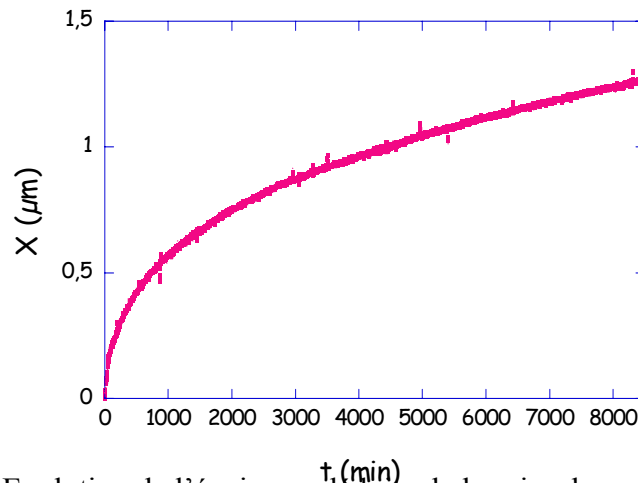
**Tableau III.1** : Vitesses d'oxydation du zirconium pur à une épaisseur de 5,6 µm, à 415°C sous 2 bars et 10 bars de vapeur d'eau.

Le rapport des vitesses après et avant décrochement de 2 à 10 bars est de l'ordre de 2,75.

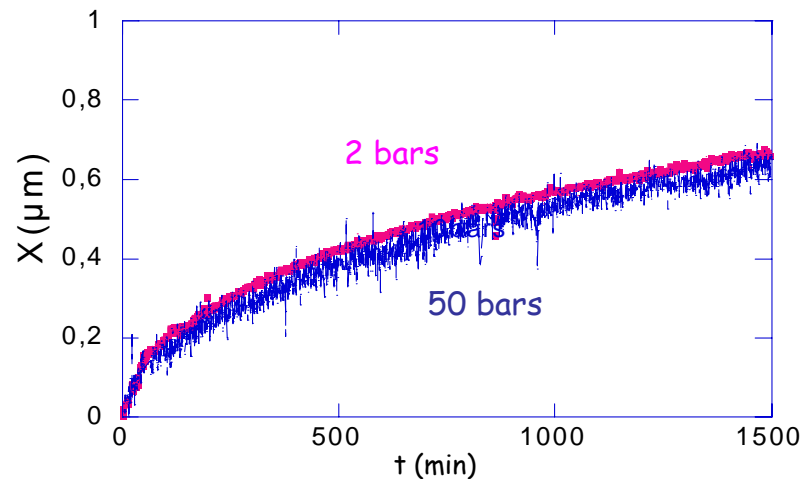
##### ➤ Zircaloy-4

De même que pour le zirconium pur, le Zircaloy-4 a été oxydé sous 2 bars de vapeur d'eau à 415°C. La figure III.9 montre l'évolution de l'épaisseur d'oxyde formée sur cet alliage dans ces conditions. Afin d'évaluer l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4, un essai à la même température que l'essai précédent mais

à une pression plus élevée, 50 bars a été réalisé. La figure III.10 montre que les courbes isobares à 2 et 50 bars sont quasiment confondues. La vitesse d'oxydation est par conséquent indépendante de la pression.



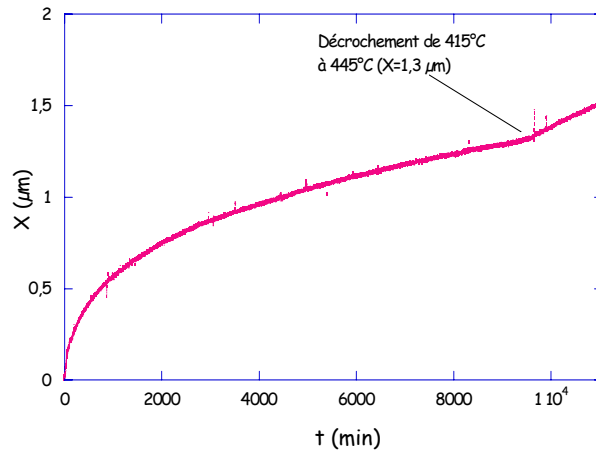
**Figure III.9** : Evolution de l'épaisseur déduite de la prise de masse lors de l'oxydation du Zircaloy-4 à 415°C sous 2 bars de vapeur d'eau.



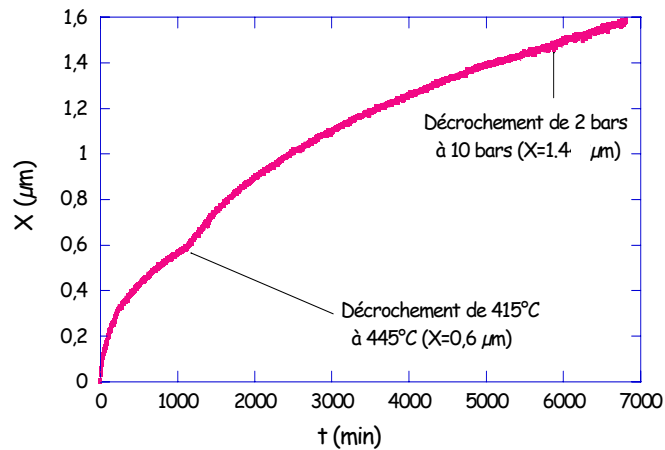
**Figure III.10** : Evolutions de l'épaisseur déduite de la prise de masse lors de l'oxydation à 415°C du Zircaloy-4 à 2 et 50 bars de vapeur d'eau.

### III.3.3.2. Test du $\phi E$

Ce test a été réalisé à 2 bars, compte tenu de la difficulté de la mise en œuvre de l'installation HT-HP, à plus haute pression pour des durées élevées. La figure III.11 décrit le décrochement en température de 415°C à 445°C réalisé à un avancement de 1,3  $\mu\text{m}$  lors de l'oxydation du Zircaloy-4. Avant le décrochement, l'allure sub-parabolique ( $X^n = At$  ;  $n=2,7$ ) de la courbe présentée sur la figure III.11 indique un contrôle cinétique par une étape diffusionnelle. Après le décrochement de 415 à 445°C, la vitesse d'oxydation augmente et le rapport des vitesses après et avant décrochement a été évalué à 2,7. Ce rapport doit être comparé au rapport obtenu lors d'un décrochement à plus faible avancement. Comme l'illustre la figure III.12, il est de l'ordre de 2,65 à un avancement de 0,6  $\mu\text{m}$ . Finalement, on en déduit que le rapport des vitesses est constant quel que soit l'avancement. En conséquence, le test du  $\phi E$  est vérifié et la vitesse s'écrit sous la forme d'un produit de fonctions à variables séparées :  $V = B_0 \cdot \phi(T, P_1, \dots) \cdot E(t)$ .



**Figure III.11** : Evolution de l'épaisseur de zircone lors de l'oxydation du Zircaloy-4 à 415°C sous 2 bars de vapeur d'eau suivie d'un décrochement de 415°C à 445°C à  $X=1,3 \mu\text{m}$



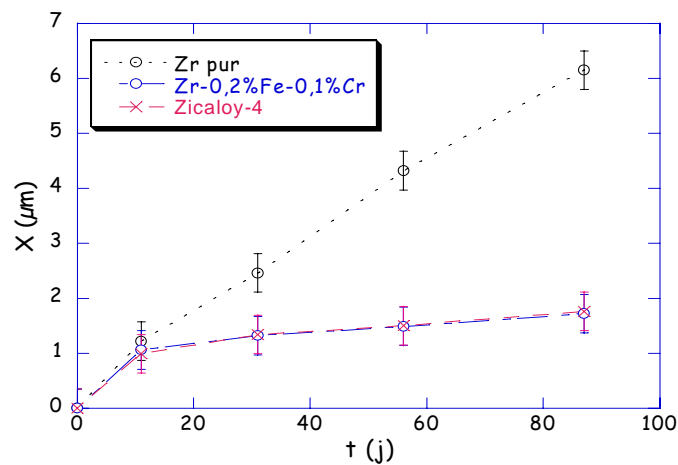
**Figure III.12** : Evolution de l'épaisseur de zircone lors de l'oxydation du Zircaloy-4 à 415°C sous 2 bars de vapeur d'eau suivie d'un décrochement en température puis en pression

On remarquera également que le décrochement en pression de 2 bars à 10 bars effectué à une épaisseur de  $1,4 \mu\text{m}$  (figure II.12) montre qu'il n'y a pas d'effet de la pression sur la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4, ce qui confirme la conclusion précédente (cf. figure III.10).



### III.3.4. Oxydation en autoclave en conditions REP

Les résultats des oxydations en autoclave en conditions REP sont présentés sur la figure III.13. Les courbes cinétiques montrent que le zirconium pur présente une évolution linéaire de l'épaisseur au cours du temps et un comportement plus satisfaisant que celui observé à haute pression de vapeur d'eau. En effet, après 5 jours d'oxydation à 415°C et 100 bars de vapeur d'eau, l'épaisseur d'oxyde formé sur le zirconium pur est de 120  $\mu\text{m}$ , celle sur Zircaloy-4 est de 1,2  $\mu\text{m}$ . Il faut 30 jours d'oxydation en conditions REP pour atteindre cette épaisseur de 1,2  $\mu\text{m}$  sur Zircaloy-4. Dans le même temps, l'oxyde formé sur zirconium pur est seulement de 2,5  $\mu\text{m}$  soit 50 fois plus faible que la couche formée sous vapeur d'eau. Le Zircaloy-4 et le Zr-0.2%Fe-0.1%Cr ont des vitesses d'oxydation semblables en pré-transition. Finalement, de même que sous vapeur d'eau mais dans une moindre mesure, les précipités intermétalliques améliorent sensiblement la résistance à la corrosion en conditions REP.



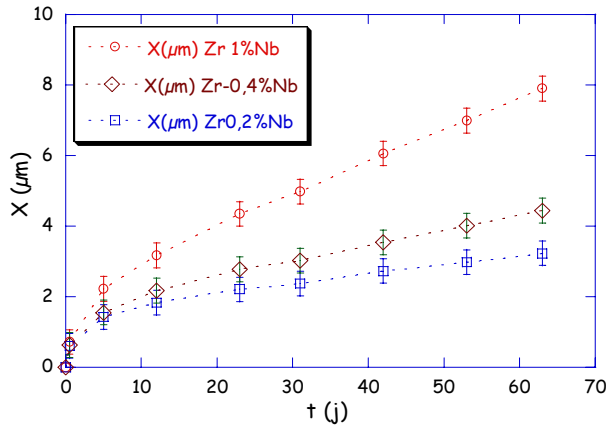
**Figure III.13** : Evolution de l'épaisseur de zircone lors de l'oxydation des alliages type Zircaloy dans les conditions du milieu primaire (eau liquide, 360°C, 187 bars, 10 ppm Li, 650 ppm B).

### III.4. Alliages type Zr-x%Nb (x = 0,2 ; 0,4 et 1)

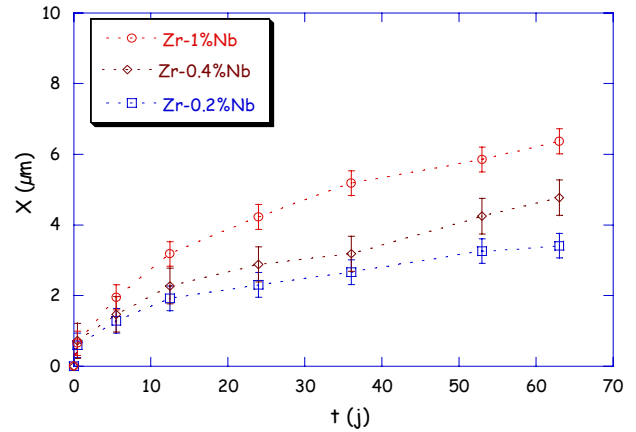
La démarche adoptée pour ces alliages Zr-x%Nb est analogue à celle présentée pour les alliages type Zircaloy. Nous nous intéressons tout d'abord à l'étude cinétique réalisée en autoclave, puis à celle en thermobalance.

#### III.4.1. Oxydation en autoclave à 415°C sous 10 et 100 bars de vapeur d'eau

Les figures III.14 et III.15 présentent respectivement les résultats obtenus sur les alliages Zr-x%Nb pendant 63 jours d'oxydation à 415°C, sous 100 et 10 bars de vapeur d'eau. L'analyse de l'évolution des courbes cinétiques montre que la vitesse d'oxydation augmente avec la concentration en niobium dans l'alliage. La courbe d'évolution de l'épaisseur d'oxyde semble suivre au début une loi sub-parabolique puis une loi linéaire. La pente de la partie linéaire est d'autant plus importante que la concentration en niobium augmente.

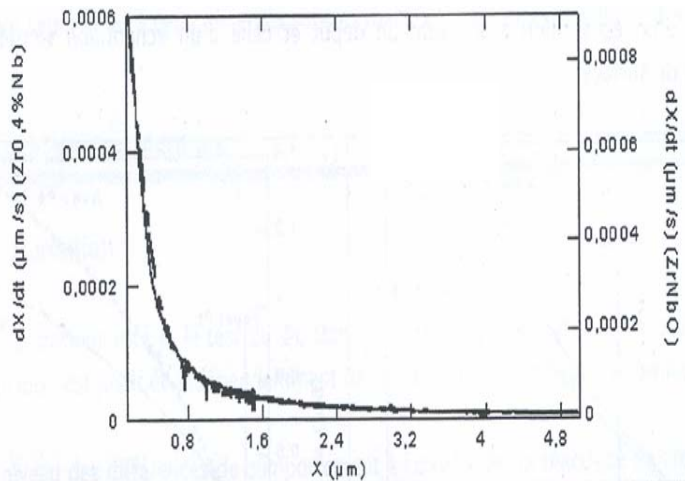


**Figure III.14** : Evolution de l'épaisseur d'oxyde formé sur les alliages Zr-Nb à 415°C et 100 bars de vapeur d'eau.

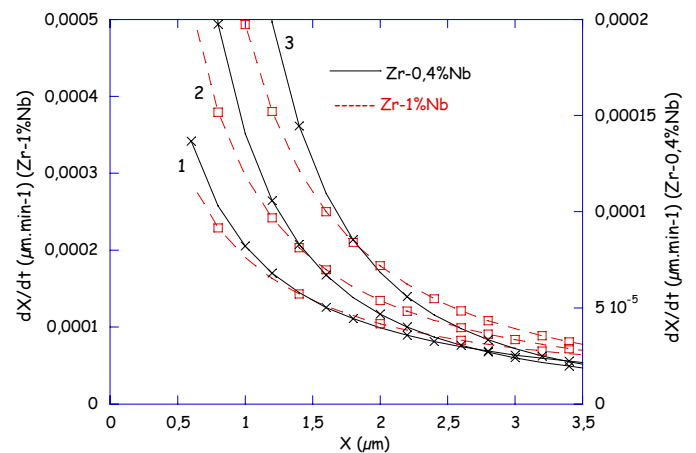


**Figure III.15** : Evolution de l'épaisseur d'oxyde formé sur les alliages Zr-Nb à 415°C et 10 bars de vapeur d'eau.

A basse pression, les travaux de M. Tupin [Tup-02] ont montré que le test d'affinité en concentration en niobium était validé à 520°C et 67 mbars de pression de vapeur d'eau, pour les alliages Zr-0,4%Nb et Zr-1%Nb (figure III.16a). Pour vérifier l'affinité des vitesses, il aurait été préférable, lors de notre étude, de réaliser ces essais en thermobalance à haute pression plutôt que de manière discontinue en autoclave. Les courbes intégrales des alliages Zr-x%Nb ont été ajustées par des lois puissance et les courbes de vitesse ont été déduites de ces lois par dérivation. La figure III.16b) montre l'absence d'affinité entre les vitesses des deux alliages Zr-0,4%Nb et Zr-1%Nb. Cette différence comportementale entre la basse et la haute pression implique que la fonction d'espace à haute pression dépend de la concentration en niobium dans l'alliage.



a)



b)

**Figure III.16** : Tests d'affinité en [Nb] :

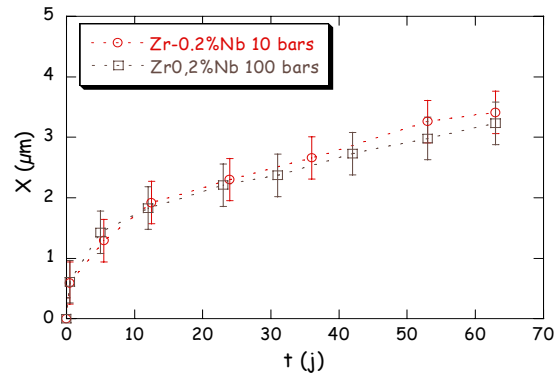
a) entre Zr-0,4%Nb et Zr-1%Nb réalisé à 520°C et 67 mbars [Tup-02]

b) entre Zr-0,4%Nb et Zr-1%Nb à 415°C et 100 bars :

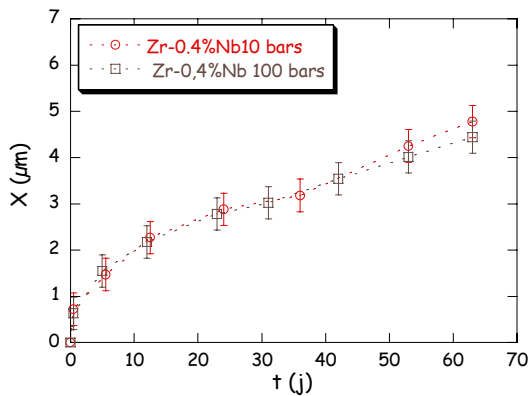
1. Valeurs minimales,
2. Valeurs expérimentales,
3. Valeurs maximales.

Afin de quantifier l'influence de la pression, les profils cinétiques obtenus à 10 et 100 bars ont été respectivement rassemblés sur la figures III.17 pour les alliages Zr-0,2%Nb, Zr-0,4%Nb et Zr-1%Nb. D'après ces courbes, les vitesses d'oxydation du Zr-0,2%Nb et du Zr-0,4%Nb ne semblent pas dépendre de la pression de vapeur d'eau entre 10 et 100 bars. Un léger effet accélérateur de la pression est observé à partir de 5  $\mu\text{m}$  sur l'alliage Zr-1%Nb.

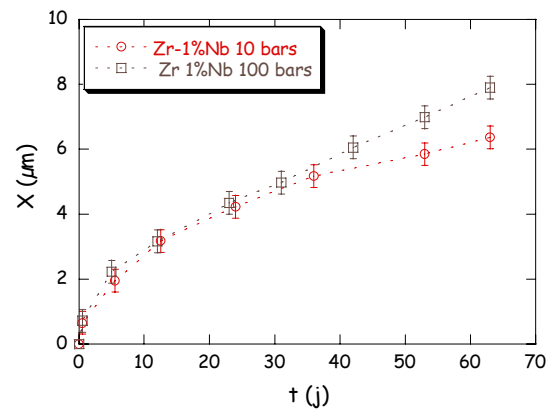
De même que pour le Zircaloy-4, le test du  $\Phi\text{E}$  et l'étude de l'influence de la pression sur la vitesse d'oxydation du Zr-1%Nb ont été effectués en thermobalance HTHP.



a)



b)



c)

**Figure III.17** : Influence de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation à 415 °C des alliages Zr-x%Nb :

- a) Zr-0,2%Nb,
- b) Zr-0,4%Nb,
- c) Zr-1%Nb.

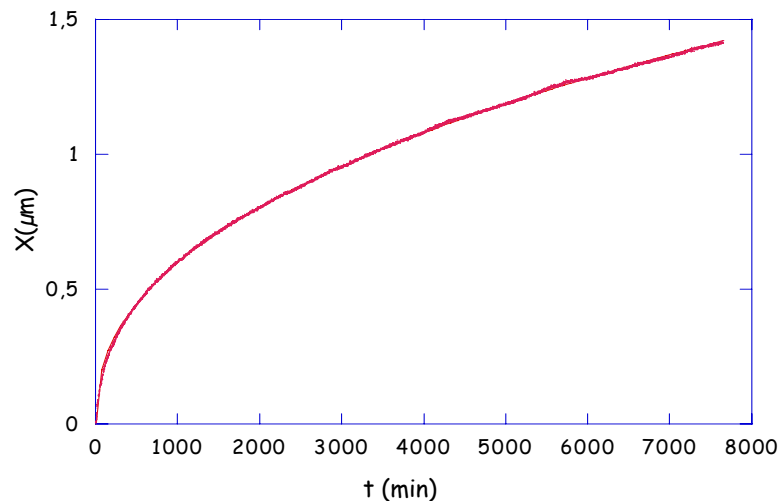
### III.4.2. Essais en thermobalance HTHP (alliage Zr-1%Nb)

Pour cet alliage, les essais réalisés en thermobalance HTHP avaient pour but :

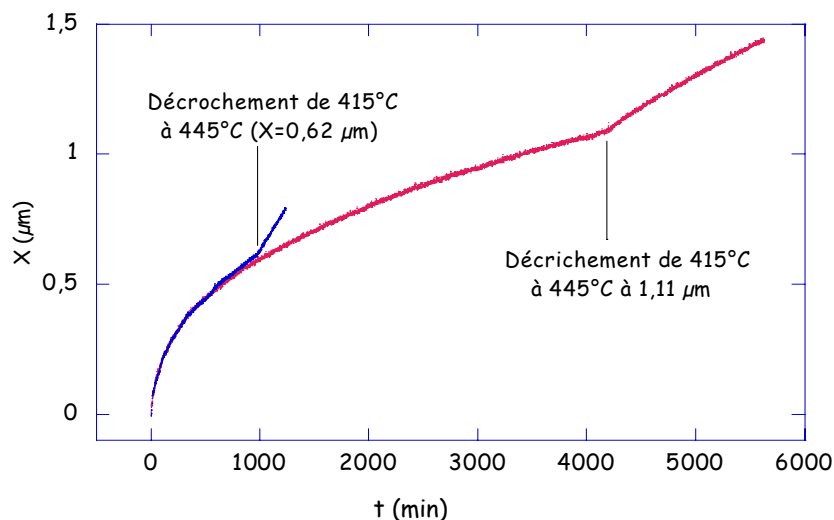
- d'identifier l'allure des courbes cinétiques,
- de valider l'hypothèse de l'étape limitante,
- de quantifier l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse

#### III.4.2.1. Test du $\phi E$

La figure III.18 montre que l'évolution de l'épaisseur d'oxyde à 415°C et 2 bars de vapeur d'eau suit une loi cinétique de type sub-parabolique ( $n=2,8$ ). Le test du  $\phi E$  a été effectué par décrochements en température de 415°C à 445°C à deux avancements différents (figure III.19). Pour les décrochements en température à 0,6  $\mu\text{m}$  et 1,1  $\mu\text{m}$ , les rapports des vitesses après et avant décrochement sont égaux respectivement à 2,22 et 2,18. Ces résultats montrent que le test du  $\phi E$  est vérifié jusqu'à cet avancement et donc que la vitesse peut s'écrire sous la forme d'un produit de fonctions à variables séparées :  $V = B_0 \cdot \phi(T, P, \dots) \cdot E(t)$ .



**Figure III.18** : Evolution de l'épaisseur déduite de la prise de masse lors de l'oxydation Zr-1%Nb à 415°C sous 2 bars de vapeur d'eau.



**Figure III.19** : Test du  $\phi E$  réalisé par décrochement de 415°C à 445°C, à 2 bars de pression de vapeur d'eau sur Zr-1%Nb.

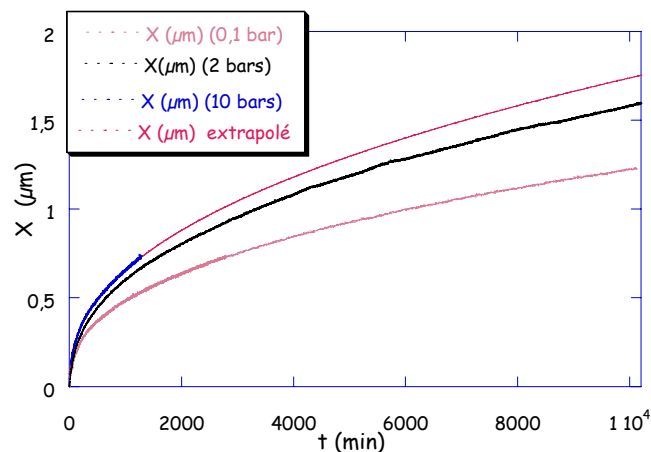
### III.4.2.2. Influence de la pression sur la vitesse d'oxydation

Pour évaluer l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation, des isobares à 0,1 ; 2 et 10 bars ont été réalisées pendant 7 jours en thermobalance HTHP (figure III.20 a). L'expérience à 10 bars a seulement duré une journée, la courbe a été extrapolée par une loi puissance jusqu'à un temps d'oxydation de 7 jours. Cette extrapolation est cohérente avec les mesures ex situ en balance ordinaire à température et pression atmosphériques réalisées avant et après oxydation. En ce sens, le tableau III.2 donne les épaisseurs finales déduites de la prise de masse après 7 jours d'oxydation, que ce soit à partir des mesures en thermobalance ou celles effectuées en balance ordinaire. Pour faire le lien avec les essais réalisés en autoclave à 10 et 100 bars, les épaisseurs déduites de ces essais sont aussi présentées. Finalement, indépendamment de la mesure effectuée, la prise de masse croît avec la pression de vapeur d'eau entre 0,1 et 100 bars.

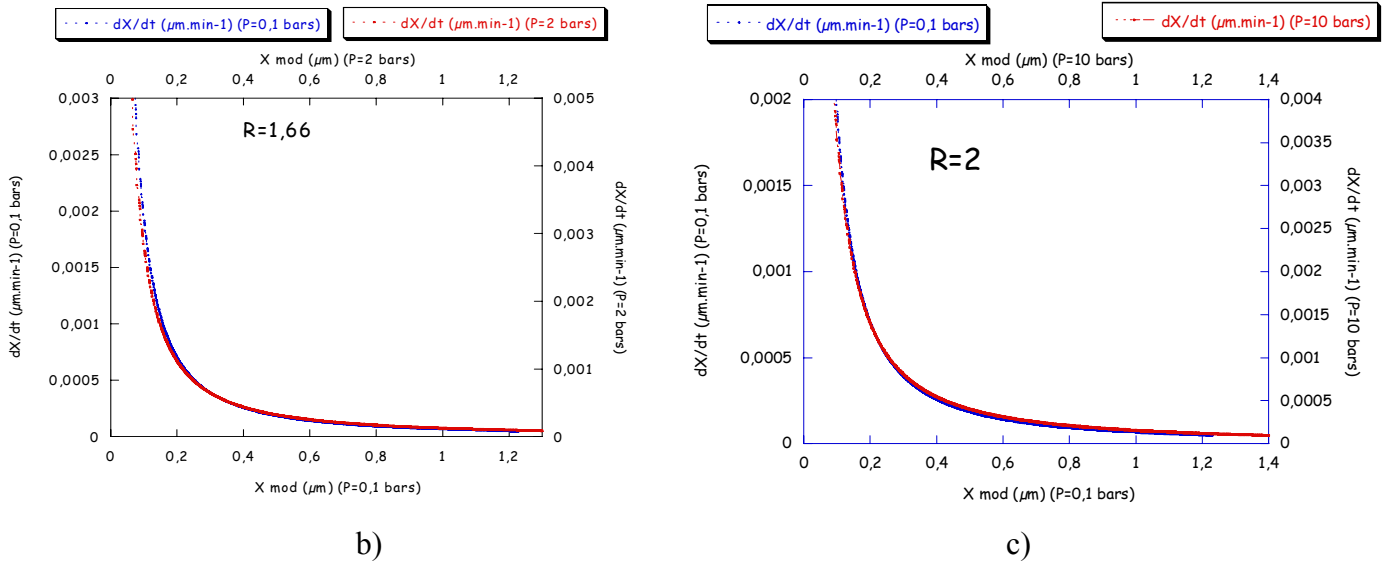
Après 7 jours	0,1 bars	2 bars	10 bars	10 bars (autoclave)	100 bars (autoclave)
X (thermobalance)	1,23 $\mu\text{m}$	1,59 $\mu\text{m}$	1,74 $\mu\text{m}$	-	-
X (balance ordinaire)	1,18 $\mu\text{m}$	1,53 $\mu\text{m}$	1,84 $\mu\text{m}$	2,2 $\mu\text{m}$	2,52 $\mu\text{m}$

**Tableau III.2** : Epaisseurs déduites de la prise de masse en thermobalance et en balance ordinaire (après 7 jours d'oxydation à 415°C et à différentes pressions).

Contrairement aux tests d'affinité réalisés en concentration en niobium dans l'alliage, les courbes de vitesse obtenues à 0,1 ; 2 et 10 bars sont affines entre elles, ce qui signifie que la fonction d'espace est indépendante de la pression partielle de vapeur d'eau (figures III.20b) et c)). La grandeur R sur les figures III.20b) et c) indique le rapport d'affinité entre les deux courbes comparées.



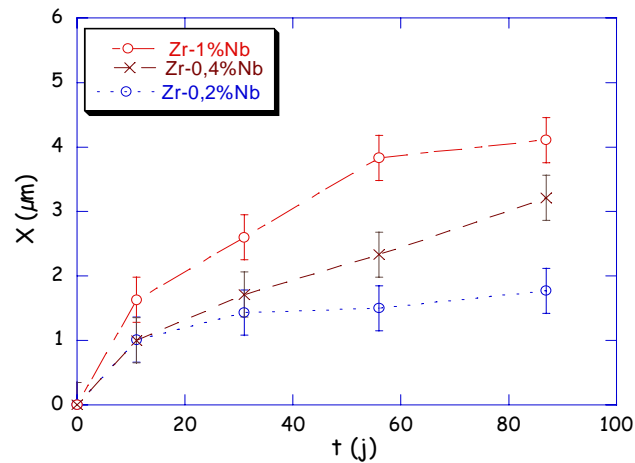
a)



**Figure III.20 :** Oxydation de Zr-1%Nb à 415°C et sous vapeur d'eau :

- a) Effet de la pression sur l'évolution de l'épaisseur,
- b) Test d'affinité entre 0,1 bars et 2 bars,
- c) Test d'affinité entre 0,1 bars et 10 bars.

Enfin, la figure III.21 montre les résultats obtenus lors de l'oxydation en conditions REP. De même que sous vapeur d'eau, la vitesse d'oxydation augmente avec la concentration en niobium.



**Figure III.21:** Evolution des épaisseurs d'oxyde formé sur les alliages type Zr-Nb en conditions REP (eau liquide, 360°C, 187 bars, 10 ppm Li, 650 ppm B).

### III.5. Caractérisation des couches d'oxydation par MEB et MEB-FEG

#### III.5.1. Pseudo-stationnarité

En vue de la vérification de la pseudo-stationnarité, les épaisseurs des couches d'oxyde formées sur les différents alliages après 63 jours d'oxydation à 415°C et sous 100 bars de vapeur d'eau ont été mesurées à partir des clichés obtenus en microscopie électronique à balayage et comparées avec l'épaisseur déduite de la prise de masse. Ce test de pseudo-stationnarité a également été vérifié pour les échantillons oxydés 7 jours en thermobalance à 415°C, 2 bars. Des renseignements sur les défauts microstructuraux (fissures) et leur évolution avec le temps d'oxydation ont également été obtenus avec ces caractérisations MEB.

Les épaisseurs ont été mesurées avec le logiciel AnalySIS, les échantillons observés par MEB d'épaisseurs supérieures à 2  $\mu\text{m}$  ont été analysés à des grossissements compris entre x 3500 et x 7500. Ceux dont l'épaisseur est inférieure à 2  $\mu\text{m}$  ont été caractérisés par MEB-FEG à des grossissements compris entre x 7000 et x 37000. Les grossissements sont choisis afin d'observer la totalité de l'épaisseur d'oxyde. Les épaisseurs moyennes et écart-types associés mesurés à partir des micrographies obtenues par MEB et MEB-FEG et celles déduites de la prise de masse des alliages oxydés 63 jours en autoclave à 415°C et 100 bars sont indiquées pour tous les alliages dans le tableau III.3. Celles mesurées sur les échantillons oxydés en thermobalance à 415°C et 2 bars sont présentées dans le tableau III.4.

Alliages	X ( $\mu\text{m}$ ) (prise de masse)	X ( $\mu\text{m}$ ) (MEB)
Zircaloy-4	5,0	5,1 $\pm$ 0,4
Zr-0.2%Fe-0.1%Cr	3,4	3,6 $\pm$ 0,5
Zr-0.2%Nb	3,2	3,3 $\pm$ 0,2
Zr-0.4%Nb	4,4	4,5 $\pm$ 0,3
Zr-1%Nb	7,9	8,0 $\pm$ 0,4

**Tableau III.3 :** Epaisseurs d'oxyde déduites de la prise de masse et des observations MEB des alliages oxydés en autoclave après 63 jours à 415°C et sous 100 bars de vapeur d'eau.

Alliages	X ( $\mu\text{m}$ ) (thermobalance)	X ( $\mu\text{m}$ ) (MEB)
Zircaloy-4	1,5	1,4 $\pm$ 0,2
Zr-1%Nb	1,5	1,2 $\pm$ 0,2

**Tableau III.4 :** Epaisseurs d'oxyde déduites de la prise de masse et des observations MEB des alliages oxydés en thermobalance après 7 jours à 415°C et sous 2 bars de vapeur d'eau.

Les valeurs des épaisseurs données dans les tableaux III.3 et III.4 montrent que les épaisseurs déduites de la prise de masse sont sensiblement égales à celles obtenues par MEB, excepté pour l'alliage Zr-1%Nb oxydé à 415°C et 2 bars. Cette adéquation générale ne constitue cependant pas une validation définitive de la pseudo-stationnarité comme pourrait le faire un test avec deux techniques couplées in-situ (cf. Chapitre III.2.1).

### **III.5.2. Structure des couches d'oxyde formées sur les alliages type Zircaloy**

#### **- Zr pur et Zr-1,15%Sn**

Ces deux alliages subissent une corrosion catastrophique à haute pression de vapeur d'eau. Plusieurs zones d'oxydation hétérogène et d'accumulation d'oxyde sont présentes dans ces couches (figures III.22 a) et b)). Ces micrographies montrent également que la couche d'oxyde n'est pas adhérente et qu'elle tend à se détacher au niveau de l'interface métal-oxyde.

#### **- Zr-0,2%Fe-0,1%Cr**

Comme le montre la figure III.22 c), la couche d'oxyde formée après 12 heures est adhérente, son épaisseur est relativement homogène ( $X = 450 \text{ nm}$ ). Quelques fissures nanométriques parallèles à l'interface métal/oxyde sont observables. Après 63 jours d'oxydation (figure III.22d), la couche d'oxyde est toujours adhérente et son épaisseur est uniforme ( $X = 3,4 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$ ). La population de fissures est plus importante et leur taille a augmenté. Elles sont maintenant micrométriques et localisées à l'interface métal-oxyde.

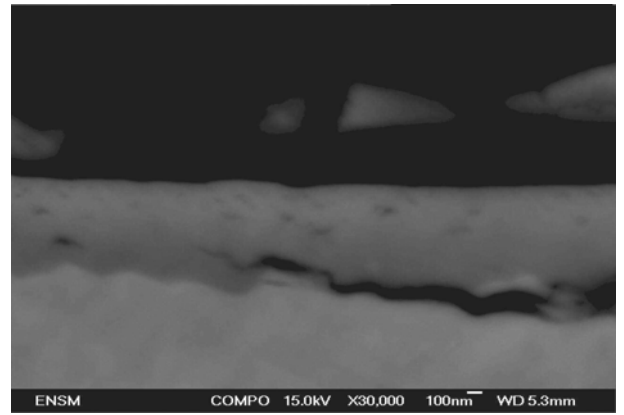
#### **- Zircaloy-4**

Après 12 heures d'oxydation (figure III.22e) la couche d'oxyde est adhérente ( $X = 670 \text{ nm}$ ), avec la présence de quelques fissures nanométriques parallèles à l'interface métal/oxyde. En revanche, après 63 jours, comme présenté sur la figure III.22, une couche externe de zircone fortement fissurée est observée sur une couche interne qui semble intègre et relativement dense. L'épaisseur de la couche fortement fissurée est de l'ordre de  $2,4 \mu\text{m}$ , ce qui correspond à l'épaisseur de transition observée sur les courbes cinétiques. L'épaisseur de zircone est uniforme et de l'ordre de  $5 \mu\text{m} (\pm 0,5 \mu\text{m})$ .

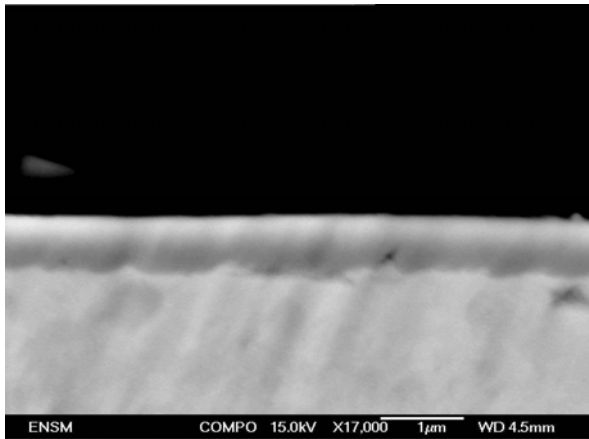




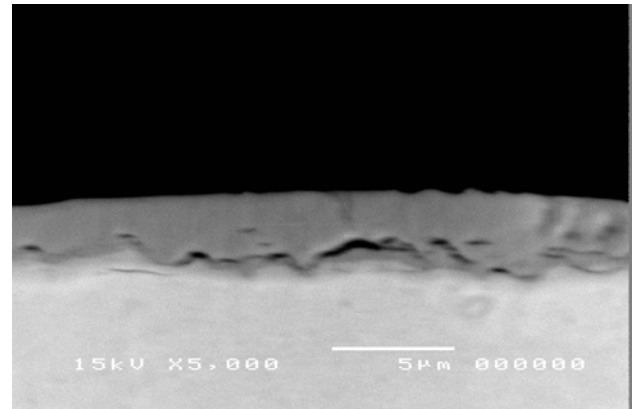
a)



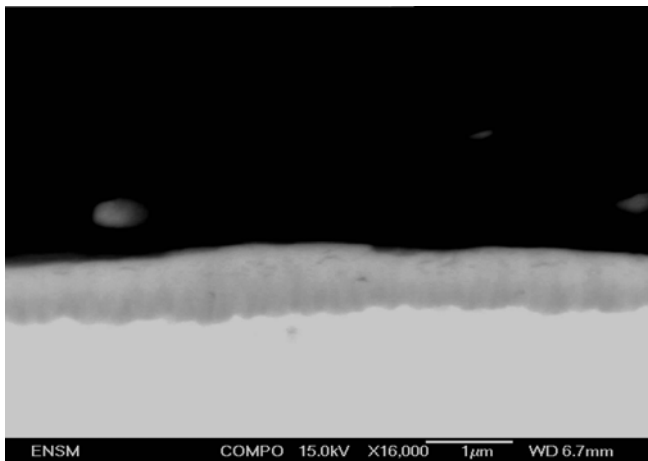
b)



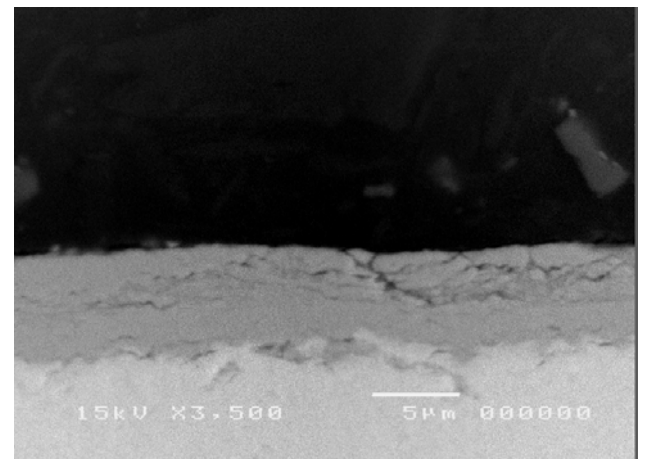
c)



d)



e)



f)

**Figure III.22** : Observations au MEB en mode électrons rétrodiffusés de sections transverses des couches d'oxyde formées sur :

- a) Zr pur oxydé 12 heures à 415°C et sous 100 bars ;
- b) Zr-1,15%Sn oxydé 12 heures à 415°C et sous 100 bars ;
- c) Zr-0,2%Fe-0,1%Cr oxydé 12 heures à 415°C et sous 100 bars ;
- d) Zr-0,2%Fe-0,1%Cr oxydé 63 jours à 415°C et sous 100 bars ;
- e) Zircaloy-4 oxydé 12 heures à 415°C et sous 100 bars ;
- f) Zircaloy-4 oxydé 63 jours à 415°C et sous 100 bars.

### **III.5.3. Structure des couches d'oxyde formées sur les alliages type ZrNb**

#### **- Zr-0,2%Nb**

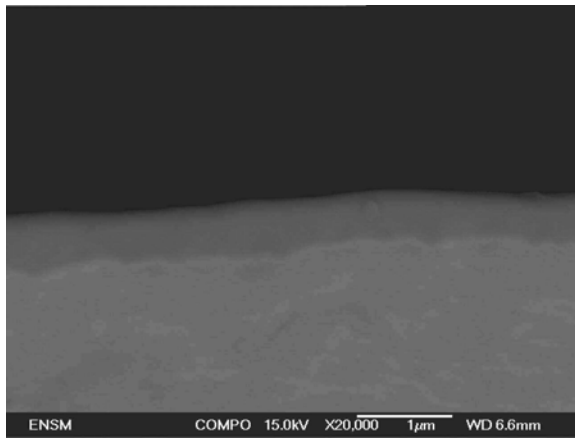
La figure III.23 a) montre que la couche d'oxyde formée après 12 heures d'oxydation semble homogène et adhérente et ne présente pas de fissures ( $X = 610 \text{ nm}$ ). En revanche, pour la couche formée pendant 63 jours (figure III.23b)), des fissures micrométriques sont localisées à l'interface métal-oxyde. L'épaisseur est relativement uniforme sur l'intégralité de la couche ( $X = 3,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ ).

#### **- Zr-0,4%Nb**

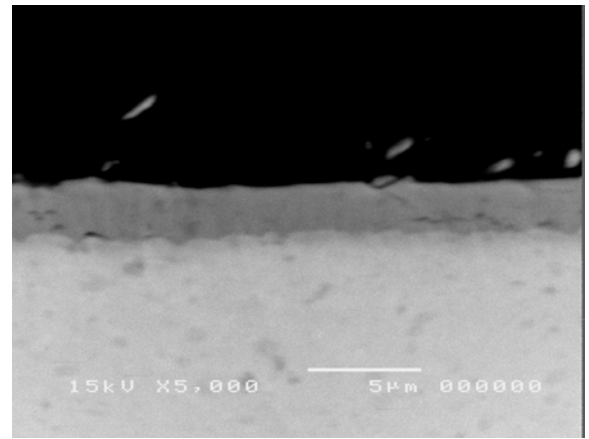
D'après les observations réalisées sur cet alliage, la zircone formée après 12 heures d'oxydation est adhérente et non fissurée ( $X = 630 \text{ nm}$ ) (figure III.23 c)). Après 63 jours d'oxydation, des fissures de l'ordre du micromètre sont présentes dans la couche et la majorité d'entre elles est localisée au niveau des zones de retard à l'oxydation. L'épaisseur relativement uniforme est de l'ordre de  $4,4 \mu\text{m} (\pm 0,5 \mu\text{m})$  (figure III.23 d)).

#### **- Zr-1%Nb**

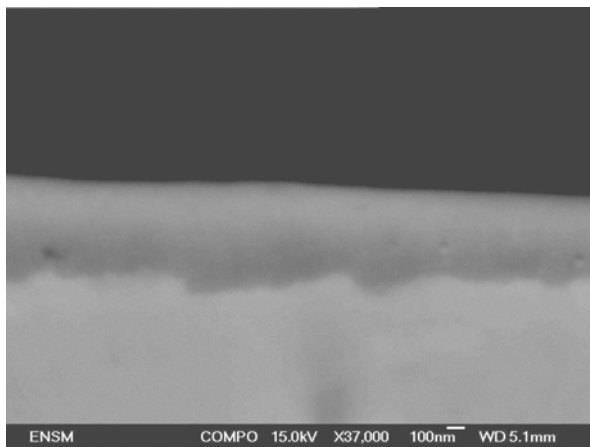
Quelques fissures nanométriques sont déjà présentes après 12 heures d'oxydation et sont situées parallèlement à l'interface métal-oxyde ( $X = 720 \text{ nm}$ ) (figure III.23e)). La caractérisation de la couche d'oxyde formée sur cet alliage après 63 jours d'oxydation montre l'existence d'une importante population de fissures distribuée aléatoirement dans la couche. Cette couche est de l'ordre de  $7,9 \mu\text{m} (\pm 0,5 \mu\text{m})$  (figure III.23 f)).



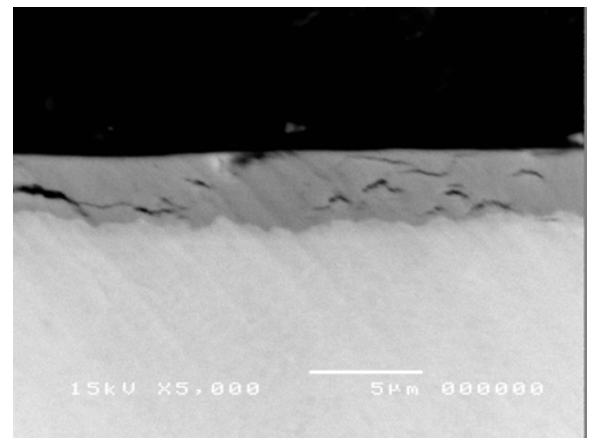
a)



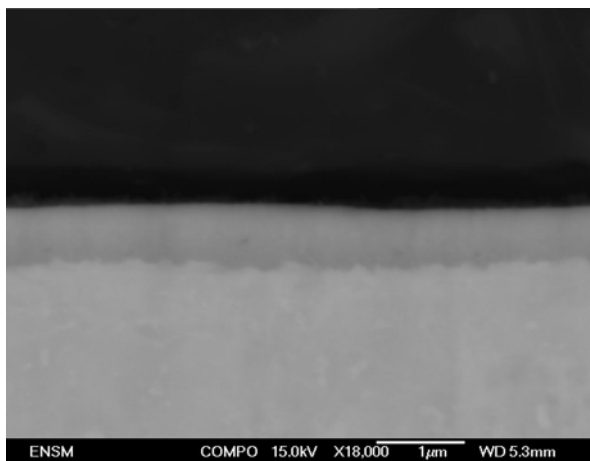
b)



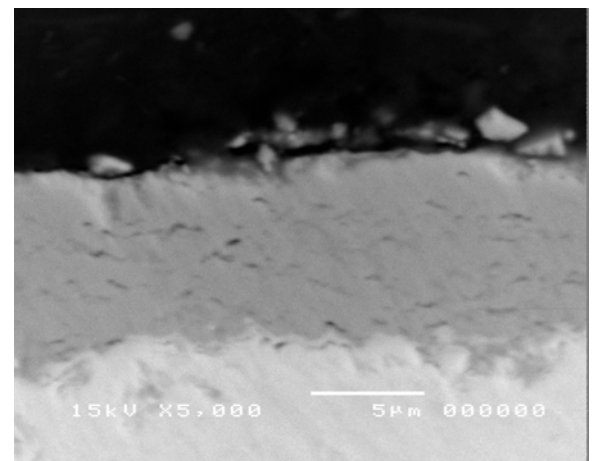
c)



d)



e)

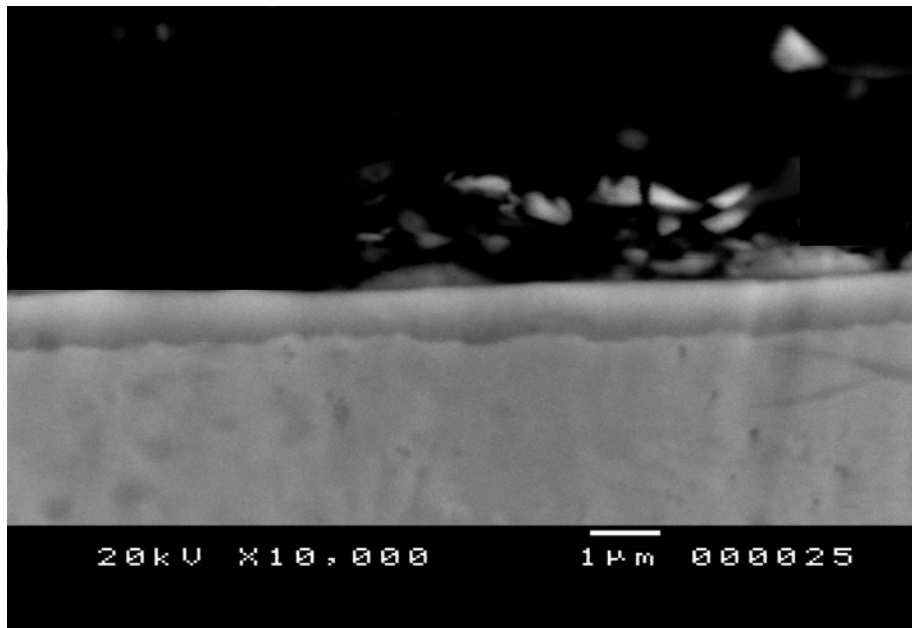


f)

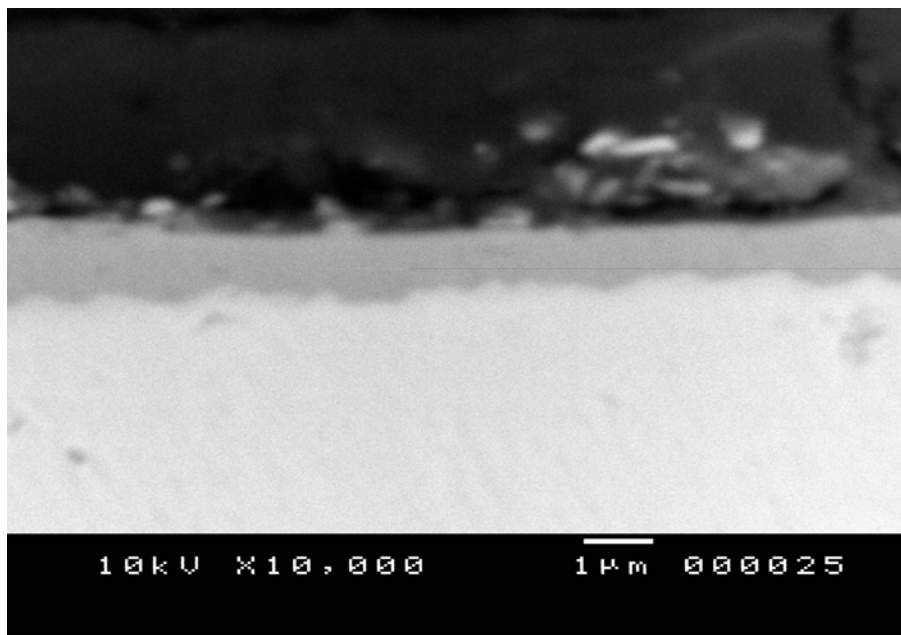
**Figure III.23** : Section transverse des couches d'oxyde formées sur :

- a) Zr-0,2%Nb oxydé 12 heures à 415°C et sous 100 bars ;
- b) Zr-0,2%Nb oxydé 63 jours à 415°C et sous 100 bars ;
- c) Zr-0,4%Nb oxydé 12 heures à 415°C et sous 100 bars ;
- d) Zr-0,4%Nb oxydé 63 jours à 415°C et à 100 bars ;
- e) Zr-1%Nb oxydé 12 heures à 415°C et à 100 bars ;
- f) Zr-1%Nb oxydé 63 jours à 415°C et à 100 bars.

Après 7 jours d'oxydation en thermobalance à 2 bars, les couches formées sur Zircaloy-4 et Zr-1%Nb sont adhérentes et leurs épaisseurs sont respectivement de  $1,4 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,2 \mu\text{m}$ ) et de  $1,2 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,2 \mu\text{m}$ ) (figures III.24 et III.25).



**Figure III.24** : Zircaloy-4 oxydé 7 jours à 415°C sous 2 bars de vapeur d'eau.



**Figure III.25** : Zr-1%Nb oxydé 7 jours à 415°C sous 2 bars de vapeur d'eau.

## III.6. Bilan

A l'issue de ce chapitre, les essais réalisés en thermobalance HTHP et en autoclave nous ont permis de tirer plusieurs conclusions sur le comportement cinétique des différents alliages, le rôle des éléments d'addition et l'effet du milieu oxydant. Ces conclusions sont regroupées dans le tableau III.5.

Alliages	Lois cinétiques : X(t)			Tests cinétiques		Effet de P <sub>H2O</sub>	Rôle des éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation			
	2 bars (Thermobalance)	10 bars (Autoclave)	100 bars (Autoclave)	Φ.E	P.S.		Fe	Cr	Nb	Sn
Zr pur	Linéaire	Linéaire	Catastrophique	U	-	Important (2 bars à 100bars)	o	o	o	o
Zr-1,15%Sn	-	Linéaire	Catastrophique	U	-	Important (10 bars à 100bars)	o	o	o	Peu d'effet
Zr-0,2%Fe-0,1%Cr	-	Sub-parabolique	Sub-parabolique	-	V	Pas d'effet (10 bars à 100bars)	+++	+++	o	o
Zircaloy-4	Sub-parabolique	Sub-parabolique	Sub-parabolique	V	V	Pas d'effet (2 bars à 100bars)	+++	+++	o	Diminution de $t_r$ et $X_r$
Zr-0,2%Nb	-	Début Sub-parabolique puis linéaire	Début Sub-parabolique puis linéaire	-	V	Pas d'effet (10 bars à 100bars)	-	o	+++	o
Zr-0,4%Nb	-	Début Sub-parabolique puis linéaire	Début Sub-parabolique puis linéaire	-	V	Pas d'effet (10 bars à 100bars)	-	o	+++	o
Zr-1%Nb	Sub-parabolique	Début Sub-parabolique puis linéaire	Début Sub-parabolique puis linéaire	V	V	Effet accélérateur (0,1 bars - 10 bars) (10 bars-100 bars)	-	o	++	o

**Tableau III.5** : Tableau récapitulatif des résultats cinétiques obtenus en vapeur d'eau à 415°C.

- : Pas vérifié

U : Impossible à conclure

P.S : Pseudo-stationnarité

E.P : Effet de la pression de vapeur d'eau

V : Validé

+ : bénéfique sur la résistance à la corrosion

o : Pas présent dans l'alliage

$t_r$  : Temps à la transition

$X_r$  : Epaisseur à la transition

Plusieurs problématiques découlent de ces résultats :

- Alliages type Zircaloy :

- Quelle est le rôle des précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  ?
- Sous quelle forme l'étain, le fer et le chrome sont-ils présents dans l'oxyde ?
- Comment l'oxygène diffuse-t-il dans l'oxyde ?
- Quelle est l'étape limitant la vitesse d'oxydation ?

- Alliages type Zr-Nb :

- Comment le niobium agit-il sur la vitesse d'oxydation ?
- Sous quelle forme le niobium est-il présent dans l'oxyde ?
- Quelle est l'origine de l'effet de la pression de vapeur d'eau observé ?
- Comment l'oxygène diffuse-t-il dans la couche d'oxyde ?
- Quelle est l'étape limitant la vitesse d'oxydation ?

Pour répondre à ces questions, des caractérisations spécifiques ont été effectuées par photoélectrochimie, DRX, ESCA, MET-HR et SIMS. La photoélectrochimie nous permettra d'identifier le processus d'oxydation des précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$ . L'ESCA est indispensable pour comprendre les phénomènes surfaciques. Le MET-HR nous donnera des réponses à l'échelle nanométrique sur la structure de la couche d'oxyde. Le SIMS, grâce au marquage isotopique alterné  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$ , conduira à l'identification du processus de diffusion des espèces oxydantes. Les résultats obtenus par ces différentes techniques sont présentés dans le chapitre suivant.

# Chapitre IV

*Caractérisation des couches d'oxyde*

L'identification du rôle des éléments d'addition présents dans les alliages sous forme de précipités et/ou en solution solide nécessite la connaissance de leur processus d'oxydation, de leur degré d'oxydation, de leur ségrégation éventuelle et de leur microstructure.

Pour déterminer le processus d'oxydation des précipités, une caractérisation photoélectrochimique macroscopique et microscopique des couches d'oxyde formées sur les deux familles d'alliages a été réalisée au SIMAP (Sciences et Ingénierie des MATériaux et des Procédés) à Grenoble sous la direction d'Yves Wouters. Ces expérimentations ont été suivies de caractérisations par Diffraction aux rayons X (DRX) avec le concours de O. Valfort du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole des Mines de Saint Etienne. Le degré d'oxydation des éléments d'addition et leur ségrégation ont été étudiés par ESCA au LRSI (Laboratoire de Réactivité des Surfaces et des Interfaces) du CEA-Saclay avec la contribution de Frédéric Misercque. Seul l'oxyde formé sur l'alliage Zr-1%Nb a nécessité une caractérisation microstructurale plus approfondie par MET-HR au Centre d'Etude des Matériaux d'Evry de l'Ecole des Mines de Paris. Le calcul des coefficients de diffusion de l'oxygène dans les couches d'oxydes et l'identification des mécanismes de diffusion ont été obtenus par des expériences de marquage isotopique suivi d'analyses SIMS au GEMaC (Groupe d'Etude de la Matière Condensée) du CNRS Meudon avec l'aide de François Jomard. Les résultats de cette étude seront présentés à la fin de ce chapitre.

## IV.1. Caractérisation des couches d'oxyde formées en autoclave par photoélectrochimie

### IV.1.1. Principe de la photoélectrochimie

La photoélectrochimie est une technique d'analyse basée sur l'étude de l'effet photovoltaïque résultant de l'excitation lumineuse d'une jonction semi conducteur/électrolyte. Afin de mieux comprendre le principe de cette technique et celles de l'interface semi-conducteur/électrolyte, l'expression mathématique du photocourant et les dispositifs expérimentaux utilisés lors de cette étude sont présentés en annexe 4.

### IV.1.2. Application de la photoélectrochimie aux alliages à base de zirconium

Les études photoélectrochimiques issues de la littérature sont dans leur majorité des analyses macroscopiques. Elles portent sur la caractérisation de couches passives (d'épaisseur  $\approx 10$  nm), ou de couches plus épaisses (formées thermiquement sous air dans des thermobalances, ou dans des autoclaves sous vapeur d'eau ou en conditions REP). Les zircons formés sur les alliages de zirconium ont toutes révélé un caractère semi conducteur de type n, avec des valeurs d'énergie de bande interdite variant entre 4 et 6 eV suivant la structure de l'oxyde [Diq-96, Ina-91, Yue-98].

Kim [Kim-04] a étudié les alliages type Zr-x%Nb ( $x=0$  ; 0,45 ; 1,5 ; 2,5 wt%), oxydés thermiquement sous air, en autoclave en conditions REP et sous vapeur d'eau. Il trouve deux contributions l'une entre 3,2 et 3,5 eV l'autre entre 4.5 et 4.75 eV. La première croît avec la concentration en niobium dans l'alliage alors que la seconde n'en dépend pas. La première contribution a été attribuée à Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la deuxième à ZrO<sub>2</sub>.

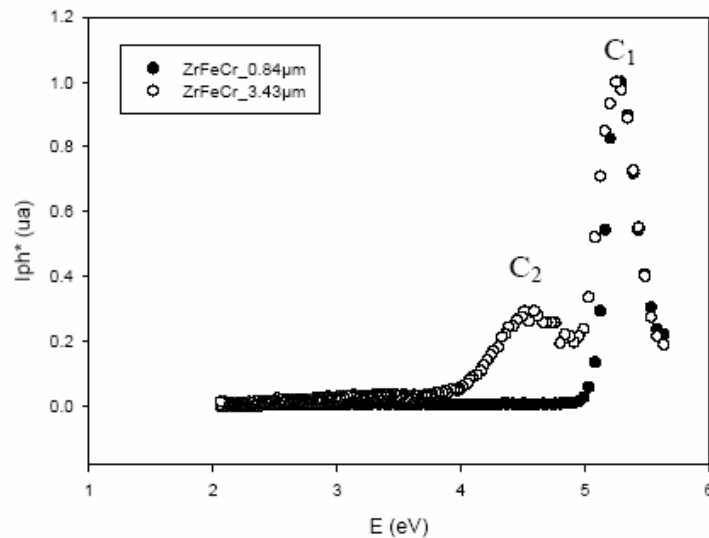
Notre étude a pour objectif d'identifier le processus d'oxydation des précipités Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> dans les alliages type Zircaloy et celui du niobium dans les alliages Zr-Nb. Les échantillons étudiés ont été oxydés en autoclave, à 415 °C et 100 bars, à deux temps d'oxydation, respectivement 12 heures et 63 jours.



### IV.1.3. Zr-0,2%Fe-0,1%Cr

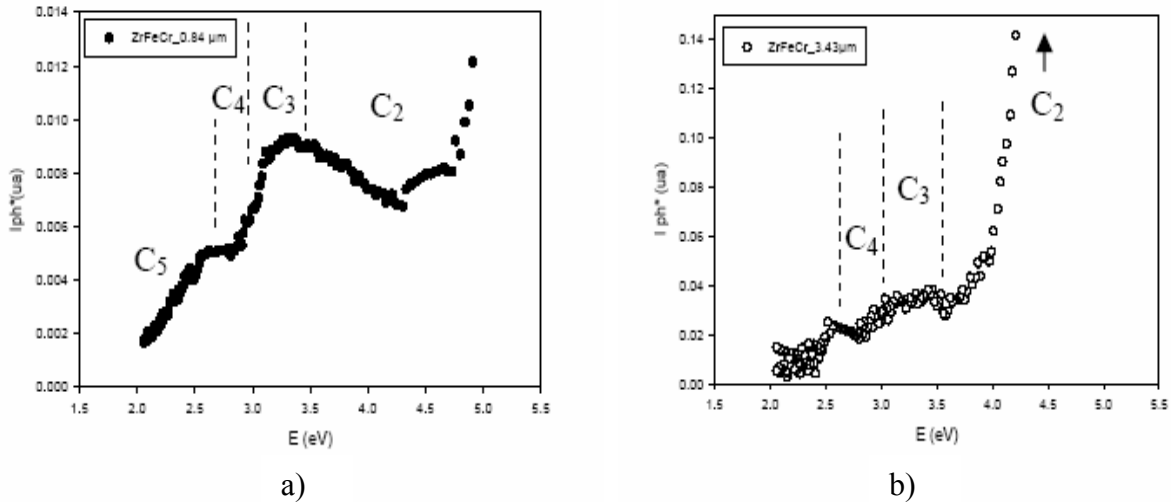
#### IV.3.1.1. Caractérisation macrophotoélectrochimique

Des études préliminaires ont montré l'absence totale de photocourant aux potentiels cathodiques (négatifs) par rapport au potentiel d'abandon, ce qui confirme l'absence de phase semi-conductrice de type p et le fait que la zircone est de type n. Tous les spectres obtenus ont été normalisés par rapport aux maxima globaux de photocourant obtenu. Les photocaractéristiques en fonction de l'énergie des photons incidents  $I_{ph}^* = f(E)$  de la zircone formée sur Zr-0,2%Fe-0,1%Cr après 12 heures (épaisseur : 0,84  $\mu\text{m}$ ) et 63 jours (épaisseur : 3,43  $\mu\text{m}$ ) sont représentées sur la figure IV.1.



**Figure IV.1** : Réponses spectrales macrophotoélectrochimiques normalisées à 5,35 eV des couches d'oxyde formées sur l'alliage Zr-0,2%Fe-0,1%Cr pendant 12 heures (0,84  $\mu\text{m}$ ) et 63 jours (3,43  $\mu\text{m}$ ).

Soulignons tout d'abord que les valeurs des énergies correspondent en photoélectrochimie au début du pic (non au maximum d'intensité du pic comme pour les autres techniques). L'oxyde d'épaisseur 0,84  $\mu\text{m}$  présente une contribution C1 de forte intensité à une énergie de 5 eV. Cette contribution correspond à l'oxyde majoritaire, la zircone  $\text{ZrO}_2$ . Pour l'épaisseur de 3,43  $\mu\text{m}$ , une contribution de forte intensité se distingue également entre 3,5 et 5 eV qui proviendrait de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et plus exactement de la chromine de type p, généralement formée dans des zones de fort potentiel d'oxygène, c'est-à-dire près de l'interface oxyde/milieu oxydant [Hen-00]. La forte intensité de la zircone peut masquer d'autres contributions aux basses énergies, d'où l'intérêt d'une étude fine du spectre entre 2 et 5 eV. La figure IV.2 montre les photocaractéristiques normalisées obtenues aux basses énergies pour les couches d'épaisseurs, 0,84  $\mu\text{m}$  et 3,43  $\mu\text{m}$ .



**Figure IV.2 :** Détail des réponses spectrales macrophotoélectrochimiques aux basses énergies normalisées à 5,35 eV des couches d'oxyde formées sur l'alliage Zr-0,2%Fe-0,1%Cr pendant (a) 12 heures (0,84  $\mu\text{m}$ ) et (b) pendant 63 jours (3,43  $\mu\text{m}$ ).

Sur ces spectres, d'autres contributions sont mises en évidence. En particulier, pour la couche de 0,84  $\mu\text{m}$ , la première contribution C5 aux basses énergies est située entre 2,2 et 2,7 eV. Elle correspond, d'après la littérature, à de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La contribution C4 entre 2,7 eV et 3 eV serait celle d'un oxyde mixte  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  [Hen-00]. Enfin, une dernière contribution C3 située entre 3 eV et 3,5 eV correspondrait à une autre forme de chromine différente de celle de C2. Celle-ci se formerait aux faibles potentiels d'oxygène et serait, contrairement à C2, de type n. Son gap est, d'après la littérature, de l'ordre de 2,91 eV [Hen-00].

#### IV.1.3.2. Caractérisation microphotoélectrochimique

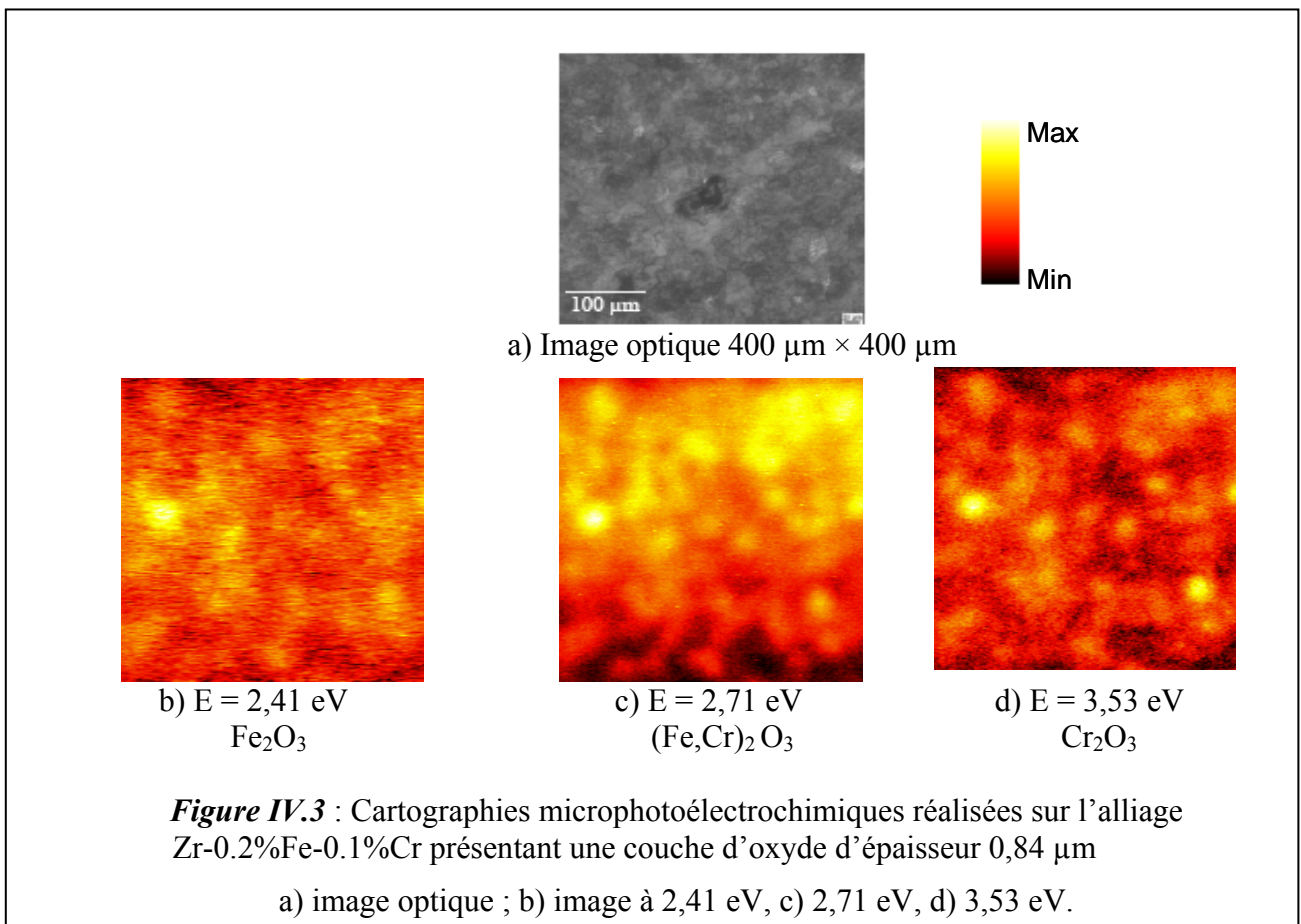
Trois énergies ont été retenues pour effectuer ces essais : 2,41 eV pour signer la présence de l'hématite, 2,71 eV pour visualiser la présence de l'oxyde mixte  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ , et 3,53 eV pour la chromine. Une image optique est initialement réalisée, suivie de cartographies photoélectrochimiques normalisées au maximum de photocourant aux valeurs énergétiques déjà choisies. L'aire choisie pour la réalisation de ces cartographies est de 0,16  $\text{mm}^2$ , ce qui correspond à une taille d'image de 400  $\mu\text{m}$  par 400  $\mu\text{m}$ , le pas étant de 2  $\mu\text{m}$ . Ce choix a fait l'objet d'une étude précédente [Wou-96], qui a permis de définir l'échelle mésoscopique. Le flux de photon incident est de l'ordre de  $10^{17}$  photons/s.

Les images et cartographies réalisées sur l'oxyde d'épaisseur 0,84  $\mu\text{m}$  sont présentées sur la figure IV.3.

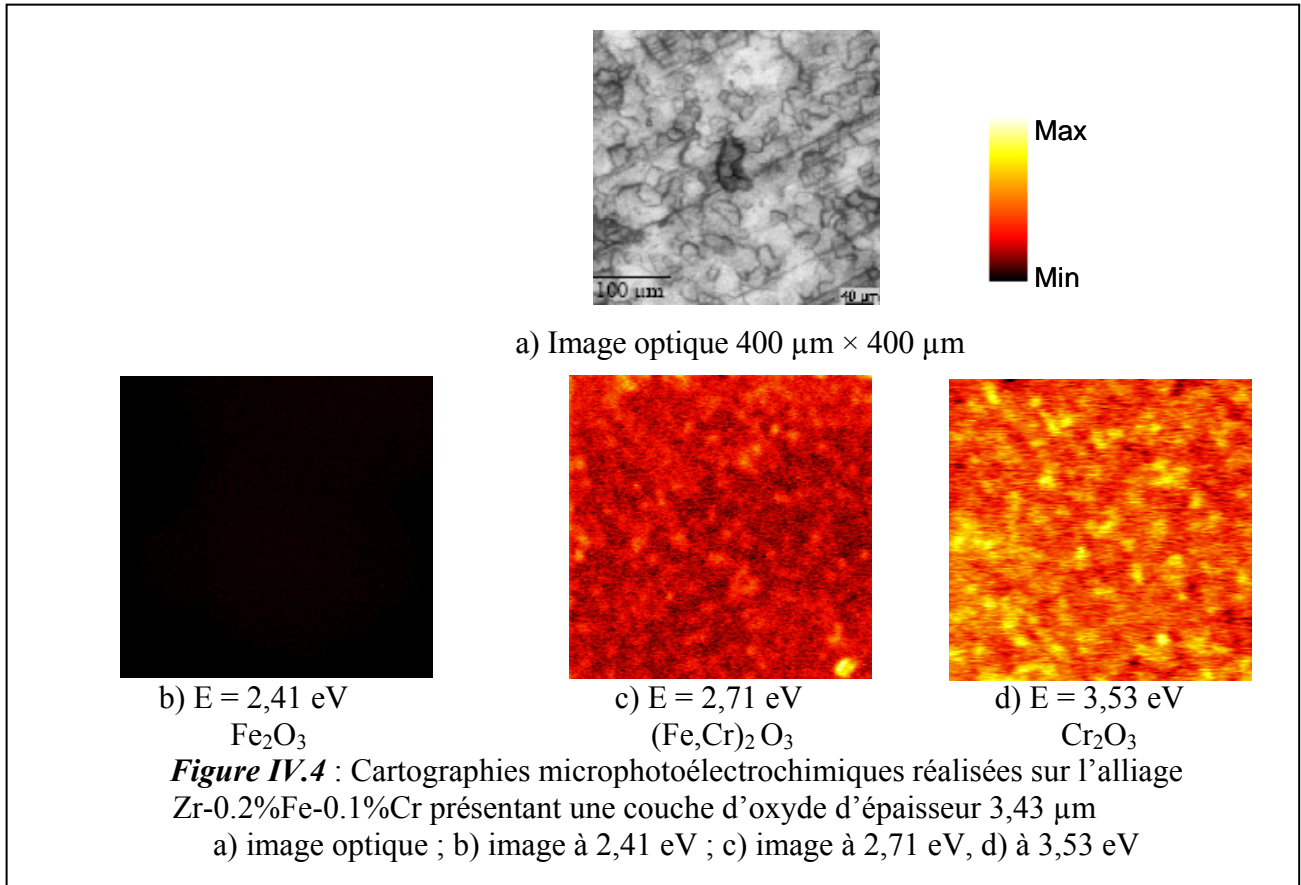
Ces observations confirment l'analyse macrophotoélectrochimique, c'est-à-dire la présence de chromine, d'hématite et d'oxyde mixte, conséquence de l'oxydation des précipités dans une matrice de zircone transparente dans ce cas, compte tenu des énergies du laser utilisé, toutes inférieures au gap de  $\text{ZrO}_2$ . L'information additionnelle réside ici en la visualisation de la distribution latérale des zones de précipités oxydés.

Notons ici que le diamètre du faisceau laser est évalué à 500 nm. De plus, l'analyse s'effectue en volume. Nous estimons en effet que le coefficient de pénétration du faisceau

incident, quelle que soit la longueur d'onde utilisée, est bien supérieur à l'épaisseur d'une couche de  $0,84 \mu\text{m}$  [San-06, Jan-97, Kwo-89]. En conséquence, l'intensité du photocourant obtenu ne correspond pas à la réponse photoélectrochimique d'un seul précipité oxydé (diamètre d'environ  $200 \text{ nm}$ ), mais à l'ensemble de ceux contenus dans le volume d'analyse (quelques fractions de  $\mu\text{m}^3$ ). Notons cependant que, quel que soit le volume d'analyse, une oxydation de la totalité des précipités devrait nous renvoyer vers des images photoélectrochimiques totalement homogènes, ce qui n'est pas observé. En effet, les images révèlent une distribution latérale particulière des zones de précipités oxydés avec un diamètre de fort photocourant d'environ  $20$  à  $30 \mu\text{m}$  et des zones de plus faible photocourant sur chaque cartographie ( $2,41 \text{ eV}$ ,  $2,71 \text{ eV}$  et  $3,53 \text{ eV}$ ). Ces zones apparaissent, de plus,  $50$  à  $100$  fois plus grandes que la taille d'un seul précipité. Si nous écartons la possibilité de l'augmentation de volume des précipités au cours de leur oxydation, on conçoit mal que cette augmentation puisse atteindre un facteur  $100$ . Ces zones de fort photocourant peuvent correspondre à l'oxydation d'amas de précipités. Nous observons, pour renforcer cette hypothèse, que le diamètre de  $20$  à  $30 \mu\text{m}$  n'est pas éloigné de la taille d'un grain du substrat sous-jacent. Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse d'une relation entre orientation cristalline du substrat et oxydation des précipités. Par ailleurs, nous notons que les zones de forts photocourants n'ont pas toutes la même intensité, ce qui pourrait être la signature de zones d'oxydation plus ou moins avancées des précipités d'un grain donné.



De même qu'à  $0,84 \mu\text{m}$ , des cartographies ont été réalisées pour la couche d'épaisseur  $3,43 \mu\text{m}$ . La figure 4 regroupe l'ensemble des images obtenues.

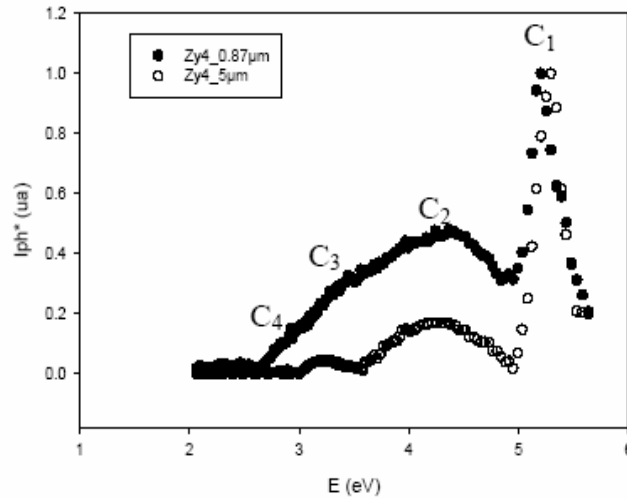


Contrairement au cas précédent, l'absence de photocourant à 2,41 eV indique que l'hématite n'est plus détectée sur cette couche. L'oxyde mixte est en revanche toujours présent mais en plus faible quantité par rapport au cas précédent. Enfin, la chromine de type p est uniformément répartie et semble être l'oxyde dont l'intensité du photocourant est la plus élevée. Comme l'hématite n'est pas détectée dans cette couche de 3,43  $\mu\text{m}$ , le laser ne pénètre vraisemblablement pas jusqu'à l'interface métal/oxyde. Par conséquent, les précipités dans cet alliage semblent s'oxyder progressivement pour donner au-delà d'un certain avancement essentiellement de la chromine de type p.

#### **IV.1.4. Zircaloy-4**

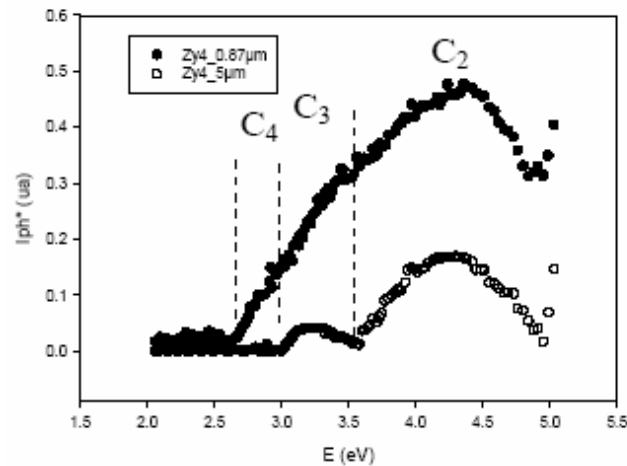
##### ***IV.1.4.1. Caractérisation macrophotoélectrochimique***

Les réponses spectrales normalisées des oxydes formés sur le Zircaloy-4, d'épaisseurs 0,87  $\mu\text{m}$  et 5,00  $\mu\text{m}$  sont présentées sur la figure IV.5.



**Figure IV.5** : Réponses spectrales macrophotoélectrochimiques normalisées à 5,35 eV des couches d'oxyde formées sur l'alliage Zircaloy-4 pendant 12 heures et 63 jours.

La première contribution observée pour les deux épaisseurs est C1 (5 eV), qui correspond à l'oxyde majoritaire, la zircone. Deux autres contributions sont clairement séparées pour l'oxyde de 5 µm, C3 (3 eV-3,5 eV) et C2 (3,5 eV-5 eV) qui correspondent respectivement à de la chromine de type n et de type p. Pour la couche de faible épaisseur, le chevauchement des pics de photocourant ne permet pas la distinction entre les différentes contributions. D'autre part, contrairement au spectre obtenu pour la couche de 5 µm, il apparaît une contribution C4 pour la couche de faible épaisseur, qui correspondrait à un oxyde mixte de type  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ . Les contributions aux basses énergies sont présentées sur la figure IV.6.



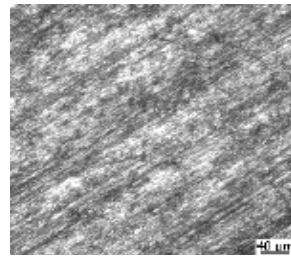
**Figure IV.6** : Détail des réponses spectrales macrophotoélectrochimiques aux basses énergies normalisées à 5,35 eV des couches d'oxyde formées sur l'alliage Zircaloy-4 pour deux épaisseurs, 0,87 µm et 5 µm.

#### ***IV.1.4.2. Caractérisation microphotoélectrochimique***

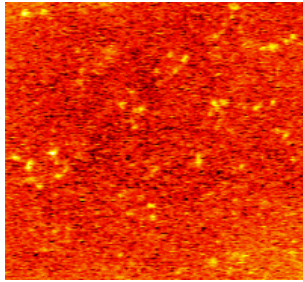
Les caractérisations microphotoélectrochimiques ne sont présentées qu'aux énergies de 2,71 et 3,53 eV car, à 2,41 eV, aucun photocourant n'est enregistré, ce qui est cohérent avec la macrophotoélectrochimie (pas de présence d'hématite). La figure IV.7 présente l'ensemble des cartographies obtenues pour la couche d'épaisseur 0,87  $\mu\text{m}$ . La distribution de l'oxyde mixte est relativement homogène et concorde avec celle observée lors de la caractérisation de la distribution des précipités  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  par microscopie optique en lumière polarisée. L'intensité du photocourant liée à la présence de chromine de type p ne semble pas être uniforme sur la zone étudiée. Certaines zones présentent en effet des photocourants relativement faibles. Cette observation indique que seule une partie des précipités est à un état d'oxydation avancé et probablement toujours en relation avec certains grains du substrat sous-jacent.

Aucun signal n'est obtenu à 5  $\mu\text{m}$  pour les deux énergies 2,41 eV et 2,71 eV, ce qui montre que les résultats de la macrophotoélectrochimie coïncident également avec ceux de la microphotoélectrochimie (absence d'hématite et d'oxyde mixte détectés à cette épaisseur). Deux zones ont été analysées à une énergie de 3,53 eV. Les cartographies sont présentées sur la figure IV.8. Elles montrent la présence de zones étendues d'absence de photocourant, contrairement à toutes les images réalisées précédemment qui étaient relativement homogènes. Cette caractéristique s'explique par la microstructure de la couche d'oxyde post-transitoire analysée (5  $\mu\text{m}$ ), qui présente, comme l'indique la figure III.22 f), des fissures et plus particulièrement des porosités ouvertes, qui correspondent vraisemblablement à des zones étendues non conductrices. Cette conclusion implique que le faisceau laser ne pénètre pas au-delà de 2,4  $\mu\text{m}$ , dans l'oxyde, épaisseur correspondant à la transition cinétique.

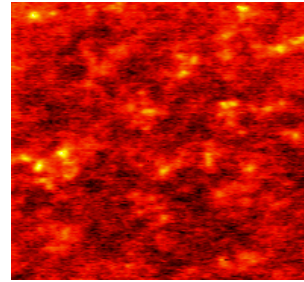
Finalement, au regard des analyses effectuées sur les couches formées sur Zircaloy-4, les précipités intermétalliques s'oxydent en formant dans un premier temps un oxyde mixte de type  $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_3$  et de la chromine de type n et p. L'oxyde mixte disparaît ensuite pour ne laisser place qu'à de la chromine. Le Fer s'est donc probablement dissout dans la zircone environnante.



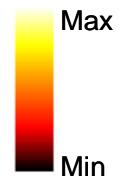
a) Image optique 400 μm × 400 μm



b) E = 2,71 eV  
(Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

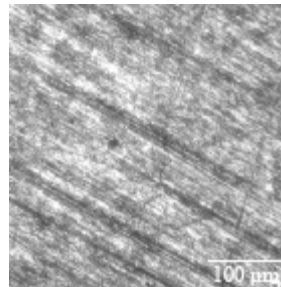


c) E = 3,53 eV  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

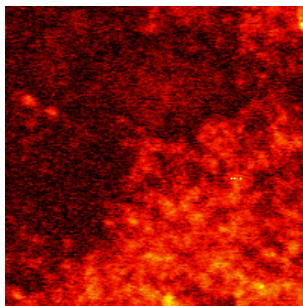


**Figure IV.7** : Cartographies microphotoélectrochimiques réalisées sur l'alliage Zircaloy-4 présentant une couche d'oxyde d'épaisseur 0,87 μm.

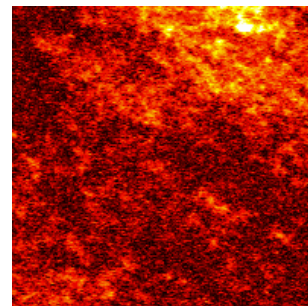
a) image optique, b) image à 2,71 eV, c) image à 3,53 eV.



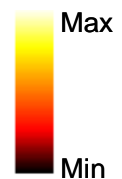
a) Image optique 400 μm × 400 μm



b) E = 3,53 eV (zone 1)  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



c) E = 3,53 eV (zone 2)  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figure IV.8** : Cartographies microphotoélectrochimiques réalisées sur l'alliage Zircaloy-4 présentant une couche d'oxyde d'épaisseur 5 μm

a) image optique, b) et c) images à 3,53 eV

**IV.1.5. Bilan sur les alliages type Zircaloy**

Les résultats des caractérisations photoélectrochimiques obtenus sur Zr-0,2%Fe-0,1%Cr et sur Zy4 sont respectivement résumés dans les tableaux IV.1 et IV.2.

		<b>Zr-0.2%Fe-0.1%Cr</b>	
		0,84 $\mu\text{m}$	3,43 $\mu\text{m}$
	Présence +		
	Absence -		
C1	ZrO <sub>2</sub>	+++++	+++++
C2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (p)	+	++
C3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (n)	++	+
C4	(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	++	+
C5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	-

**Tableau IV.1** : Résultats de la caractérisation photoélectrochimique réalisée sur deux couches d'oxyde formées en autoclave à 415°C et 100 bars, sur Zr-0,2%Fe-0,1%Cr, d'épaisseurs 0,84  $\mu\text{m}$  et 3,43  $\mu\text{m}$ .

		<b>Zircaloy-4</b>	
		0,87 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$
C1	ZrO <sub>2</sub>	+++++	+++++
C2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (p)	+	++
C3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (n)	++	+
C4	(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	++	-
C5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-

**Tableau IV.2** : Résultats de la caractérisation photoélectrochimique réalisée sur deux couches d'oxyde formées à 415°C et 100 bars, sur Zircaloy-4, d'épaisseurs 0,87  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ .

La macrophotoélectrochimie et la microphotoélectrochimie ont permis de mettre en évidence les phases semi-conductrices présentes dans l'oxyde, leur évolution avec le temps d'oxydation, ainsi que leur distribution spatiale à l'échelle mésoscopique. L'oxyde de 0,87  $\mu\text{m}$  d'épaisseur formé sur Zircaloy-4 contient de la chromine de type n et de type p et un



oxyde mixte du type  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ . Après la transition cinétique, l'oxyde mixte n'est plus détecté, ce qui est en accord avec les observations MET effectuée par D. Pêcheur [Pêc-93] montrant que le fer est dissous dans la zircone environnante au-delà d'un certain avancement. La chromine de type p devient de plus majoritaire devant la chromine de type n. L'analyse de la couche de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur par microphotoélectrochimie a montré également de grandes zones d'absence de photocourant probablement corrélées aux zones de décohésion observées par MEB après la transition. Les autres essais réalisés sur Zr-0.2%Fe-0.1%Cr ont révélé, pour une épaisseur d'oxyde de 0,84  $\mu\text{m}$ , de la chromine de type n et de type p, de l'oxyde mixte  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  et de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , laquelle n'est pas observée sur Zircaloy-4. Pour la couche de 3,43  $\mu\text{m}$ , la chromine de type p devient majoritaire devant celle de type n. La signature de l'oxyde mixte est toujours recensée mais avec une plus faible intensité. L'hématite n'est, quant à elle, plus détectée. La présence d'hématite dans l'alliage Zr-0.2%Fe-0.1%Cr et non dans Zircaloy-4, pourrait être expliquée, soit par le fait que lorsque la zircone est dopée par l'étain (Zircaloy-4), la mobilité de  $\text{Fe}^{3+}$  est plus élevée que dans l'alliage Zr-0,2%Fe-0,1%Cr [Li-94] ( $D_{\text{Fe}^{3+}/\text{Zr}4} > D_{\text{Fe}^{3+}/\text{Zr}0.2\%\text{Fe}0.1\%\text{Cr}}$ ), soit résulter de la présence de précipités  $\text{Zr}_2\text{Fe}$  dans le Zr-0,2%Fe-0,1%Cr et non dans l'alliage Zircaloy-4, lesquels s'oxyderaient en formant de l'hématite.

Remarque :

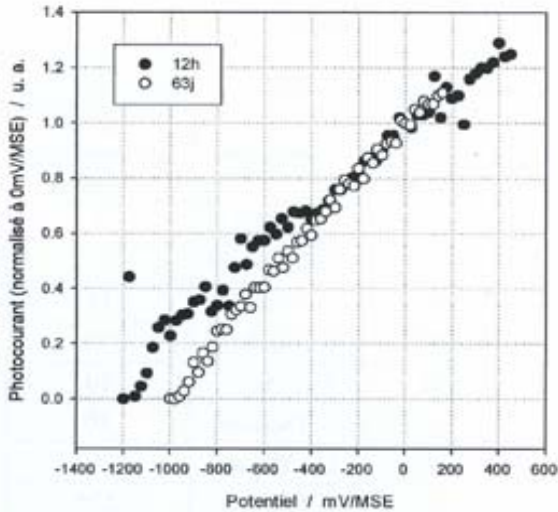
L'étain dans le Zircaloy-4 est en solution solide dans l'alliage métallique et est *a priori* dissout dans la zircone lors de l'oxydation [IAEA-98]. Cependant, il n'est pas exclu que l'étain démixe partiellement aux joints de grains pour précipiter sous forme de dioxyde d'étain [Tak-00]. Dans ce cas, cette phase semi-conductrice contribue au spectre macrophotoélectrochimique et participe à la contribution C2 et/ou C3, étant donné son GAP à 3-3,5eV. En outre, nous avons décidé d'attribuer les différentes contributions aux oxydes issus des précipités.

Les résultats très intéressants obtenus avec cette technique sur les couches d'oxydes formées sur les alliages type Zircaloy nous ont conduits à effectuer une étude similaire sur l'alliage Zr-1%Nb. Cependant, celle-ci s'est limitée à une étude macroscopique, du fait de la nature des phases présentes sur ces alliages ( $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), dont le gap se situe entre 3,6 eV et 4,87 eV [Mor-80], ces valeurs dépassant l'énergie du laser utilisé en microphotoélectrochimie.

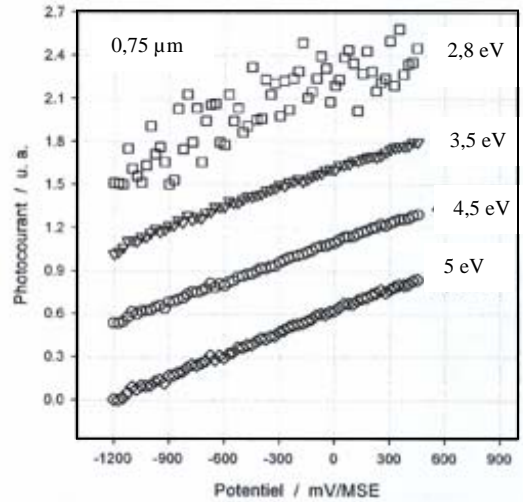
#### **IV.1.6. Zr-1%Nb**

##### ***IV.1.6.1. Caractérisation macrophotoélectrochimique***

Deux épaisseurs d'oxyde formées à 415°C et 100 bars de vapeur d'eau ont été analysées lors de ces caractérisations : 0,75  $\mu\text{m}$  et 7,9  $\mu\text{m}$ , après, respectivement, 12 heures et 63 jours d'oxydation. Dans un premier temps, une étude en potentiel avait pour objectif d'identifier le type de semi-conduction des oxydes formés (n et/ou p). Les bornes de la plage de potentiel choisie (de -1200 mV/MSE à +500 mV/MSE) correspondent aux limites de réduction cathodique du proton et d'oxydation anodique de l'eau encadrant le domaine de stabilité de l'électrolyte utilisée ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,1M) sur cet alliage. La figure IV.9 montre les réponses spectrales en potentiel obtenues sous lumière blanche. Les résultats obtenus en lumière monochromatique à différentes énergies (2,8 eV, 3,5 eV, 4,5 eV et 5 eV) sont présentés sur la figure IV.10. Dans tous les cas, l'évolution du photocourant avec le potentiel de polarisation des couches d'oxyde est croissante, quasi linéaire et monotone. Ceci indique que les différentes phases semi-conductrices présentes dans la couche sont exclusivement de type n (photocourant positif au potentiel anodique).

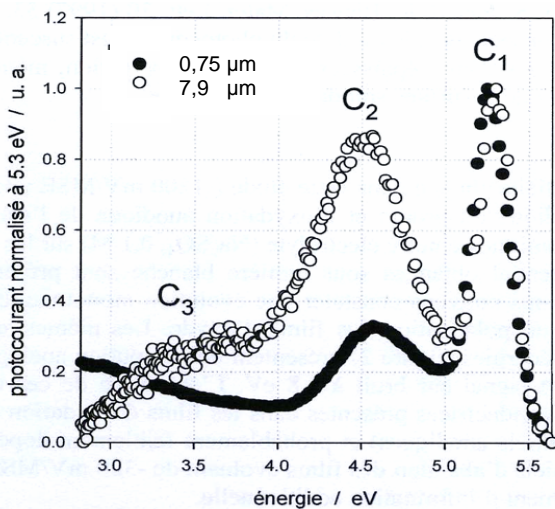


**Figure IV.9** : Photocaractéristiques en potentiel obtenues sous lumière blanche sur Zr-1%Nb pour des épaisseurs d'oxyde de 0,75  $\mu\text{m}$  (12h) et 7,90  $\mu\text{m}$  (63j).

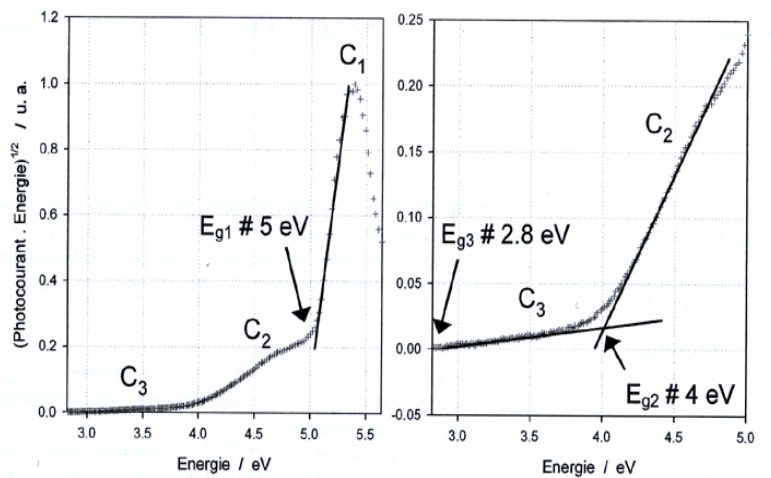


**Figure IV.10** : Photocaractéristiques en potentiel obtenues sous lumière monochromatique à différentes énergies sur Zr-1%Nb pour une épaisseur de 0,75  $\mu\text{m}$ .

Après avoir effectué cette étude en potentiel, des photocaractéristiques en énergie ont été enregistrées sous polarisation anodique à +500 mV/MSE. La figure IV.11 regroupe les spectres obtenus sur les deux échantillons. Ces spectres montrent que trois contributions peuvent être distinguées malgré la complexité du signal. Une contribution de plus haute énergie C1 à 5,2 eV. Une contribution C2, aux alentours de 4,5 eV, dont le module est plus important pour le film d'oxyde le plus épais, et une contribution aux basses énergies C3 difficilement identifiable. Pour mesurer le gap de chaque contribution, il est nécessaire de passer par une transformée linéaire de type  $(\text{photocourant} \times \text{énergie})^{1/2} = f(\text{énergie})$ . La figure IV.12 indique les linéarisations nécessaires à la détermination des gaps et les extrapolations à photocourant nul.



**Figure IV.11** : Photocaractéristiques en énergie normalisées au maximum de photocourant (5,35 eV) pour les couches d'épaisseurs 0,75 et 7,90  $\mu\text{m}$ .



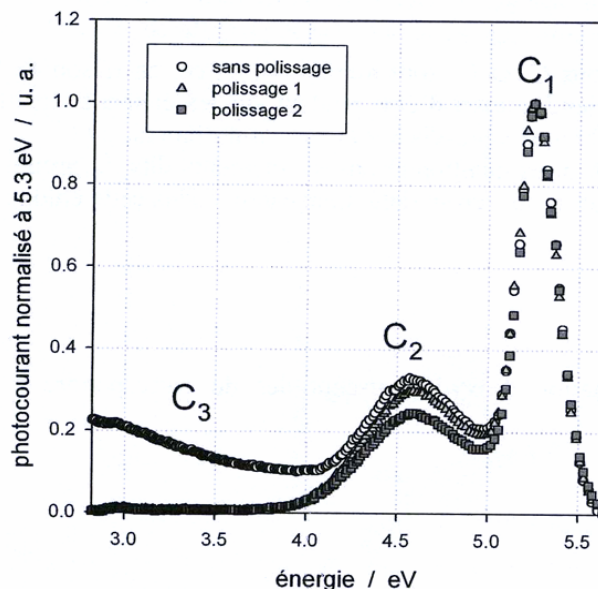
**Figure IV.12** : Transformées linéaires des photocaractéristiques en énergie pour la couche d'épaisseur 0,75  $\mu\text{m}$ .

La contribution C2 provient d'une phase semi-conductrice de gap 4eV, qui peut correspondre à  $\text{NbO}_2$  et/ou à  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [Mor-80]. En effet, d'après la littérature, le gap de  $\text{NbO}_2$  vaut environ 3,6 eV et celui de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est compris entre 3,2 et 4,87 eV. Les analyses ESCA détaillées dans les paragraphes suivants montreront clairement que le niobium est au degré d'oxydation +V. La contribution C2 sera donc attribuée à  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Concernant la contribution C3 de l'échantillon à 7,9 $\mu\text{m}$ , son gap est de 2,8 eV et pourrait correspondre à l'oxyde mixte  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  (2,65 eV), en raison de la présence de précipités hexagonaux du type  $\text{Zr}(\text{Nb, Fe, Cr})_2$  dans la matrice.

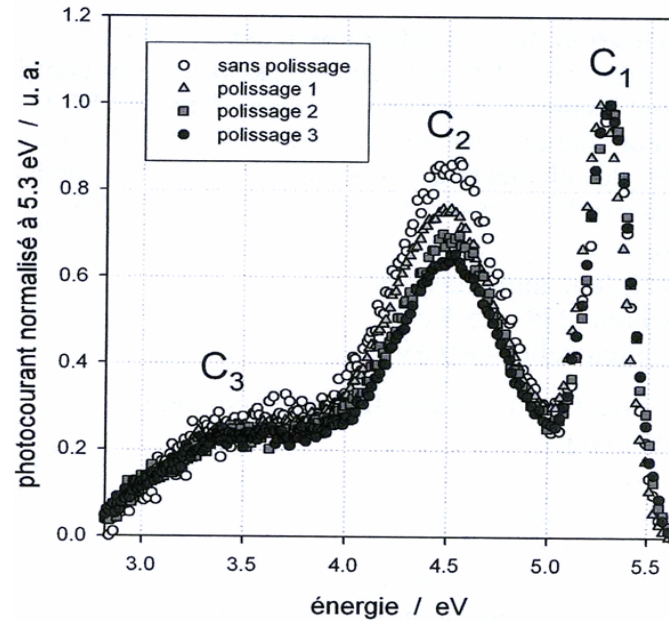
Afin de localiser en profondeur les phases semi-conductrices précédentes dans la zircone, les couches d'oxyde ont subi des polissages successifs par un gel de silice colloïdale et ont ensuite été caractérisées par macrophotoélectrochimie. Les résultats sont présentés sur les figures IV.13 et IV.14.

Trois enseignements peuvent être tirés des spectres obtenus après polissage. Le module de la contribution C2 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) augmente avec le temps d'oxydation. Deuxièmement, la contribution C3 ( $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ ) disparaît complètement après le polissage pour la couche de faible épaisseur (figure IV.13). Enfin, une décroissance de la contribution C2 est observée avec le nombre de polissages effectués. Ce polissage étant relativement léger et cette contribution C2 signant la présence de la phase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , un enrichissement en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a lieu probablement en surface pendant l'oxydation de cet alliage.

Les techniques photoélectrochimiques ont permis d'identifier les différentes phases semi conductrices existant dans les couches d'oxyde formées sur les alliages de zirconium, leur évolution avec le temps d'oxydation et leur localisation dans la couche d'oxyde. Des informations d'ordre morphologique (état de la couche après la transition cinétique) ont également été obtenues grâce à ces techniques. Pour pouvoir proposer un mécanisme d'oxydation des précipités intermétalliques, et comprendre la différence de réactivité à haute pression entre Zr pur et Zircaloy-4, les couches d'oxyde formées sur ces alliages ont été caractérisées par DRX.



**Figure IV.13** : Photocaractéristiques en énergie pour différents degrés de polissage obtenues sur la couche d'oxyde de 0,75  $\mu\text{m}$  formée sur Zr-1%Nb.



**Figure IV.14** : Photocaractéristiques en énergie pour différents degrés de polissage obtenus sur la couche d'oxyde de  $7,9 \mu\text{m}$  formée sur Zr-1%Nb.

#### IV.2. Caractérisation des couches d'oxyde formées sur zirconium pur et Zircaloy-4 par DRX

Compte tenu des différences de vitesse d'oxydation entre Zircaloy-4 et Zr pur à haute pression, nous avons caractérisé les couches d'oxyde formées sur ces matériaux par DRX, afin d'identifier les phases de zircone présentes dans l'oxyde (monoclinique ou quadratique), ainsi que la taille des cristallites de zircone monoclinique correspondante. Une brève description de la technique d'analyse DRX et les formules utilisées pour l'évaluation du diamètre des cristallites de zircone monoclinique et pour le calcul du pourcentage de zircone quadratique sont présentées en annexe 5.

Les échantillons retenus pour ces caractérisations sont présentés dans le tableau IV.3.

Alliages	Conditions d'oxydations	Temps d'oxydation	X ( $\mu\text{m}$ )
Zr pur	2 à 10 bars, vapeur d'eau	13 jours	6,5
Zr pur	10 bars, vapeur d'eau	12 heures	2,4
Zr pur	10 bars, vapeur d'eau	1 jour	3,7
Zr pur	100 bars, vapeur d'eau	12 heures	~0,9
Zircaloy-4	0,07 bars, vapeur d'eau	7 jours	1-2 $\mu\text{m}$
Zircaloy-4	10 bars, vapeur d'eau	2 jours	~0,9-1
Zircaloy-4	100 bars, vapeur d'eau	12 heures	0,84

**Tableau IV.3** : Echantillons analysés par DRX

Les figures IV.15 et IV.16 montrent les différents diffractogrammes obtenus sur ces échantillons. Après avoir effectué une analyse semi-quantitative, et une intégration des

spectres, le pourcentage de zircon quadratique, ainsi que la taille des cristallites de zircon monoclinique ont été estimés pour chaque échantillon analysé. Ces évaluations sont données dans le Tableau IV.4.

Alliages	Conditions d'oxydations	Temps d'oxydation	%(q)	Tailles des cristallites (nm)
Zr pur	2 à 10 bars, vapeur d'eau	13 jours	< limite de détection	30,5 (±0,7)
Zr pur	10 bars, vapeur d'eau	12 heures	1%(±0,4%)	27 (±0,8)
Zr pur	10 bars, vapeur d'eau	2 jours	< limite de détection	22,8 (±0,4)
Zr pur	100 bars, vapeur d'eau	12 heures	< limite de détection	25,6 (±1)
Zircaloy-4	0,07 bars, vapeur d'eau	7 jours	9%(±1,9%)	18 (±0,5)
Zircaloy-4	10 bars, vapeur d'eau	2 jours	2%(±0,7%)	19,6 (±0,6)
Zircaloy-4	100 bars, vapeur d'eau	12 heures	4%(±0,8%)	18,5 (±0,5)

**Tableau IV.4** : Tableau récapitulatif des pourcentages de zircon quadratique et des tailles de cristallites.

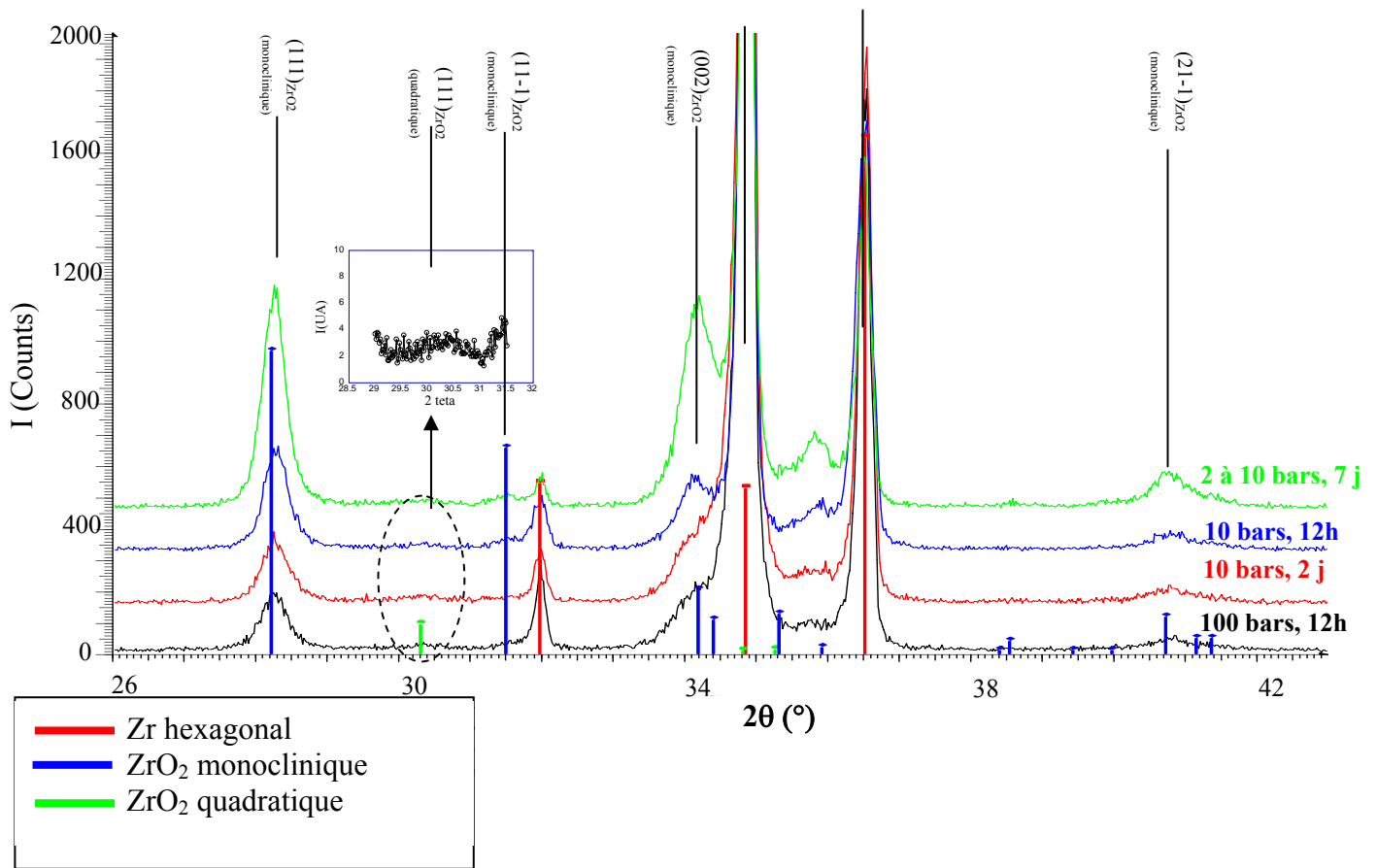


Figure IV.15 : Diffractogrammes obtenus sur des oxydes formés sur Zr pur, sous vapeur d'eau à 415°C.

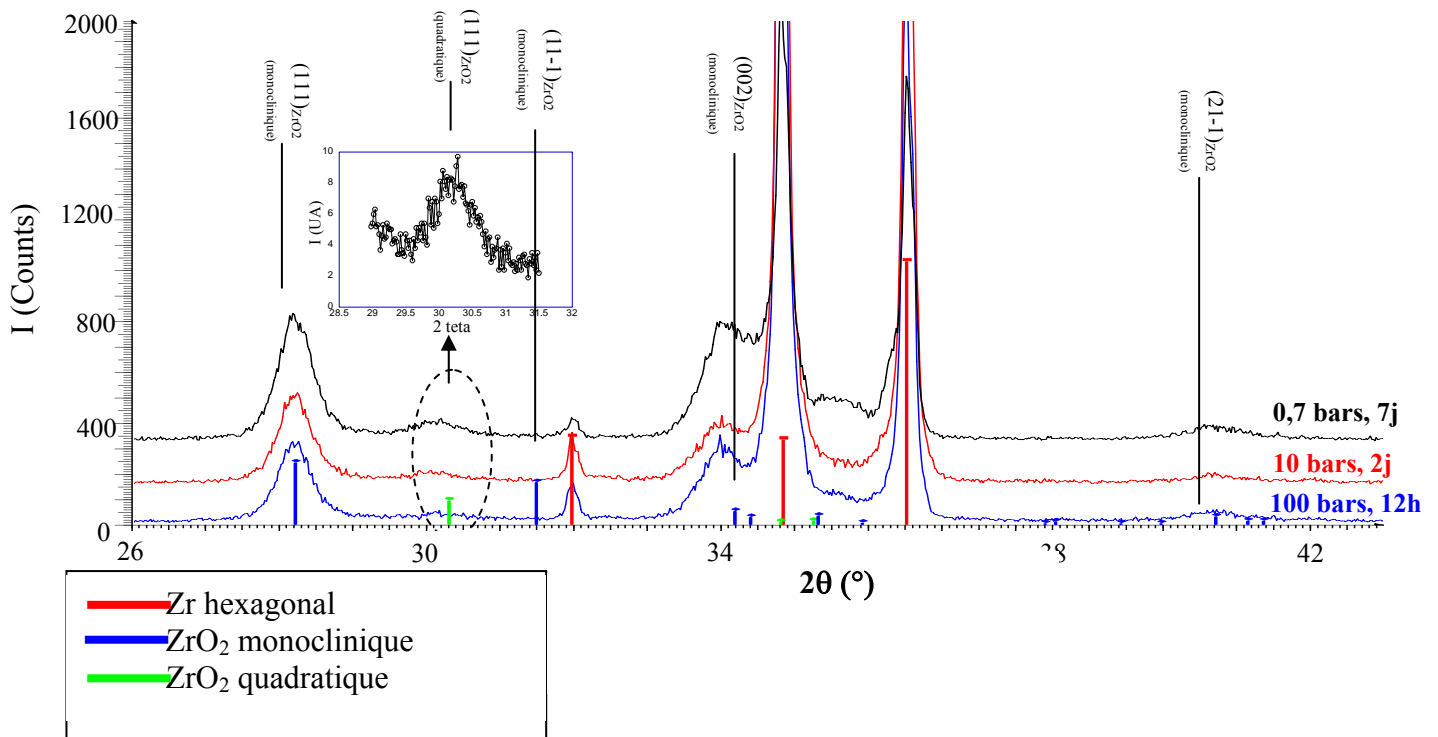


Figure IV.16 : Diffractogrammes obtenus sur des oxydes formés sur Zircaloy-4, sous vapeur d'eau à 415°C.

Trois conclusions majeures peuvent être tirées :

- très peu de zircone quadratique est détectée dans les couches d'oxyde formées sur Zr pur (1% ou inférieur à la limite de détection),
- la présence de zircone quadratique est principalement observée dans les couches d'oxyde formées sur Zircaloy-4,
- la taille des cristallites de zircone monoclinique formés sur Zircaloy-4 est plus faible que celle formés sur Zr pur, quelles que soient les conditions d'oxydation.

Nous proposerons, dans le chapitre V, une interprétation de cette stabilisation par les précipités.

### IV.3. Caractérisation des couches d'oxyde formées sur les alliages de zirconium par analyse ESCA

La spectroscopie de photoélectrons ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis) ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est l'une des techniques les plus utilisées pour l'analyse de surface. Outre l'identification des éléments présents à l'interface externe des couches d'oxyde, cette technique permet généralement leur quantification (analyse semi-quantitative) et la détermination de leur degré d'oxydation. L'objectif de cette étude est d'analyser la surface des zircons formées lors de l'oxydation des alliages de type Zircaloy et de type Zr-x%Nb. Dans un premier temps, une étude bibliographique a été réalisée afin de localiser les énergies de liaisons des espèces chimiques susceptibles d'être présentes.

Un bref rappel sur le principe de la méthode, suivi de la localisation des doublets caractéristiques ainsi que l'approche retenue pour la quantification introduisent ce paragraphe.

#### IV.3.1. Principe de l'ESCA

L'irradiation d'une surface par un rayonnement X conduit à l'émission d'électrons de cœur issus des couches électroniques profondes. Lors de l'excitation d'un atome par un photon d'énergie  $h\nu$ , une partie de cette énergie est utilisée pour libérer l'électron du noyau. Le reste est absorbé sous forme d'énergie cinétique par l'électron ( $E_c$ ). L'énergie de liaison ( $E_l$ ) est déduite de l'énergie cinétique mesurée par la relation (E.IV.1) :

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi \quad (\text{E.IV.1})$$

où  $h\nu$  est l'énergie du photon incident,  $E_c$  l'énergie cinétique,  $E_l$  l'énergie de liaison et  $\Phi$  l'énergie due au travail d'extraction du spectromètre.

Un appareil d'analyse ESCA est généralement constitué :

- d'un porte-échantillon,
- d'une source de rayons X destinée à irradier l'échantillon,
- d'un analyseur mesurant l'énergie cinétique des électrons issus de l'échantillon excité,
- d'un canon à ions utilisé pour les abrasions ioniques, en général on utilise un canon à ions  $\text{Ar}^+$ , accélérés à une énergie de 0,1 à 5 keV.

Le dispositif détaillé est décrit en annexe 6.

Le spectre général obtenu par ESCA présente des pics photoélectroniques caractéristiques des éléments présents à la surface analysée (Figure IV.17). La première acquisition se fait avec un maximum d'intensité et une énergie de passage de 100 eV. L'énergie de passage est liée à la différence de potentiel entre les deux hémisphères du détecteur, ce

dernier paramètre expérimental permet de fixer en particulier le rapport résolution énergétique/intensité. En général, cette première acquisition permet de cibler les éléments qui nécessitent une analyse approfondie. Ceux-ci sont alors étudiés avec une résolution de 0,3 eV et une énergie de passage de 20 eV.

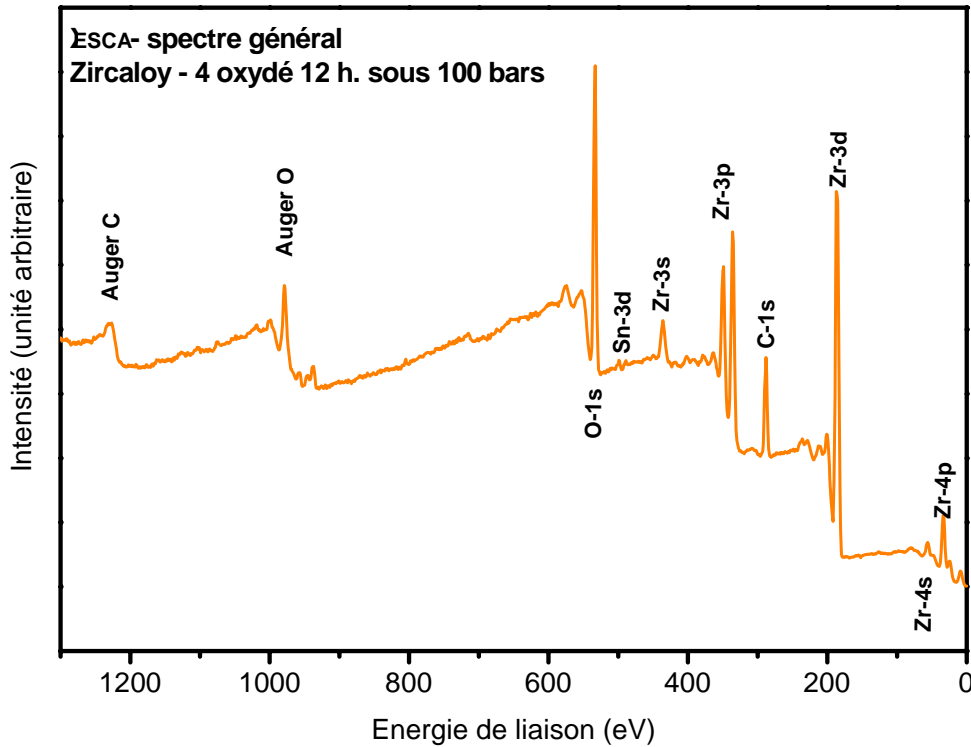
Le Tableau IV.5 regroupe les valeurs des énergies de liaison  $E_1$  des éléments que nous avons analysés au cours de cette étude.

Elément	Pic / Doublet	Niveaux d'oxydation	Energie de liaison (eV)
Zr	Pic 3d <sub>5/2</sub> $E_1(3d_{3/2})-E_1(3d_{5/2}) = 2,4 \text{ eV}$	Zr <sup>4+</sup> (3d <sub>5/2</sub> )	182,6 ± 0,1
		Zr <sup>3+</sup> (3d <sub>5/2</sub> )	181,6 ± 0,1
		Zr <sup>2+</sup> (3d <sub>5/2</sub> )	180,5 ± 0,1
		Zr <sup>+</sup> (3d <sub>5/2</sub> )	180,5 ± 0,1
		Zr <sup>0</sup> (3d <sub>5/2</sub> )	179,5 ± 0,1
Sn	Pic 3d <sub>5/2</sub>	Sn <sup>4+</sup> / Sn <sup>2+</sup>	486,8 ± 0,5
		Sn <sup>0</sup>	484,8 ± 0,2
Nb	Pic 3d <sub>5/2</sub> $E_1(3d_{3/2})-E_1(3d_{5/2}) = 2,4 \text{ eV}$	Nb <sup>5+</sup> (3d <sub>5/2</sub> )	207,3 ± 0,1
		Nb <sup>4+</sup> (3d <sub>5/2</sub> )	206 ± 0,1
		Nb <sup>2+</sup> (3d <sub>5/2</sub> )	204 ± 0,1
		Nb <sup>0</sup> (3d <sub>5/2</sub> )	202,2 ± 0,1
O	Pic 1s	O <sup>2-</sup>	530,5
		M-OH / C-O	532,0 ± 0,5
		H <sub>2</sub> O / C=O	533,8 ± 0,5
C	Pic 1s	C-C / C-H	284,6 ± 0,1
		C-O	286,5 ± 0,2
		O-C=O	288,8 ± 0,2
Si	Pic 2p	Si <sup>4+</sup>	103,5 ± 0,2
		Si <sup>0</sup>	99,1 ± 0,5

**Tableau IV.5** : Energies de liaison pour les éléments susceptibles d'être présents à la surface de nos échantillons.

Lors de l'analyse d'un échantillon isolant, les charges ne peuvent s'écouler facilement, ce qui conduit au déplacement des pics en énergie de liaison. La référence choisie pour corriger l'effet de charge provenant du caractère isolant de la zircone est le carbone C 1s, essentiellement les liaisons C-C et C-H. Ces espèces aliphatiques sont présentes à la surface de tous les échantillons et proviennent essentiellement de la pollution atmosphérique. L'énergie du pic du carbone a été fixée à 284,6 eV.





**Figure IV.17** : Exemple d'un spectre général obtenu par ESCA

Toute étude de matériau par cette technique commence par l'acquisition d'un spectre général de la surface de l'échantillon. La figure IV.17, montre ce spectre global obtenu sur un échantillon de Zircaloy-4 oxydé en autoclave sous haute pression de vapeur d'eau à 415°C pendant 12 heures. Ce spectre est composé des pics photoélectriques caractéristiques des niveaux d'énergie excités des éléments présents à la surface des échantillons. L'intérêt du spectre général est l'identification des pics les plus intenses de chaque élément à analyser, typiquement, ceux du Zr-3d pour le zirconium, Nb-3d pour le niobium, Sn-3d pour l'étain, O-1s pour l'oxygène et C-1s pour le carbone. Le degré d'oxydation est déterminé à partir des énergies de liaison mesurées.

Une fois les spectres acquis, ils sont traités à l'aide du logiciel AVANTAGE de ThermoFisher Scientific. Ce logiciel permet d'effectuer les opérations de lissage des spectres, de correction de l'effet de charge à partir du pic du carbone C-1s, de recombinaison et de quantification.

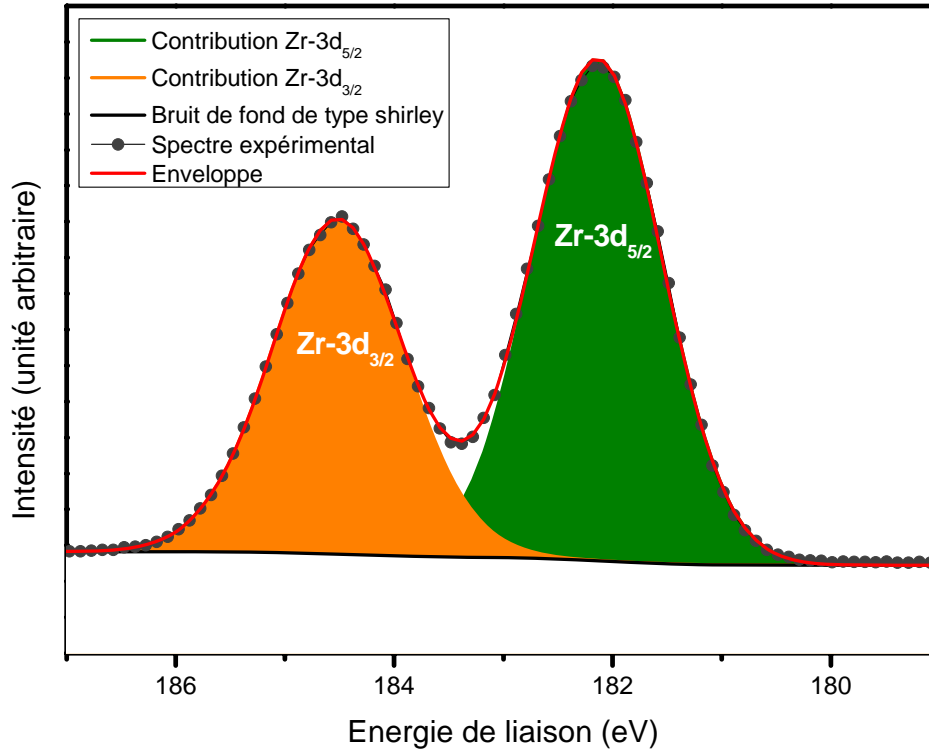
La Figure IV.18 illustre un spectre recomposé du doublet  $Zr3d_{5/2}$  et  $Zr3d_{3/2}$ . Lors de l'analyse de ces spectres nous avons fixé plusieurs critères pour que la recombinaison soit réalisée de manière rigoureuse et systématique.

Ces critères sont :

1. Le pic de référence est celui du carbone C 1s situé à 284,6 eV.
2. La largeur à mi-hauteur doit être la même pour les 2 pics d'un même doublet.
3. Le rapport entre les hauteurs des pics 3/2 et 5/2 des orbitales 3d d'une espèce doit être de 2/3.

4. Le rapport entre les hauteurs des pics 1/2 et 3/2 des orbitales 3p d'une espèce doit être de 1/2.

5. L'écart en énergie entre les 2 pics d'un doublet doit correspondre à la valeur de la littérature.



**Figure IV.18** : Spectre ESCA recomposé des pics Zr-3d pour l'alliage Zircaloy-4 oxydé 12 heures à 415°C et sous 100 bars de vapeur d'eau.

#### IV.3.1.1. Quantification des éléments

Concernant la quantification des éléments, la concentration atomique d'une espèce  $i$  est reliée à l'intensité du pic photoélectrique par la relation (E.IV.2):

$$dI_i = N_i \Omega_0 \frac{d\sigma_i}{d\Omega} F T_i \exp\left(-\frac{x}{\lambda_i \sin \alpha}\right) dx \quad (\text{E.IV.2})$$

eAvec  $\Omega_0$  : Angle solide d'acceptance du spectromètre

$\frac{d\sigma_i}{d\Omega}$  : Section efficace différentielle de photoionisation

$F$  : Flux de photons incident

$T_i$  : Facteur de transmission de l'analyseur

$\lambda_i$  : Longueur d'atténuation des électrons dans l'échantillon

$\alpha$  : Angle entre la surface de l'échantillon et la direction d'analyse.

Notons que toutes nos analyses sont faites perpendiculairement à l'échantillon, donc avec un angle  $\alpha$  de  $90^\circ$ . L'intégration de la relation précédente montre que 95 % du signal provient d'une épaisseur inférieure à  $3\lambda \cdot \sin\alpha$ , soit environ 5 nm. L'intensité  $I_i$  d'un pic dans le cas d'un solide homogène semi-infini est définie par (E.IV.3) et (E.IV.4) :

$$I_i = K \sin \alpha \cdot N_i \frac{d\sigma_i}{d\Omega} \lambda_i T_i \quad (\text{E.IV.3})$$

$$I_i = K \sin \alpha \cdot N_i \frac{d\sigma_i}{d\Omega} \lambda_i T_i \text{ pour } \alpha = 90^\circ \quad (\text{E.IV.4})$$

où K est une constante caractéristique de l'appareillage.

L'intensité d'un pic photoélectrique est donc proportionnelle à la concentration atomique  $N_i$  de l'espèce et à un coefficient  $SF_i$  dit **facteur de sensibilité** de l'espèce  $i$ , défini par la relation (E.IV.5) :

$$SF_i = K \frac{d\sigma_i}{d\Omega} \lambda_i T_i \sin \alpha \quad (\text{E.IV.5})$$

La relation finale entre la concentration atomique d'un élément  $i$  dans un solide constitué de  $j$  éléments et l'intensité photoélectrique est donnée par (E.IV.6) :

$$N_i = (I_i / SF_i) / \sum (I_j / SF_j) \quad (\text{E.IV.6})$$

Les facteurs de sensibilité ( $SF_i$  C 1s = 1) utilisés lors de nos quantifications ont été évalués avec l'approche de Scofield [Sco-75]. Le Tableau IV.6 résume les valeurs des facteurs de sensibilité adoptés par la suite pour la quantification des spectres.

Pic	Facteur de sensibilité ( $SF_i$ )
C-1s C-C/C-H	1
C-1s O-C=O	1
C-1s C-O	1
O-1s O2-	2,93
O-1s OH-	2,93
O-1s H2O	2,93
Zr-3d <sub>5/2</sub>	4,17
Zr-3d <sub>3/2</sub>	2,87
Sn-3d <sub>5/2</sub>	14,8
Sn-3d <sub>3/2</sub>	10,25
Nb-3d <sub>5/2</sub>	4,86
Nb-3d <sub>3/2</sub>	3,35

Tableau IV.6 : Facteurs de sensibilité des différentes espèces calculés avec l'approche de Scofield [Sco-75].

### IV.3.2. Résultats expérimentaux

L'ensemble des échantillons oxydés sont présentés dans le tableau IV.7. La présentation des résultats est divisée en deux parties, celle concernant les alliages type Zircaloy, et celle relative aux alliages Zr-x%Nb. Pour chaque alliage étudié, cette présentation sera structurée comme suit :

- spectre de l'élément d'intérêt après recombposition,
- comparaison avec les valeurs des pics en énergie de liaison issues de la littérature,

- tableaux de quantification.

Les premiers résultats exposés sont ceux des alliages de référence non oxydés possédant seulement une couche d'oxyde natif (couche passive d'épaisseur  $\approx 5-10$  nm). L'épaisseur de cette couche est du même ordre de grandeur que la profondeur analysée par ESCA. Les différents échantillons analysés sont décrits dans le Tableau IV.7.

Alliage	Milieu oxydant	Durée	Pression	Mode d'oxydation	Epaisseur de zircone
Zr-1.15%Sn	-H <sub>2</sub> O <sub>(vap)</sub> 415°C	-12 h -12 h	-100 bars -100 bars	-Autoclave 4L -Autoclave 4L	Oxyde natif X = 460 nm X = 460 nm
Zircaloy-4	-H <sub>2</sub> O <sub>(vap)</sub> 415°C	-12 h -12 h - 63 j	-10 bars -100 bars -100 bars	-Autoclave 4L -Autoclave 4L -Autoclave 4L	Oxyde natif X = 740nm X = 870nm X = 5 µm
	- Conditions REP	- 83 j	-187 bars	- Autoclave 0,5L	X = 1,76 µm
Zr-0.2%Nb	-H <sub>2</sub> O <sub>(vap)</sub> 415°C	-12 h - 63 j -12 h -63 j	-10 bars - 10 bars -100 bars -100 bars	-Autoclave 4L -Autoclave 4L -Autoclave 4L - Autoclave 4L	Oxyde natif X = 590 nm X = 3,18 µm X = 610 nm X = 3,23 µm
	- Conditions REP	- 83 j	-187 bars	- Autoclave 0,5L	X = 1,77 µm
Zr-0.4%Nb	-H <sub>2</sub> O <sub>(vap)</sub> 415°C	-12 h -63 j -12 h - 63j	-10 bars -10 bars -100 bars - 100 bars	-Autoclave 4L -Autoclave 4L -Autoclave 4L - Autoclave 4L	Oxyde natif X = 720 nm X = 4,22 nm X = 630 nm X = 4,44µm
	- Conditions REP	- 83 j	-187 bars	- Autoclave 0,5L	X = 3,21 µm
Zr-1%Nb	-H <sub>2</sub> O <sub>(vap)</sub> 415°C	-12 h -63 j -12 h -63 j -7 j - 7j - 7j	-10 bars - 10 bars -100 bars -100 bars - 2 bars - 0,1 bars - 0,07 bars	-Autoclave 4L -Autoclave 4L -Autoclave 4L -Autoclave 4L -Thermobalance haute pression -Thermobalance -Thermobalance	Oxyde natif X = 650 nm X = 5,5µm X =750 nm X =7,9 µm X = 1,5 µm X =1,2 µm Non mesurée
	- Conditions REP	-85 j	-187 bars	Autoclave 0.5L	X = 4,1 µm
	- Oxygène sec (415°C)	- 7 j	- 1 bars	- Thermobalance basse pression	X = 333 nm

Tableau IV.7 : Ensemble des échantillons analysés par ESCA.

### IV.3.2.1. Alliages type Zircaloy

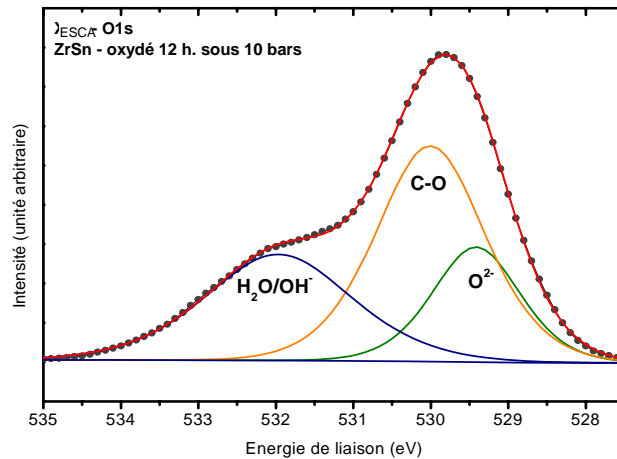
Pour juger de l'éventuelle ségrégation de l'étain en surface, deux alliages ont été analysés. Un binaire Zr-1,15%Sn (ZrSn) et l'alliage Zircaloy-4.

#### IV.3.2.1.1. Zr-1,15 % Sn

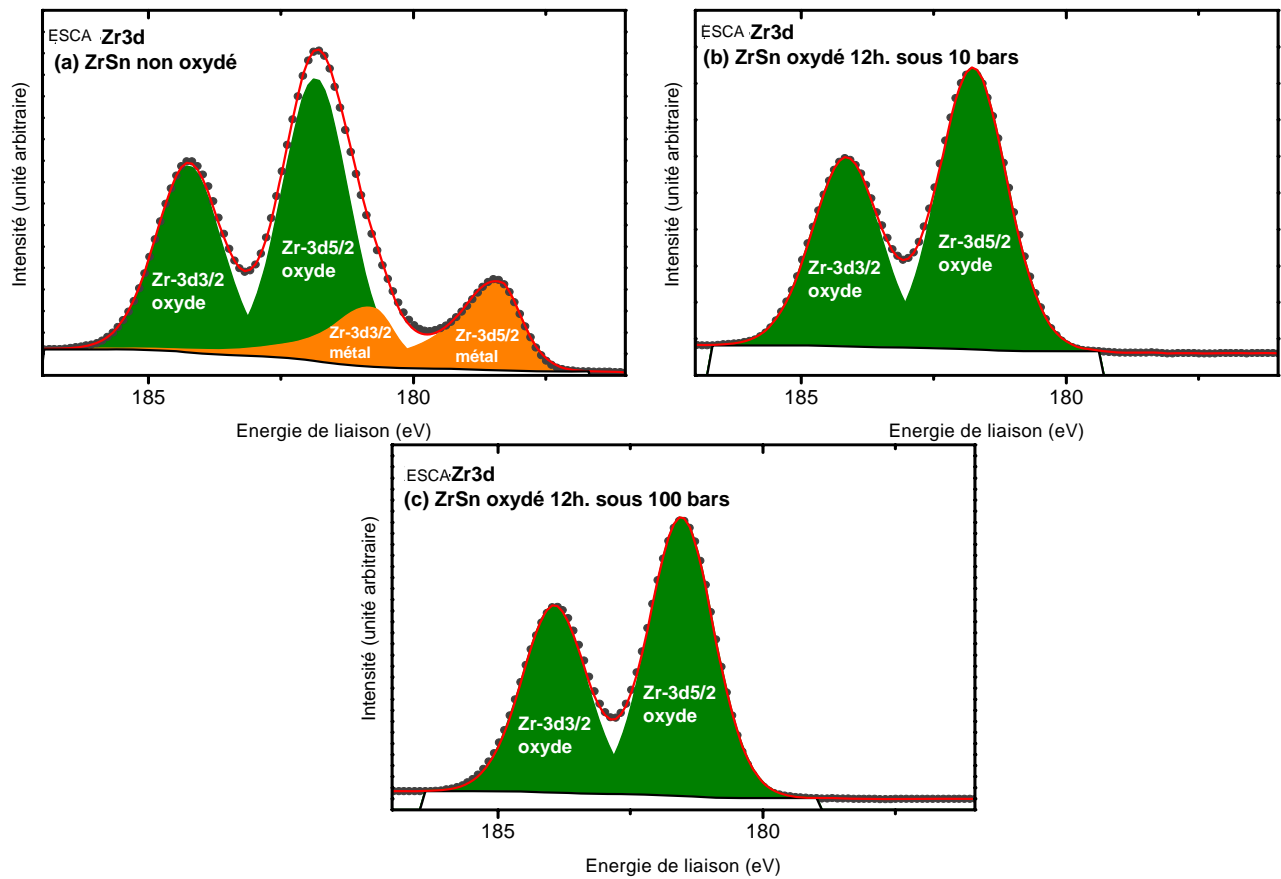
Trois échantillons du binaire Zr-1,15%Sn ont été étudiés. Le premier est l'alliage de référence non oxydé, le second un échantillon oxydé 12 heures sous 100 bars de vapeur d'eau à 415 °C et le dernier à 10 bars de vapeur d'eau et 415 °C pendant 12 heures. Seuls les échantillons oxydés pendant 12 heures ont été analysés, en raison du comportement catastrophique de cet alliage dans ces conditions. En effet, après 12 jours d'oxydation, la couche d'oxyde formée sur cet alliage est complètement desquamée.

Pour ce matériau, tous les pics des spectres (O-1s, Zr-3d et Sn-3d) seront présentés, ce qui permettra de clarifier notre méthodologie de recombinaison. Pour les autres alliages, seule la recombinaison des éléments ciblés sera exposée : Sn-3d pour Zircaloy-4 et Nb-3d pour Zr-x%Nb. Après oxydation sous vapeur d'eau, comme l'illustre la figure IV.19, l'oxygène est présent en surface sous trois formes :  $O^{2-}$  lié à  $ZrO_2$ , C-O provenant de la pollution organique et  $OH^-$  des molécules d'eau adsorbée.

Pour le binaire Zr-1,15%Sn, les éléments majoritaires sont le zirconium et l'étain. La figure IV.20 montre le spectre obtenu lors de la recombinaison des pics du doublet Zr-3d sur les échantillons non oxydé, oxydé 12 heures sous 10 bars de vapeur d'eau et oxydé 12 heures à 100 bars de vapeur d'eau. La Figure IV.21 présente, quant à elle, les résultats obtenus pour le doublet Sn-3d sur les mêmes échantillons.

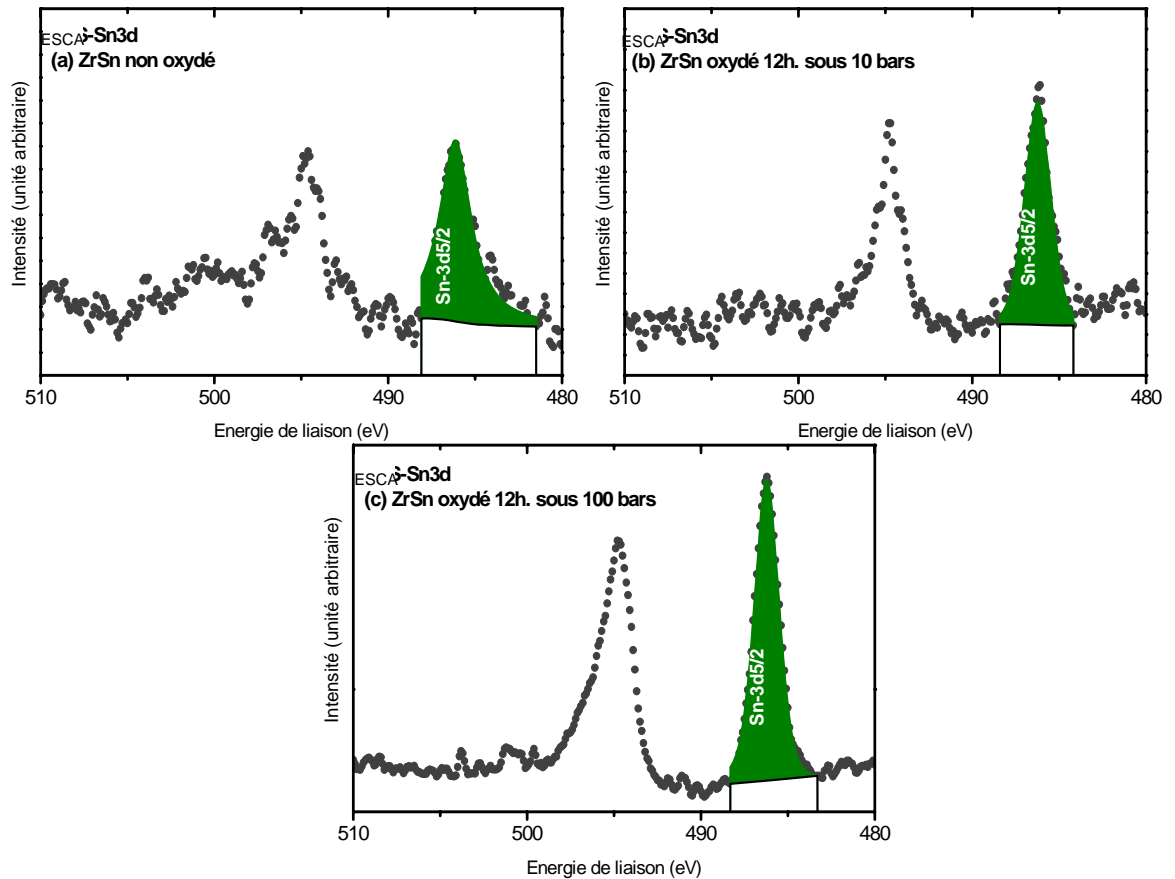


**Figure IV.19** : Recomposition du spectre du niveau 1s de l'oxygène obtenu sur l'échantillon Zr-1,15%Sn oxydé 12 heures à 10 bars de vapeur d'eau et 415°C.



**Figure IV.20 :** Spectres obtenus pour le doublet Zr-3d, après reconstitution, pour les échantillons Zr-1,15%Sn

- a) Zr-1,15%Sn non oxydé;
- b) Zr-1,15%Sn oxydé 12 heures sous 10 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- c) Zr-1,15%Sn oxydé 12 heures sous 100 bars de vapeur d'eau à 415 °C.



**Figure IV.21** : Recomposition des spectres obtenus pour le doublet Sn-3d  
 a) Zr-1,15%Sn non oxydé;  
 b) Zr-1,15%Sn oxydé 12 heures sous 10 bars de vapeur d'eau à 415°C ;  
 c) Zr-1,15%Sn oxydé 12 heures sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C.

Avant d'aborder la partie quantification, il importe de montrer que les énergies de liaisons des différents éléments sont cohérentes avec les valeurs issues de la littérature. Le Tableau IV.8 regroupe l'ensemble de ces valeurs.

	C 1s(C-C)	O 1s(O <sup>2-</sup> )	Sn <sup>4+</sup> -3d5/2	Zr <sup>4+</sup> -3d5/2
<b>Echantillon non oxydé</b>	284,5	529,7	486,0	181,9
<b>Oxydation sous H<sub>2</sub>O vapeur à 10 bars, 12 h.</b>	284,5	529,4	486,2	181,8
<b>Oxydation sous H<sub>2</sub>O vapeur à 100 bars, 12 h.</b>	284,6	529,4	486,2	181,6
<b>Energies de liaison issues de la littérature</b>	284,6	530,5	486,8	182,5

**Tableau IV.8** : Valeurs des énergies de liaison pour les différentes espèces analysées comparées à celles issues de la littérature pour le Zr-1,15%Sn.

D'après le Tableau IV.8, les énergies de liaison obtenues à partir des spectres correspondent de manière satisfaisante aux valeurs de la littérature.



La quantification en pourcentage atomique des éléments analysés est présentée dans le tableau IV.9. Cette quantification a été réalisée en tenant compte de deux formes de l'oxygène ( $O^{2-}$  et  $OH^-/H_2O$ ).

Echantillon	Concentration Atomique (en %)				
	Zr <sup>0</sup>	Zr <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup> + -OH	Sn <sup>0</sup>	Sn <sup>4+</sup>
Zr-1,15%Sn métallique (pourcentage déduit de la composition chimique massique de l'alliage)	98,5	0	0,6	0,88	0
Zr-1,15%Sn métallique (mesure ESCA)	7,5	20,8	71,3	0	0,4
Zr-1,15%Sn oxydé sous vapeur d'eau à 415°C et 10 bars 12h	0	31,5	68,0	0	0,5
Zr-1,15%Sn oxydé sous vapeur d'eau à 415°C et 100 bars 12h	0	31,7	67,8	0	0,5

**Tableau IV.9** : Résultats de la quantification en pourcentage atomique des espèces chimiques en surface d'oxyde formé sur Zr-1,15%Sn.

Une légère surconcentration en oxygène est observée sur les échantillons en raison de la contamination atmosphérique. L'étain est, quel que soit l'échantillon, sous sa forme oxydée. L'analyse quantitative en terme de rapport Sn/Sn+Zr (avec :  $Sn=Sn^0+Sn^{4+}$  et  $Zr=Zr^0+Zr^{4+}$ ) est présentée dans le tableau IV.10.

Etat de l'échantillon	Sn/(Sn+Zr) (%)	Sn <sup>0</sup> /(Sn <sup>0</sup> +Zr <sup>0</sup> ) (%)	Sn <sup>4+</sup> /(Sn <sup>4+</sup> +Zr <sup>4+</sup> ) (%)
Zr-1,15%Sn métallique (% théorique)	0,9	0,9	0
Zr-1,15%Sn métallique (mesure ESCA)	1,4	0	1,9
oxydé 10 bars12h	1,6	0	1,6
oxydé 100 bars12h	1,6	0	1,6

**Tableau IV.10** : Pourcentage atomique des espèces chimiques dans l'alliage de départ, l'oxyde natif et l'oxyde formé lors des différentes oxydations.

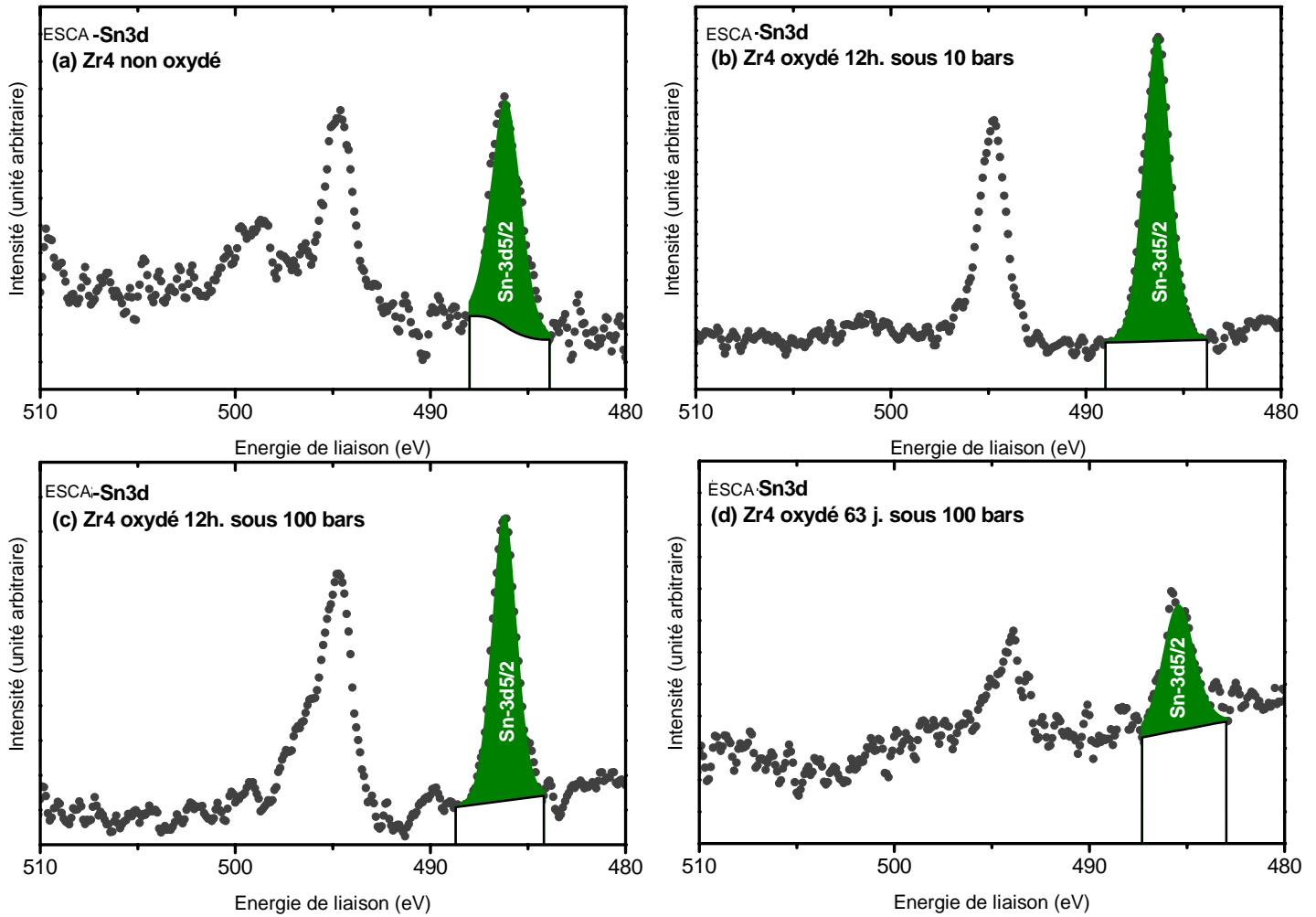
Le zirconium métallique Zr<sup>0</sup> est détecté car la profondeur d'analyse permet de voir la phase métallique au-dessous de l'oxyde natif.

#### Analyse des résultats

Les pics en énergie de liaison des différentes espèces chimiques ont un écart maximal de  $\pm 0,9$  eV par rapport aux valeurs issues de la littérature, ce qui est acceptable. Dans les échantillons oxydés, les éléments Sn et Zr sont au degré +IV d'oxydation. Le pourcentage Sn/(Sn+Zr) à la surface de l'oxyde formé sous 10 bars (1,6 %) est égal à celui sur l'oxyde formé à 100 bars. De plus, il est du même ordre que le pourcentage dans l'oxyde natif (1,4 %). Ces analyses montrent clairement l'absence d'enrichissement en étain à la surface de la zircone lors de l'oxydation de l'alliage Zr-1,15%Sn, quelle que soit la pression d'oxydation.

#### IV.3.2.1.2. Zircaloy-4

Les résultats de la recombinaison du spectre du doublet Sn3d sont présentés sur la figure IV.22 pour les échantillons de Zircaloy-4 étudiés.



**Figure IV.22** : Recomposition des spectres obtenus pour le doublet Sn3d pour les échantillons Zircaloy-4

- a) Zircaloy-4 non oxydé ;
- b) Zircaloy-4 oxydé 12 h. sous 10 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- c) Zircaloy-4 oxydé 12 h. sous 100 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- d) Zircaloy-4 oxydé 63 j. sous 100 bars de vapeur d'eau à 415 °C.

Les valeurs des énergies de liaison déduites des pics obtenues expérimentalement et celles issues de la littérature sont indiquées dans le Tableau IV.11. La quantification des différentes espèces chimiques est présentée dans le Tableau IV.12. Concernant la concentration d'étain en surface, les rapports Sn/(Sn+Zr) sont indiqués dans le Tableau IV.13.

	C1s(C-C)	O1s (O <sup>2-</sup> )	Sn <sup>4+</sup> -3d5/2	Zr <sup>4+</sup> -3d5/2
Echantillon de Référence	284,6	529,9	486,1	181,9
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 10bars, 12 heures	284,6	529,3	486,4	181,7
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 100bars, 12 heures	284,7	529,4	486,2	181,6
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 100bars, 63 jours	284,7	528,9	485,5	182,3
Energies de liaison issues de la littérature	284,6	530,5	486,8	182,5

**Tableau IV.11** : Energies de liaison mesurées et issues de la littérature pour les différentes espèces analysées pour le Zircaloy-4.

Echantillon	Concentration (en % atomique)				
	Zr <sup>0</sup>	Zr <sup>4+</sup>	O <sup>2+</sup> -OH <sup>-</sup>	Sn <sup>0</sup>	Sn <sup>4+</sup>
Zircaloy-4 métallique (pourcentage déduit de la composition chimique massique de l'alliage)	97,67	0	0,71	1,12	0
Zircaloy-4 métallique (mesure ESCA)	1,26	27,3	71,2	0	0,3
Zircaloy-4 Oxydé sous 10 bars de vapeur d'eau à 415°C pendant 12 h.	0	31,5	68,0	0	0,5
Zircaloy-4 Oxydé sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C pendant 12 h.	0	34	65,7	0	0,3
Zircaloy-4 Oxydé sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C pendant 63 j.	0	33,4	66,5	0	0,1

**Tableau IV.12** : Résultats de la quantification des espèces chimiques en surface d'oxydes formés sur Zircaloy-4.

Etat de l'échantillon	Sn / (Sn+Zr) (%)	Sn <sup>0</sup> / (Sn <sup>0</sup> +Zr <sup>0</sup> )(%)	Sn <sup>4+</sup> / (Sn <sup>4+</sup> +Zr <sup>4+</sup> )(%)
Zircaloy-4 métallique (% théorique)	1,1	1,1	0
Zircaloy-4 métallique (mesure ESCA)	1	0	1,1
oxydé 10 bars 12 h.	1,6	0	1,6
oxydé 100 bars 12 h.	0,9	0	0,9
oxydé 100 bars 63 j.	0,3	0	0,3

**Tableau IV.13** : Concentration en pourcentage atomique des espèces chimiques dans l'alliage de départ, l'oxyde natif et l'oxyde formé dans différentes conditions d'oxydation.

D'une manière générale, les valeurs issues de la littérature et celles trouvées expérimentalement sont cohérentes. Néanmoins, sur l'échantillon oxydé 63 jours, un écart plus important est observé entre ces valeurs expérimentales. Cet écart résulte probablement de la dégradation de la couche d'oxyde après la transition cinétique, qui se traduit par une précision moindre. Après 12 heures d'oxydations à 100 bars de vapeur d'eau et 415 °C, le

rapport Sn/(Sn+Zr) est proche du pourcentage dans l'alliage. Par conséquent, aucun enrichissement en étain n'est constaté en début d'oxydation. Après 63 jours d'oxydation, ce rapport a apparemment diminué (0,3 au lieu de 0,9) ce qui semble indiquer un appauvrissement en Sn durant l'oxydation. Cet état de fait est inédit. Un tel appauvrissement en étain à la surface de l'échantillon n'est, en effet, jamais mentionné dans la littérature. Il serait probablement intéressant de continuer les investigations, étant donné le rôle majeur de l'étain vis-à-vis du déclenchement de la transition cinétique. Il se peut également que l'état dégradé de la couche soit à l'origine de cet appauvrissement.

### **Conclusion générale sur les alliages de type Zircaloy**

D'une manière générale, aucune ségrégation marquée d'étain n'est observée lors de l'oxydation du Zr-1,15%Sn et du Zircaloy-4. Un appauvrissement d'étain en surface a été mis en évidence pour une couche post-transitoire de 5 µm formé sur Zircaloy-4. Il faudrait cependant réaliser davantage d'analyses pour conclure précisément sur ce point.

#### ***IV.3.2.2. Alliages type ZrNb***

Une étude plus approfondie a été menée sur ce type d'alliages. Une étude précédente réalisée également par ESCA avait révélé un enrichissement à la surface des oxydes formés lors de l'oxydation de l'alliage Zr-1%Nb sous vapeur d'eau par rapport à la teneur initiale en niobium dans l'alliage d'un facteur de  $10 \pm 2$  [Boss-99] (cf. Chapitre I.4.2.1). Notre objectif était de confirmer et compléter ces résultats afin d'identifier la source du niobium à l'origine de la ségrégation. Rappelons que dans l'alliage le niobium est soit en solution solide dans la matrice soit dans les précipités.

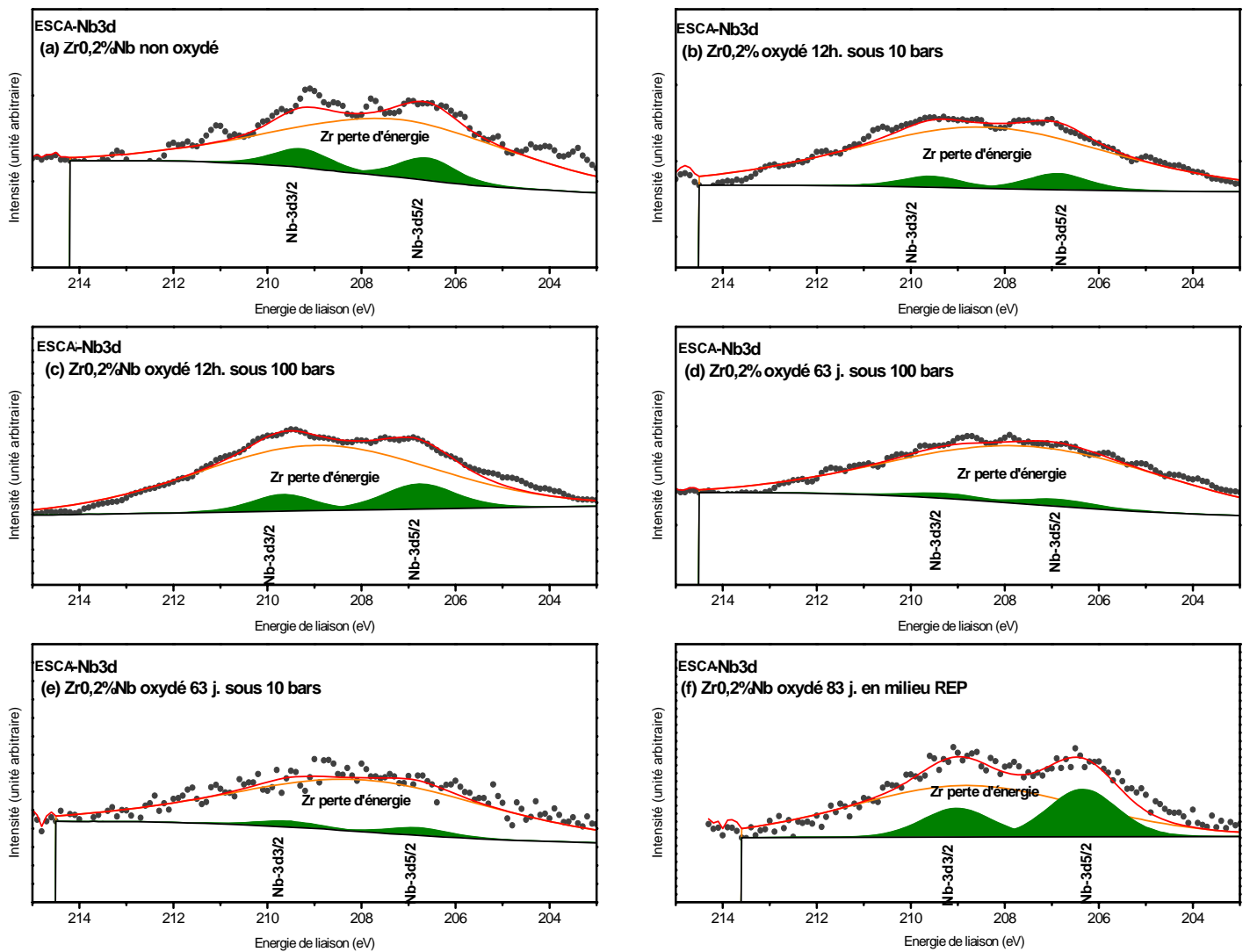
Outre l'aspect métallurgique lié à la microstructure des trois alliages étudiés, nous nous sommes intéressés à l'influence de la pression partielle de vapeur d'eau, du milieu oxydant et du temps d'oxydation sur la ségrégation du niobium en surface.

Avant de présenter les résultats obtenus sur ces alliages, il importe de souligner les difficultés rencontrées lors de la recomposition des spectres. En effet, les pics en énergie de liaison du doublet Nb3d se situent à l'emplacement du pic de perte d'énergie associé au Zr3d. L'approche adoptée pour pallier ce problème est développée en annexe 5.

Les résultats sont présentés par ordre de concentration croissante en niobium dans l'alliage.

##### **IV.3.2.2.1. Zr-0,2%Nb**

Cet alliage suscite un intérêt particulier car il contient théoriquement peu de précipités  $\beta$ -Nb (cf. chapitre II). Cependant la faible concentration en niobium et l'interaction du doublet Nb3d avec le pic de perte d'énergie du zirconium rend la recomposition des spectres compliquée et incertaine. Les couches d'oxydes analysées ont été formées à 10 et 100 bars de vapeur d'eau surchauffée à 415 °C. Deux temps d'oxydation ont été retenus, 12 heures et 63 jours. Un échantillon référence non oxydé et un oxydé en conditions REP ont également été analysés. La recomposition des spectres du doublet Nb3d est décrite sur la Figure IV.23. Les valeurs des pics en énergie de liaison ont été comparées à celles issues de la littérature (tableau IV.14). Les résultats de la quantification sont présentés dans le Tableau IV.15. Le rapport Nb/Nb+Zr des différents oxydes analysés a été calculé et figure dans le Tableau IV.16.



**Figure IV.23** : Reconstitution des spectres obtenus pour le doublet Nb3d pour les échantillons Zr-0,2%Nb

- a) Zr-0,2%Nb non oxydé ;
- b) Zr-0,2%Nb oxydé 12 h sous 10 bars de vapeur d'eau à 415°C ;
- c) Zr-0,2%Nb oxydé 12 h sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C ;
- d) Zr-0,2%Nb oxydé 63 j sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C ;
- e) Zr-0,2%Nb oxydé 63j sous 10 bars de vapeur d'eau à 415°C ;
- f) Zr-0,2%Nb oxydé 83 j en conditions REP.

	C1s (C-C)	O1s (O <sup>2-</sup> )	Nb <sup>5+</sup> -3d5/2	Zr <sup>4+</sup> -3d5/2
<b>Echantillon de Référence</b>	284,6	529,7	206,4	181,8
<b>Oxydation sous H<sub>2</sub>O vapeur à 10bars, 12 h</b>	284,6	529,6	206,8	181,6
<b>Oxydation sous H<sub>2</sub>O vapeur à 10bars, 63 j</b>	284,4	529,5	206,6	181,5
<b>Oxydation sous H<sub>2</sub>O vapeur à 100bars, 12 h</b>	284,5	529,4	206,7	181,5
<b>Oxydation sous H<sub>2</sub>O vapeur à 100 bars, 63 j</b>	284,5	528,8	205,6	182,7
<b>Oxydation en conditions REP</b>	284,6	529,2	206,6	181,2
<b>Valeurs issues de la littérature</b>	284,6	530,5	207,3	182,5

**Tableau IV.14** : Energies de liaison mesurées et issues de la littérature pour les différentes espèces analysées sur les couches formées sur Zr-0,2% Nb.

Echantillon	Concentration Atomique (en %)				
	Zr <sup>0</sup>	Zr <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup> + -OH <sup>-</sup>	Nb <sup>0</sup>	Nb <sup>5+</sup>
Zr-0,2%Nb métallique (pourcentage déduit de la composition chimique massique de l'alliage)	99	0	0,8	0,2	0
Zr-0,2%Nb métallique (mesure ESCA)	0,6	22,2	77,1	0	0,1
Zr-0,2%Nb Oxydé sous 10 bars de va peur d'eau à 415°C pendant 12 h	0	28,0	71,8	0	0,2
Zr-0,2%Nb Oxydé sous 10 bars de vapeur d'eau à 415°C pendant 63 j	0	19,5	80,1	0	0,3
Zr-0,2%Nb Oxydé sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C pendant 12 h	0	33,5	66,2	0	0,3
Zr-0,2%Nb Oxydé sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C pendant 63 j	0	24,1	75,8	0	0,1
Zr0,2%Nb oxydé en conditions REP	0	27,9	71,6	0	0,6

**Tableau IV.15** : Résultats de la quantification en pourcentage atomique des espèces chimiques en surface d'oxydes formés sur Zr-0,2%Nb

Etat de l'échantillon	Nb/(Nb+Zr) (%)	Nb <sup>0</sup> / (Nb <sup>0</sup> +Zr <sup>0</sup> ) (%)	Nb <sup>5+</sup> /(Nb <sup>5+</sup> +Zr <sup>4+</sup> ) (%)
Zr-0,2%Nb métallique (% théorique)	0,2	0,2	0
Zr-0,2%Nb métallique (mesure ESCA)	0,4	0	0,4
oxydé 10 bars 12 h	0	0	0,7
oxydé 10 bars 63 j	0	0	-
oxydé 100 bars 12 h	0	0	0,9
oxydé 100 bars 63 j	0	0	-
Oxydé en conditions REP	0	0	2,1

**Tableau IV.16** : Concentration en pourcentage atomique des espèces chimiques dans l'alliage de départ, l'oxyde natif et les oxydes formés sur Zr-0,2%Nb.

Les valeurs expérimentales des énergies de liaison sont analogues à celles issues de la littérature. La zircone stœchiométrique contient théoriquement 33,3 % de  $Zr^{4+}$  et 66,7 % de  $O^{2-}$ , ce qui n'est pas le cas pour tous les oxydes, comme le montre le Tableau IV.15. Cet écart est dû à une surconcentration de l'oxygène liée à contamination atmosphérique, comme nous l'avons indiqué précédemment.

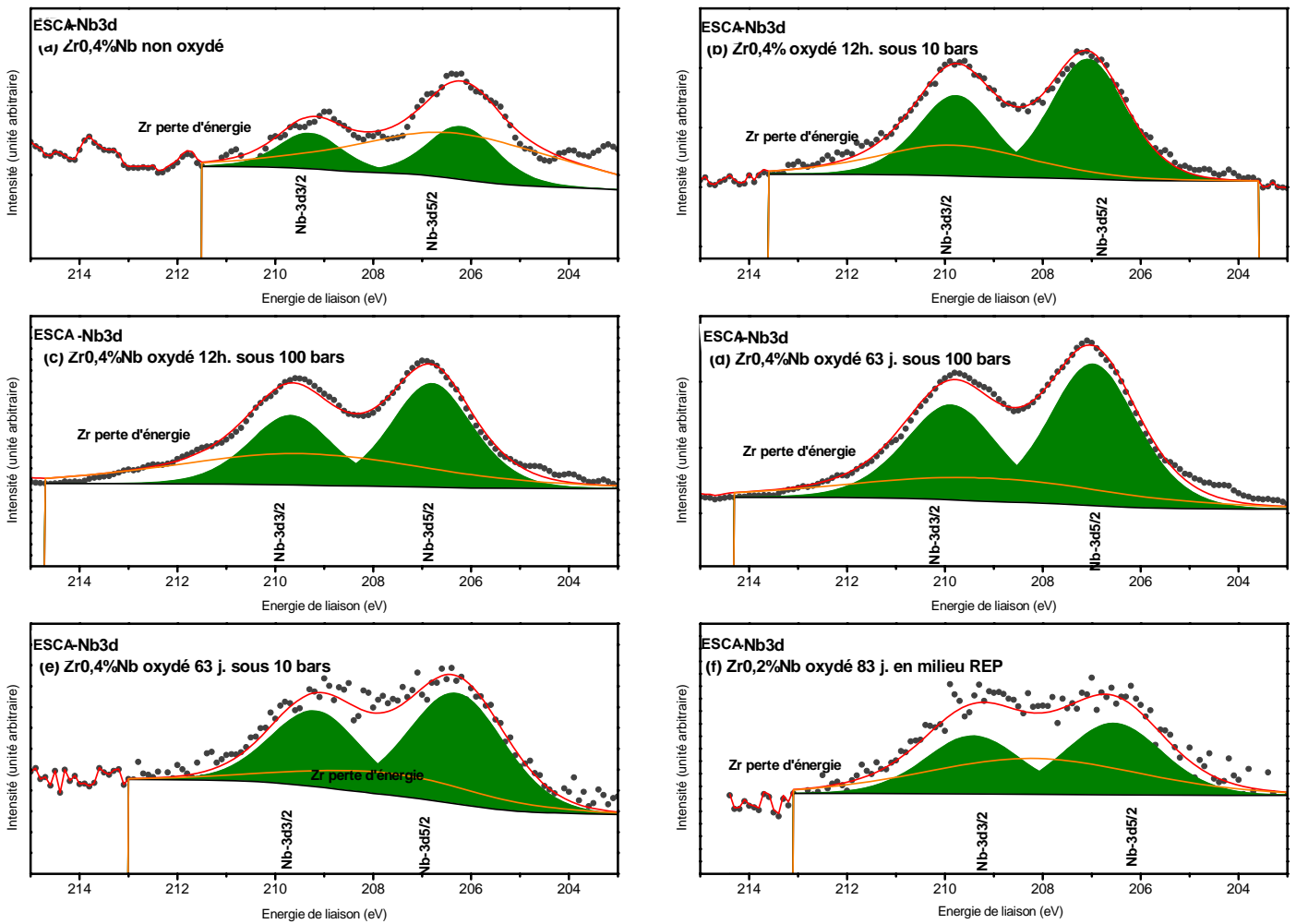
### **Analyse des résultats**

Les énergies de liaison des pics du doublet Nb3d correspondent d'après la littérature à du niobium +V [Durand-85]. Le zirconium est, quant à lui, au degré +IV. Pour cet alliage Zr-0,2%Nb, la technique ESCA ne permet pas de quantifier, très précisément, la concentration en niobium en surface des couches formées en vapeur d'eau. En revanche, après 83 jours d'oxydation en conditions REP (hors irradiation), l'enrichissement en niobium est de  $2,1 \% \pm 0,4\%$  et cette estimation semble relativement fiable (cf. figure IV.23 f)). Pour les oxydes formés pendant 12 heures sous vapeur d'eau à 10 et 100 bars, la quantification, certes incertaine, semble néanmoins indiquer un léger enrichissement du  $Nb^{5+}$  en surface de l'échantillon. Compte tenu des spectres obtenus sur les oxydes formés pendant 63 jours, les valeurs de concentration surfacique ne sont pas données dans le tableau IV.16.

#### IV.3.2.2.2. Zr-0,4%Nb

Etant données les concentrations en niobium (0,4%) et en fer (360 ppm) dans cet alliage, le diagramme d'existence de phase établi [Bar-04] et nos caractérisations MET indiquent que le niobium est d'une part en solution solide et d'autre part sous forme de précipités hexagonaux de type  $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$ . Les échantillons analysés sont identiques à ceux du paragraphe précédent en terme de temps et de conditions d'oxydation.

Les résultats de la recombinaison des spectres sont présentés sur la figure IV.24. L'emplacement des pics en énergie de liaison des différents spectres, ainsi que les valeurs issues de la littérature sont rassemblés dans le tableau IV.17. La quantification des différents éléments est donnée dans le tableau IV.18. Le tableau IV.19 montre l'évolution du rapport Nb/Nb+Zr pour les différents échantillons.



**Figure IV.24** : Spectres obtenus pour le doublet Nb3d après reconstitution pour les échantillons Zr-0,4%Nb.

- a) Zr-0,4%Nb non oxydé;
- b) Zr-0,4%Nb oxydé 12 h. sous 10 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- c) Zr-0,4%Nb oxydé 12 h. sous 100 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- d) Zr-0,4%Nb oxydé 63 j. sous 100 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- e) Zr-0,4%Nb oxydé 63 j. sous 10 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- f) Zr-0,4%Nb oxydé 83 j. sous les conditions REP.



	C1s (C-C)	O1s (O <sup>2-</sup> )	Nb <sup>5+</sup> -3d5/2	Zr <sup>4+</sup> -3d5/2
Echantillon de Référence	284,5	529,5	206,4	181,5
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 10 bars, 12h	284,6	529,8	207,0	181,9
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 10 bars, 63 j	284,6	529,9	206,3	181,1
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 100 bars, 12h	284,5	529,6	206,8	181,7
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 100 bars, 63 j	284,5	528,5	207,0	181,9
Oxydation sous REP	284,5	529,6	206,7	181,2
Valeurs de référence issues de la littérature	284,6	530,5	207,3	182,5

**Tableau IV.17** : Energies de liaison mesurées et issues de la littérature pour les différentes espèces analysés.

Echantillon	Concentration atomique (en %)				
	Zr <sup>0</sup>	Zr <sup>4+</sup>	O <sup>2+</sup> -OH <sup>-</sup>	Nb <sup>0</sup>	Nb <sup>5+</sup>
Zr-0,4%Nb métallique (pourcentage déduit de la composition chimique massique de l'alliage)	98,8	0	0,8	0,4	0
Zr-0,4%Nb métallique (mesure ESCA)	4,8	19,1	76,0	0	0,1
Zr-0,4%Nb Oxydé 10 bars 12 h	0	32,2	66,6	0	1,2
Zr-0,4%Nb Oxydé 10 bars 63 j	0	31,4	67,0	0	1,6
Zr-0,4%Nb Oxydé 100 bars 12 h	0	31,3	67,3	0	1,4
Zr-0,4%Nb Oxydé 100 bars 63 j	0	32,5	65,5	0	2,0
Zr0,4%Nb oxydé sous REP	0	26,5	72,7	0	0,8

**T**

**Tableau IV.18** : Résultats de la quantification des espèces chimiques en surface d'oxydes formés sur Zr-0,4%Nb.

Etat de l'échantillon	Nb/ (Nb+Zr) (%)	Nb <sup>0</sup> / (Nb <sup>0</sup> +Zr <sup>0</sup> ) (%)	Nb <sup>5+</sup> / (Nb <sup>5+</sup> +Zr <sup>4+</sup> )(%)
Zr-0,4%Nb métallique (pourcentage déduit de la composition chimique massique de l'alliage)	0,4	0,4	0
Zr-0,4%Nb métallique (mesure ESCA)	0,2	0	0,5
oxydé 10 bars12h	0	0	3,6
oxydé 10 bars 63j	0	0	5,1
oxydé 100 bars12h	0	0	4,3
oxydé 100 bars63j	0	0	5,8
Sous REP 83j	0	0	3

**Tableau IV.19** : Concentration en pourcentage atomique des espèces chimiques dans l'alliage de départ, en surface de l'oxyde natif et sur les oxydes formés sur Zr-0,4%Nb.

Les valeurs des énergies de liaison sont d'une manière générale analogue à celles issues de la littérature. De même que précédemment, une légère surconcentration en oxygène par rapport au zirconium est enregistrée sur l'oxyde natif et dans l'échantillon oxydé en conditions REP, qu'il convient d'attribuer à la contamination.

#### **Analyse des résultats**

Compte tenu des valeurs des énergies de liaison, le niobium présent en surface a un degré d'oxydation +V, qui provient soit de l'oxydation du niobium des précipités pour former du Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soit du niobium en solution solide. Les énergies de liaison pour le zirconium montrent qu'il est au degré +IV.

Dans la couche d'oxyde natif, le rapport Nb/Nb+Zr est de 0,5 % ± 0,4% proche de celui dans l'alliage de départ. Après 12 heures d'oxydation à 10 bars de vapeur d'eau, ce rapport est de l'ordre de 3,6 %, puis augmente jusqu'à 5,1 % ± 0,4% après 63 jours. A 100 bars de vapeur d'eau, il est d'environ 4,3 % après 12 heures et de 5,8 % ± 0,4% après 63 jours. En conditions REP après 83 jours, le rapport Nb/Nb+Zr est de 3 % ± 0,4%.

L'analyse de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

- une forte ségrégation du niobium est observée quelle que soit la pression,
- une augmentation de la ségrégation avec la pression de vapeur d'eau et le temps d'oxydation est obtenue,
- la ségrégation est forte en début d'oxydation (plus de 70% après 12 heures par rapport à la quantité ségrégée après 63 jours).

#### IV.3.2.2.3. Zr-1%Nb

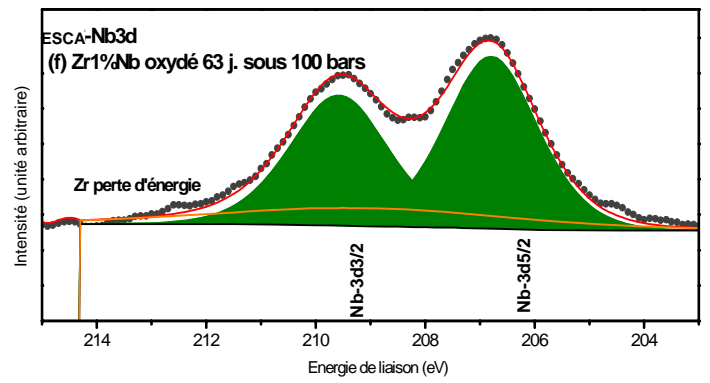
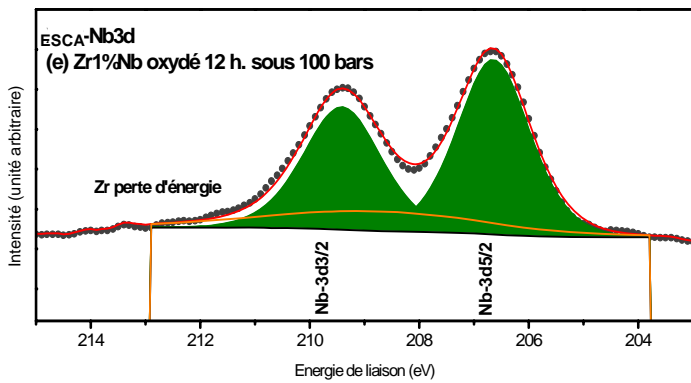
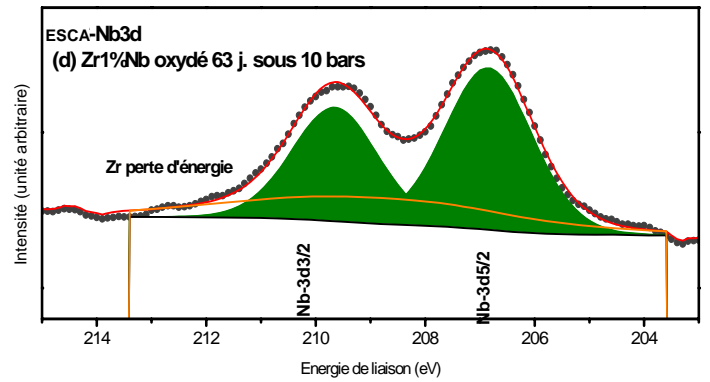
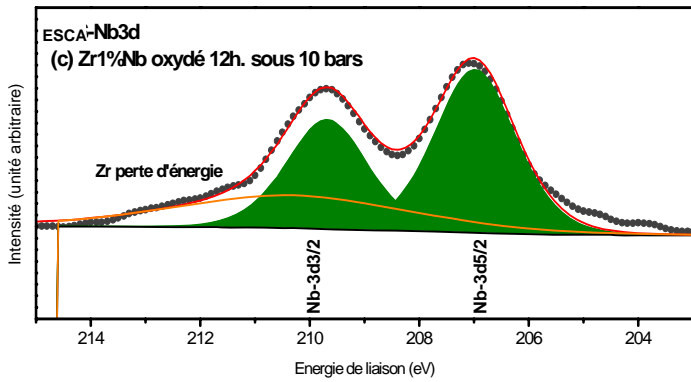
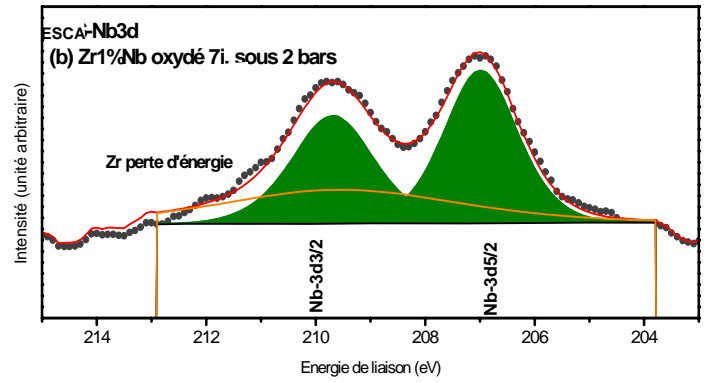
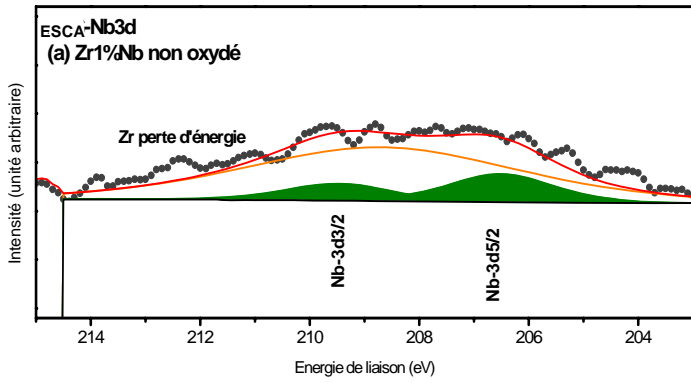
Le niobium dans cet alliage est soit en solution solide soit sous forme de précipités, β-Nb et Zr(Nb,Fe,Cr)<sub>2</sub>. Outre les échantillons oxydés en vapeur d'eau à 10 et 100 bars et en conditions REP, d'autres échantillons ont été analysés pour comprendre le moteur de cette ségrégation. Des oxydes formés sous 0,07 ; 0,1 et 2 bars de vapeur d'eau pendant 7 jours ont été caractérisés afin de confirmer la croissance de la ségrégation avec la pression. Enfin, un échantillon oxydé sous oxygène sec a également été étudié pour déterminer si la ségrégation

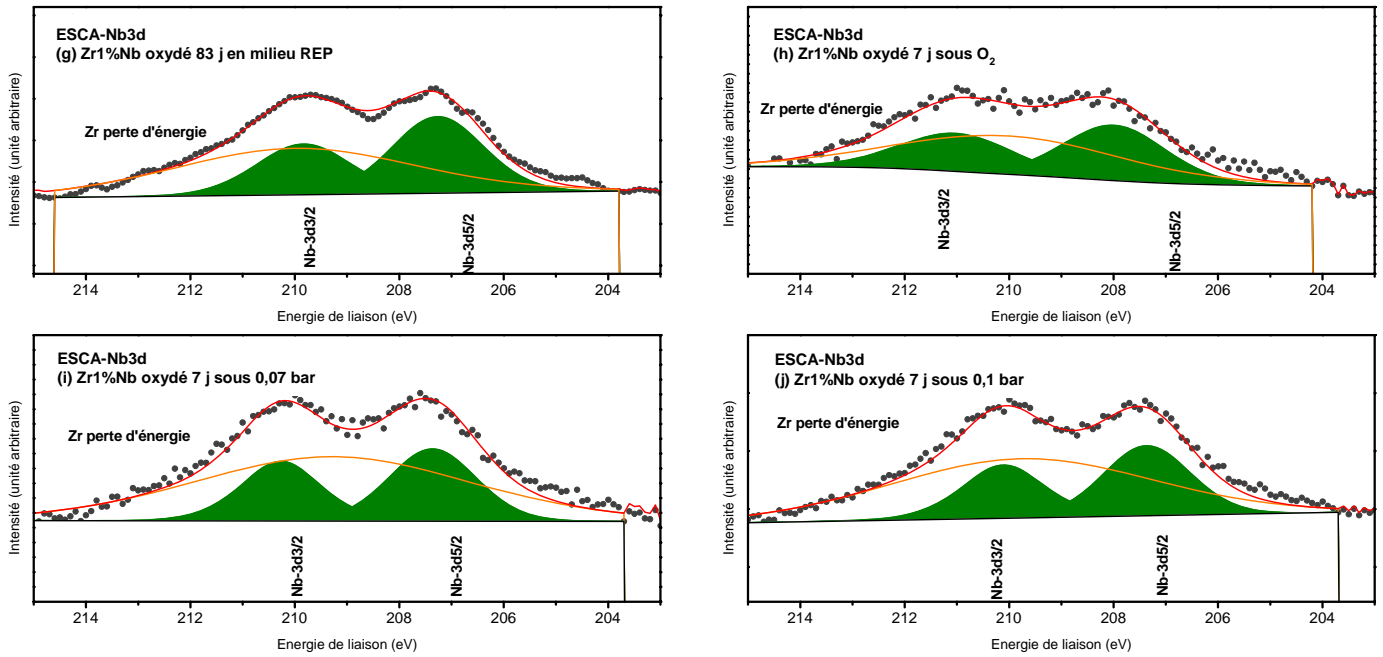
du niobium est fonction de l'agent oxydant. Les recompositions des différents spectres obtenus sont présentées sur la figure IV.25.

A partir de cette recomposition, les énergies de liaison ont été comparées avec les valeurs issues de la littérature (tableau IV.20).

	C1s (C-C)	O1s (O <sup>2-</sup> )	Nb <sup>5+</sup> -3d5/2	Zr <sup>4+</sup> -3d5/2
Echantillon de Référence	284,6	529,9	205,7	181,9
Valeur théorique	284,6	530,5	207,3	182,5
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 2 bars, 7 j	284,7	529,8	207,0	181,8
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 10 bars, 12 h	284,5	531,2	207,0	181,8
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 10 bars, 63 j	285,0	530,5	207,3	182,5
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 100 bars, 12 h	284,5	529,5	206,7	181,7
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 100 bars, 63 j	284,7	529,5	206,8	181,9
Oxydation sous REP	284,5	529,8	206,9	181,7
Oxydation sous oxygène sec	284,6	529,3	208,0	183,2
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 0,07 bars, 7 j	285,3	530,3	206,8	182,0
Oxydation sous H <sub>2</sub> O vapeur à 0,1 bars, 7 j	284,6	529,9	206,9	182,1

**Tableau IV.20** : Energies de liaison mesurées et issues de la littérature pour les différentes espèces analysées sur les couches formées sur Zr-1%Nb.





**Figure IV.25** : Recomposition des spectres obtenus pour le doublet Nb3d pour les échantillons Zr-1%Nb.

- a) Zr-1%Nb non oxydé;
- b) Zr-1%Nb oxydé 7 j. sous 2 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- c) Zr-1%Nb oxydé 12 h. sous 10 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- d) Zr-1%Nb oxydé 63 j. sous 10 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- e) Zr-1%Nb oxydé 12 h. sous 100 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- f) Zr-1%Nb oxydé 63 j. sous 100 bars de vapeur d'eau à 415 °C ;
- g) Zr-1%Nb oxydé 83 j. sous les conditions REP ;
- h) Zr-1%Nb oxydé 7 j. sous 1 bar d'oxygène sec à 415 °C ;
- i) Zr-1%Nb oxydé 7 j. sous 0,07 bar de vapeur d'eau à 415°C ;
- j) Zr-1%Nb oxydé 7 j. sous 0,1 bar de vapeur d'eau à 415 °C ;

De même que les cas précédents, les valeurs des énergies de liaison sont une nouvelle fois cohérentes avec les données de la littérature. Le niobium est également au degré d'oxydation +V, le zirconium au degré +IV. La quantification des différents éléments présents à la surface des oxydes est donnée dans le tableau IV.21. La quantification des espèces chimiques exprimée par le rapport Nb/Nb+Zr est présentée dans le tableau IV.22.

Echantillon	Zr <sup>0</sup>	Zr <sup>4+</sup>	O <sup>2+</sup> -OH	Nb <sup>0</sup>	Nb <sup>5+</sup>
Zr-1%Nb métallique (pourcentage déduit de la composition chimique massique de l'alliage)	98,2	0	0,8	1	0
Zr-1%Nb (mesure ESCA)	1,2	26,4	71,9	0	0,5
Zr-1%Nb Oxydé 10 bars 12 h	0	30,6	67,6	0	1,8
Zr-1%Nb Oxydé 10 bars 63 j	0	21,3	77,0	0	1,7
Zr-1%Nb Oxydé 100 bars 12 h	0	30,6	67,0	0	2,4
Zr-1%Nb Oxydé 100 bars 63 j	0	33,2	63,9	0	2,9
Zr-1%Nb oxydé 7 jours sous 2 bars	0	31,4	67,2	0	1,3
Zr-1%Nb oxydé 7 jours sous oxygène	0	28,7	70,7	0	0,6
Zr-1%Nb oxydé 7 jours sous 0,07 bar	0	31,9	67,2	0	0,9
Zr-1%Nb oxydé 7 jours sous 0,1 bar	0	33,7	65,2	0	1,1
Zr-1%Nb oxydé en conditions REP	0	30,3	72,6	0	1

**Tableau IV.21** : Concentration en pourcentage atomique des espèces chimiques présentes à la surface dans l'alliage de départ, l'oxyde natif et l'oxyde formé lors des différentes oxydations du Zr-1%Nb.

Etat de l'échantillon	Nb/(Nb+Zr)(%)	Nb <sup>0</sup> /(Nb <sup>0</sup> +Zr <sup>0</sup> )(%)	Nb <sup>5+</sup> /(Nb <sup>5+</sup> +Zr <sup>4+</sup> )(%)
Zr-1%Nb métallique (% théorique)	1,1	1,1	0
Zr-1%Nb métallique (mesure ESCA)	1,7	0	1,8
Oxydé 10 bars12h	5,5	0	5,5
Oxydé 10 bars63j	7,4	0	7,4
Oxydé 100 bars12h	7,3	0	7,3
Oxydé 100 bars63j	8,5	0	8,5
Oxydé 7 jours sous 2 bars	3,9	0	3,9
Milieu REP 83j	3,2	0	3,2
Oxydé 7 jours sous oxygène	2,0	0	2,0
Oxydé 7 jours sous 0,07 bars	2,7	0	2,7
Oxydé 7 jours sous 0,1 bars	3,1	0	3,1

**Tableau IV.22** : Résultats de la quantification des espèces chimiques en surface des oxydes formés sur Zr-1%Nb.

### Analyse des résultats

Pour l'oxyde natif, le rapport Nb/Nb+Zr est de 1,8 % ± 0,4%, valeur proche du rapport obtenu lors de l'oxydation sous oxygène sec qui est de 2 % ± 0,4%. Aucune ségrégation n'est donc observée dans ces conditions. Le rapport atomique est de 5,5 % ± 0,4% lors de l'oxydation pendant 12 heures à 10 bars et de 7,4 % ± 0,4% après 63 jours. A 100 bars de vapeur d'eau, le rapport Nb/Nb+Zr est relativement plus élevé que celui évalué à 10 bars, ce qui induit une influence de la pression de vapeur d'eau sur la ségrégation. Les analyses réalisées sur les échantillons oxydés 7 jours à 415°C à pression intermédiaire de vapeur d'eau entre 0,07 et 2 bars confirment cette croissance de la ségrégation avec la pression de vapeur d'eau. Par ailleurs, la quantité de niobium ségrégée en conditions REP est de l'ordre de 3,2% et donc inférieure à celle obtenue en vapeur d'eau à 10 et 100 bars. Enfin, plus de 70% du niobium total en surface après 63 jours a déjà ségrégée après 12 heures. Ce phénomène a donc lieu préférentiellement dans les premiers instants de l'oxydation.

En conclusion, à l'instar des résultats obtenus sur l'alliage Zr-0,4%Nb, la quantité de niobium ségrégée augmente avec le temps d'oxydation, la pression partielle de vapeur d'eau. De plus, cette ségrégation dépend de l'agent oxydant et a lieu essentiellement en début d'oxydation.

Il importe maintenant d'identifier la source de cette ségrégation à partir des résultats obtenus sur ces alliages Zr-x%Nb.

**IV.3.4 Synthèse des résultats obtenus par ESCA sur les alliages Zr-Nb**

L'enrichissement en niobium dépend de plusieurs paramètres :

- le temps d'oxydation,
- le milieu oxydant,
- la pression de vapeur d'eau,
- la concentration en niobium dans l'alliage.

Le Tableau IV.23 récapitule les rapports de concentration surfacique entre le Nb et Zr+Nb obtenus dans différentes conditions pour les alliages Zr-x%Nb.

		(Nb <sup>5+</sup> / Nb <sup>5+</sup> +Zr <sup>4+</sup> )				
		H <sub>2</sub> O vapeur (415°C)				REP
[Nb] (% wt)	Avant oxydation	10 bars 12h	10 bars 63j	100bars 12h	100bars 63j	83j
0,2	0,4	0,7	—	0,9	—	2,1
0,4	0,5	3,6	5,1	4,3	5,8	3
1	1,8	5,5	7,4	7,3	8,5	3,2

	O <sub>2</sub> (415°C)	H <sub>2</sub> O vapeur (415°C)		
	1 bars	0,07 bars	0,1 bars	2 bars
Zr-1% Nb	2	2,7	3,1	3,9

Tableau IV.23: Bilan des analyses ESCA sur les échantillons Zr-x%Nb.

**Le temps d'oxydation**

Le temps d'oxydation est un paramètre très important puisqu'il nous permettra de relier le phénomène de ségrégation et la cinétique d'oxydation. Deux temps ont été retenus lors de ces essais, 12 heures et 63 jours. Nos résultats montrent que la quantité ségrégée après 12 heures est de l'ordre de 80% de la quantité totale obtenue après 63 jours. La ségrégation a donc lieu de manière prépondérante dans les premiers instants de l'oxydation.

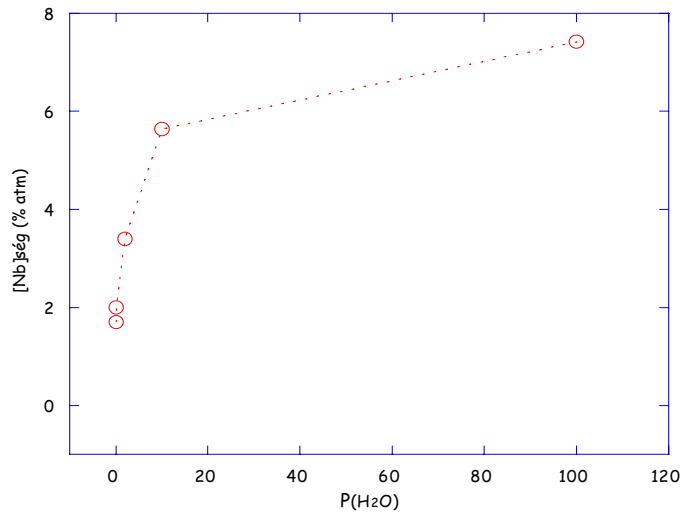
**Influence du milieu oxydant sur la ségrégation**

La ségrégation a été observée en eau liquide et en vapeur d'eau. Aucun enrichissement n'a été constaté sous oxygène. Le moteur de la ségrégation est par conséquent indéniablement lié à une interaction entre la molécule d'eau adsorbée et le niobium oxydé.

**Influence de la pression de vapeur d'eau**

L'augmentation de la pression de vapeur d'eau se traduit par un accroissement de la quantité du Nb<sup>5+</sup> ségrégé sur les couches d'oxydes formées sur les alliages à 0,4 % Nb et à 1 % Nb. Pour l'alliage Zr-1%Nb, une large gamme de pression a été étudiée (0,07, 0,1, 2, 10 et 100 bars). L'évolution de la quantité de niobium ségrégée en fonction de la pression est décrite sur la figure IV.26.





**Figure IV.26** : Influence de la pression de vapeur d'eau sur la quantité du niobium ségrégré sur Zr-1%Nb à 415°C.

**Concentration en niobium dans l'alliage**

Afin d'identifier la source du niobium ségrégré, les facteurs d'enrichissements, FE1 et FE2, correspondant respectivement Nb ségrégré/Nb initial et Nb ségrégré/Nb solution solide, ont été évalués et sont répertoriés dans le tableau IV.24.

			$FE1 = \frac{Nb_{ségrégré}}{[Nb]_{initiale}}$						$FE2 = \frac{Nb_{ségrégré}}{[Nb]_{en\ solution\ solide}}$					
	[Nb] initiale	Nb en solution solide	Oxide natif	10 bars 12 h	10 bars 63 j	100 bars 12 h	100 bars 63 j	RE P	Oxide natif	10 bars 12 h	10 bars 63 j	100 bars 12 h	100 bars 63 j	REP
Zr-4%Nb	0,4	0,3	1,3	9	12,8	10,8	14,5	7,5	1,7	12	17	14,3	19,3	10,0
Zr-1%Nb	1	0,45	1,8	5,5	7,4	7,3	8,5	3,2	4	12,2	16,4	16,2	18,9	7,1

**Tableau IV.24** : Facteurs d'enrichissement des deux alliages Zr-0,4%Nb et Zr-1%Nb.

Le tableau IV.24 montre que la quantité du niobium ségrégré croît avec la teneur globale en niobium dans l'alliage, le facteur d'enrichissement FE1 est plus élevé pour Zr-0,4%Nb que pour Zr-1%Nb. En revanche, le facteur d'enrichissement FE2 est équivalent pour Zr-0,4%Nb et Zr-1%Nb. Finalement, ce traitement indique que la quantité de niobium ségrégré est corrélée à la teneur initiale du niobium en solution solide dans l'alliage. Cette conclusion n'exclut pas pour autant une contribution du niobium des précipités à l'enrichissement surfacique.

#### IV.4. Caractérisation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zr-1%Nb par microscopie électronique en transmission

Les observations MET réalisées sur les couches d'oxyde formées sur les alliages Zr-x%Nb indiquent une oxydation progressive des précipités  $\beta$ -Nb [Mot-06, Bos-01, Péc-02], sans pour autant déterminer la nature exacte de l'oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et/ou  $\text{NbO}_2$ ). J.K. Dawson [Daw-64] émet l'hypothèse que la faible résistance à la corrosion des alliages Zr-2,5%Nb sous vapeur d'eau est due à la formation en surface d'une phase très riche en niobium sous forme de nodules de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , qui perturbe le film sous-jacent. Nos résultats ESCA indiquent que le niobium est effectivement au degré d'oxydation +V. Cependant, le niobium en surface peut être soit en substitution dans le réseau de zircone ( $\text{Nb}_{\text{Zr}}$ ), soit dans une couche continue de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ou sous forme de nodules de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

En ce sens, une caractérisation à l'échelle nanométrique de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zr-1% Nb a été réalisée par microscopie électronique en transmission en haute résolution.

Afin de répondre aux questions posées dans le paragraphe précédent, une caractérisation par MET d'une couche d'oxyde formée sur Zr-1%Nb à 100 bars de vapeur d'eau et 415°C a été effectuée. Le temps d'oxydation retenu pour ces caractérisations est de 12 heures. Ce temps a été choisi car la couche d'oxyde est plus adhérente qu'après 63 jours, ce qui rend la préparation de la lame mince plus aisée et la quantité du niobium ségréguée évolue peu entre 12 heures et 63 jours.

La procédure particulière adoptée pour la préparation de cette lame mince transverse est détaillée dans l'annexe 6.

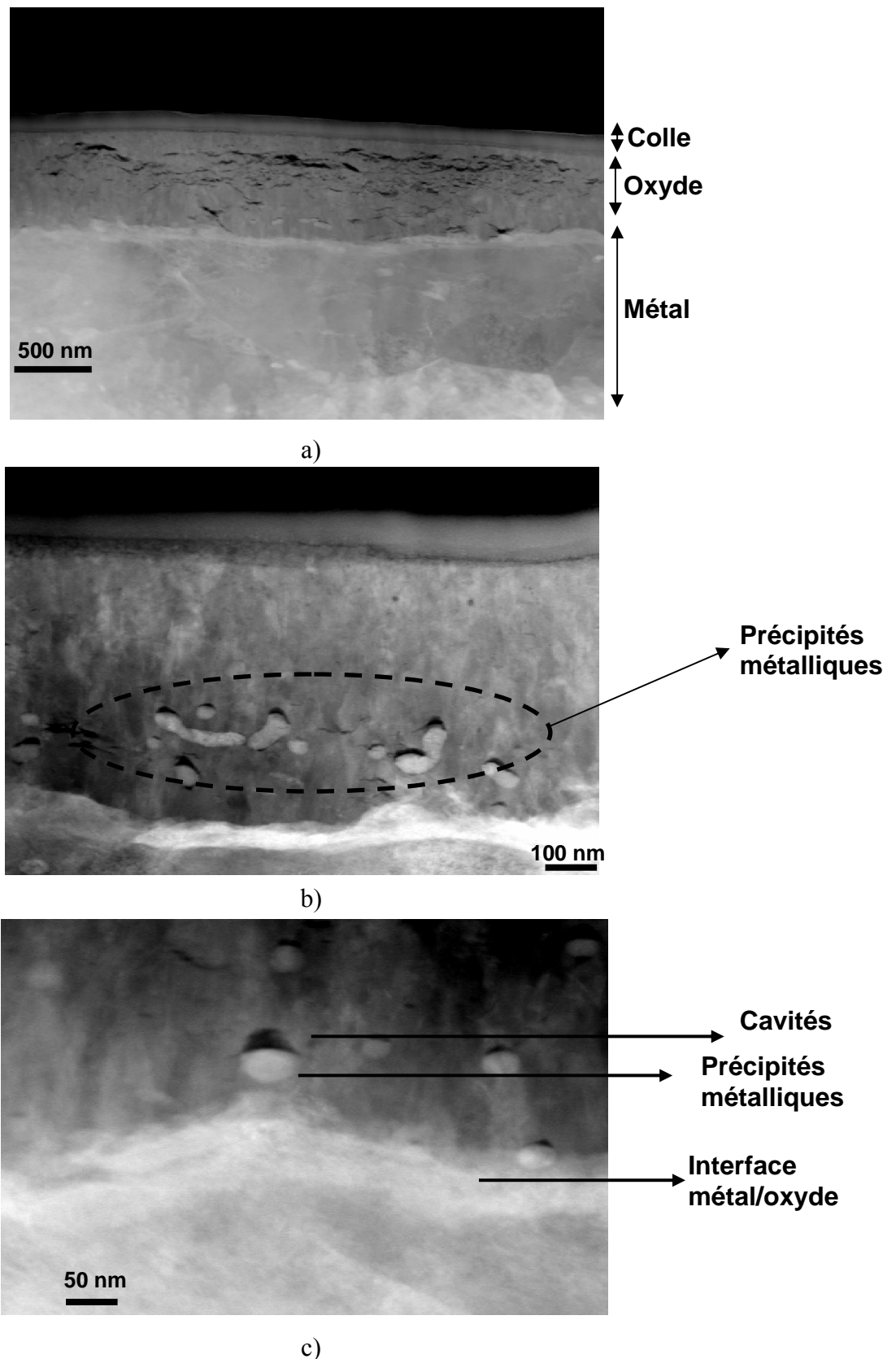
Une première caractérisation a été effectuée par imagerie Scanning Transmission Electron Microscopy-High Angle Annular Dark Field (STEM-HAADF), accompagnée d'une analyse par X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDX). Une fois les zones d'intérêt identifiées, l'utilisation du mode haute résolution nous a permis de déterminer la nature des phases présentes. Une description détaillée de ces techniques de caractérisation microscopique est présentée en annexe 6.

##### IV.4.1. Imagerie HAADF et analyse EDX

La figure IV.27 montre plusieurs clichés obtenus par imagerie STEM-HAADF d'une coupe transverse de la couche d'oxyde. Les résultats de l'analyse EDX sont présentés sur la figure IV.28.

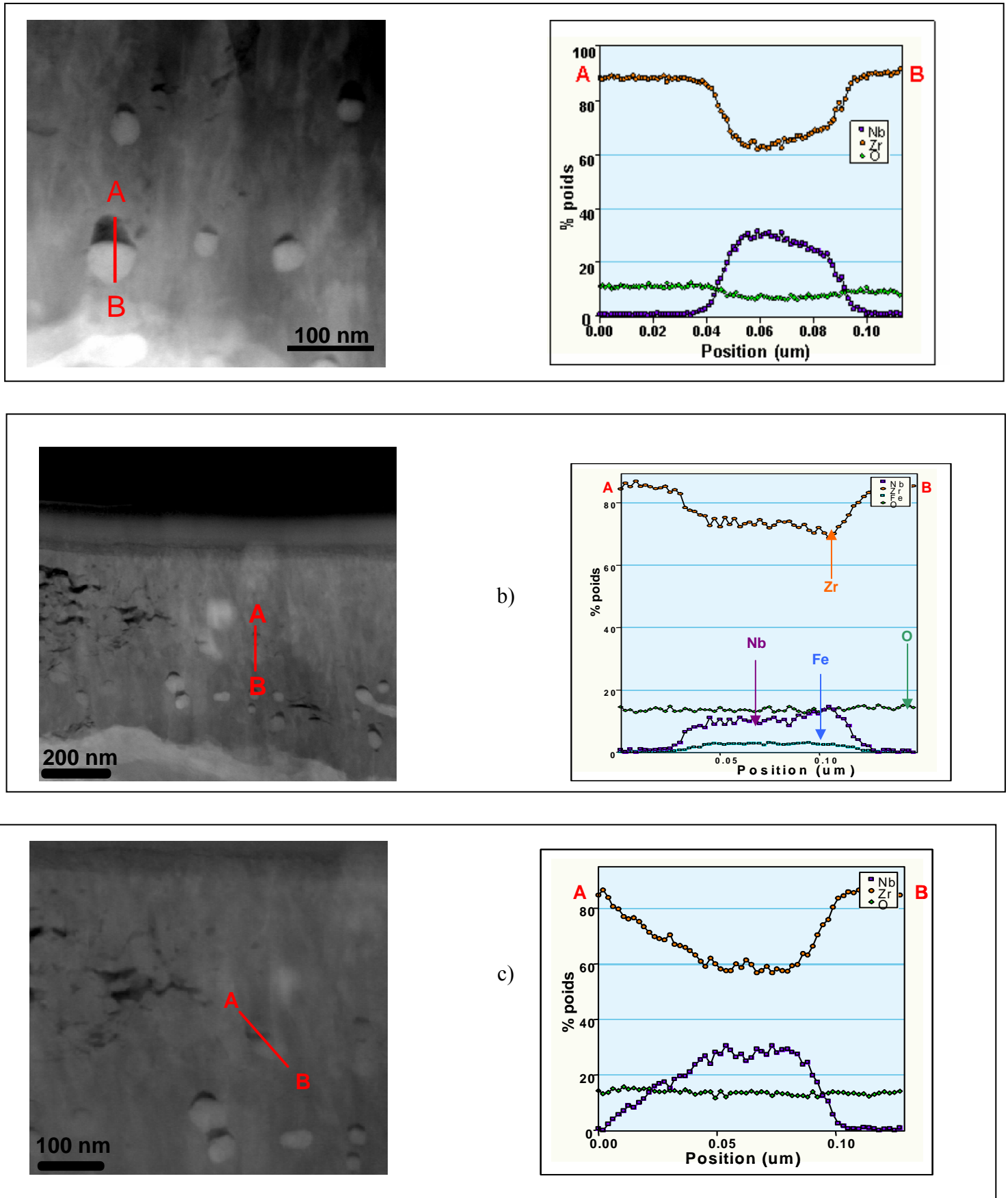
##### - Microstructure de la couche d'oxyde et oxydation des précipités

La figure IV.27 a) indique la présence de fissures nanométriques parallèles à l'interface métal/oxyde. La figure IV.27 b) met en évidence l'existence de précipités à l'état métallique dans les 300 premiers nanomètres adjacents à cette interface. Ces précipités ont une taille comprise entre 40 et 60 nm. Au-delà de cette distance, ils sont difficilement caractérisables par imagerie HAADF, ce qui indique qu'ils sont à l'état oxydés. Des cavités au-dessus des précipités métalliques sont observées, ces cavités sont parallèles à l'interface métal/oxyde et situées à l'opposé de l'interface métal/oxyde par rapport au précipité (figure IV.27 c). Elles ont déjà été observées par P. Bossis [Bos-99]. Les analyses EDX montrent que les précipités présents dans la couche sont majoritairement des  $\beta$ -Nb, ce qui est cohérent avec les estimations de P. Barberis [Bar-04].



**Figure IV.27** : Caractérisation par imagerie STEM-HAADF d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur Zr-1%Nb (12 heures, 415°C et 100 bars de vapeur d'eau) à différents grossissements :

a) Mise en évidence d'une population de fissures parallèles à l'interface métal/oxyde,  
b) Révélation des précipités à l'état métallique dans l'oxyde près de l'interface métal/oxyde,  
c) Cavités au-dessus des précipités métalliques.



**Figure IV.28** : Analyses EDX de plusieurs précipités présents dans la couche d'oxyde :  
 a) Précipités  $\beta$ -Nb non oxydé près de l'interface métal/oxyde.  
 b) Précipités  $Zr(Nb,Fe)_2$  oxydé à 300 nm de l'interface métal/oxyde.  
 c) Précipités  $\beta$ -Nb oxydé à 300 nm de l'interface métal/oxyde.

De plus, l'imagerie HAADF et les lignes d'analyse indiquent une oxydation progressive et retardée des précipités par rapport à la matrice (figure IV.28c et figure IV.28.a).

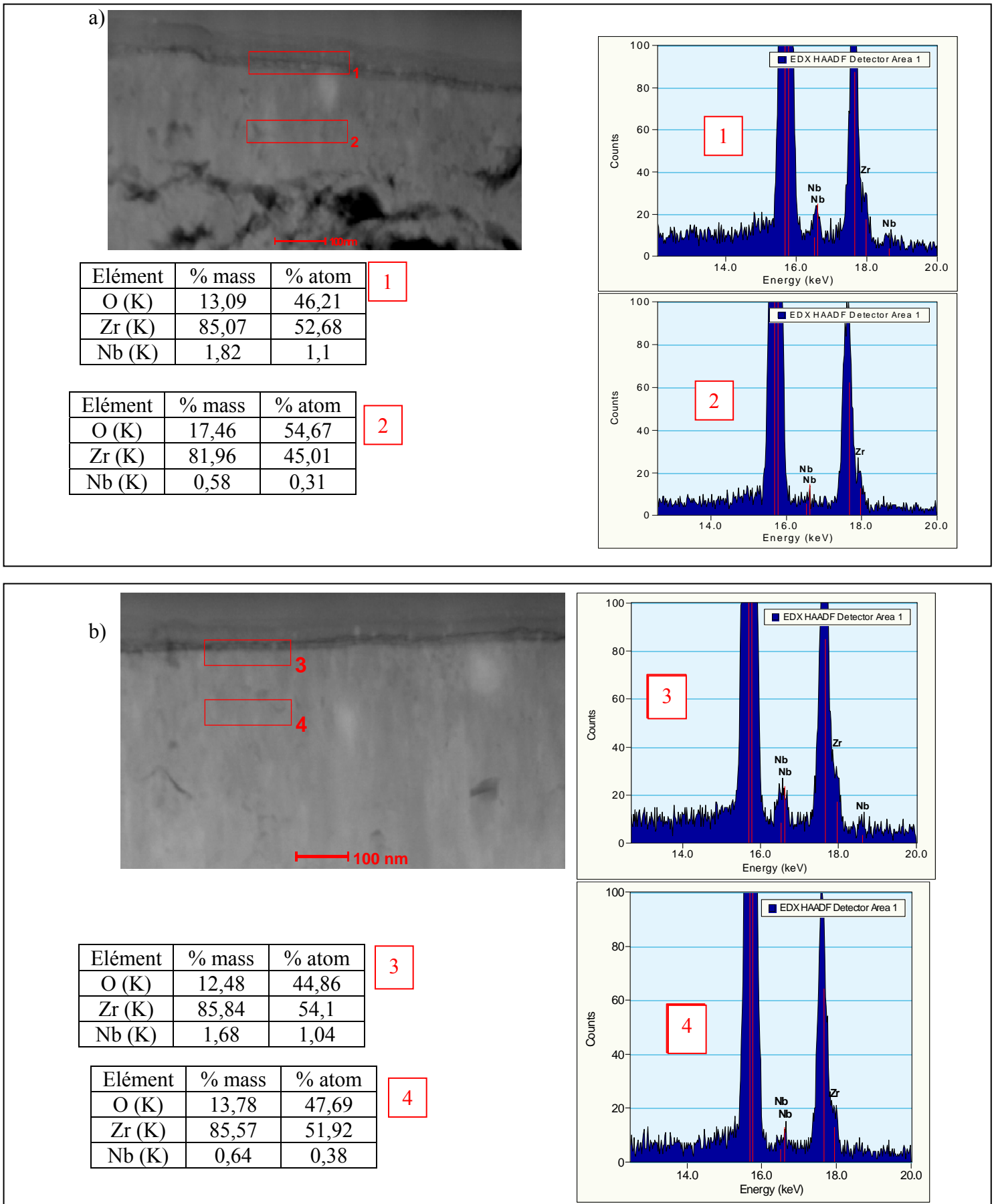
- Confirmation de la ségrégation en Nb par analyse EDX :

Afin de confirmer l'enrichissement surfacique en niobium, des analyses EDX en extrême surface de la couche d'oxyde et à 200 nm de l'interface externe ont été effectuées. L'obtention d'un signal suffisant en Nb a nécessité l'utilisation de fenêtres d'analyse plutôt que de lignes, les résultats sont exposés sur la figure IV.29. Un signal nettement plus important de la raie NbK $\alpha$  est obtenu lorsque la fenêtre d'acquisition est placée à l'interface externe. Les résultats de ces analyses semi-quantitatives sont également indiqués sur la figure IV.29. La quantification de l'oxygène n'étant pas étalonnée (forte influence de l'épaisseur locale de la lame mince sur un élément léger), il est préférable de ne s'intéresser qu'aux concentrations respectives de Nb et de Zr. Le tableau IV.25 présente les valeurs semi-quantitatives des rapports Nb/Nb+Zr à l'interface externe et à 200 nm de la surface.

	Nb/Nb+Zr (interface externe) (%)	Nb/Nb+Zr (à 200 nm de l'interface) (%)
Image 1	1,91	0,74
Image 2	2,1	0,7

**Tableau IV.25 :** Quantification du rapport Nb/Nb+Zr à la surface et à 200 nm de l'interface externe.

La concentration initiale en niobium dans l'alliage Zr-1%Nb étant de 1 %, un enrichissement est donc clairement observé à la surface. Il est associé à un appauvrissement à 200 nm de cette interface. La ségrégation en niobium caractérisée par ESCA est donc confirmée par les analyses EDX réalisées en mode STEM-HAADF.

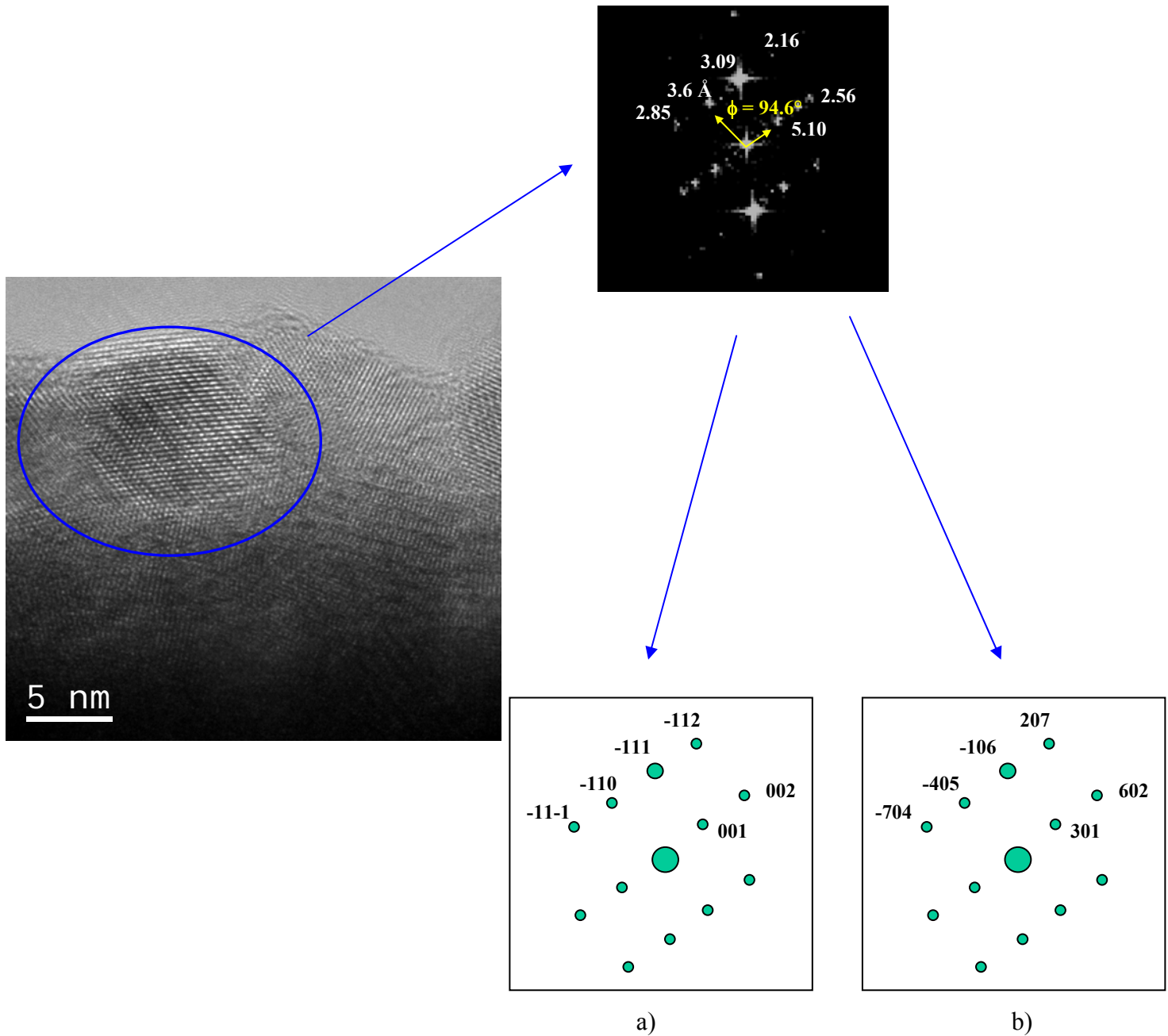


**Figure IV.29** : Imagerie HAADF et analyse EDX à l'interface externe sur la couche d'oxyde formée sur Zr-1%Nb oxydé 12 heures sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C :  
a) Zone 1 et zone 2 ; b) Zone 3 et zone 4.

#### **IV.4.2. Imagerie en haute résolution**

La problématique soulevée à la suite du paragraphe précédent concernait la forme du niobium ségrégué en surface. Une caractérisation en mode haute résolution de l'extrême surface a donc été réalisée sur le même échantillon. Soulignons que, grâce à cette technique, la résolution ponctuelle à l'interface externe est de l'ordre de 0,2 nm.

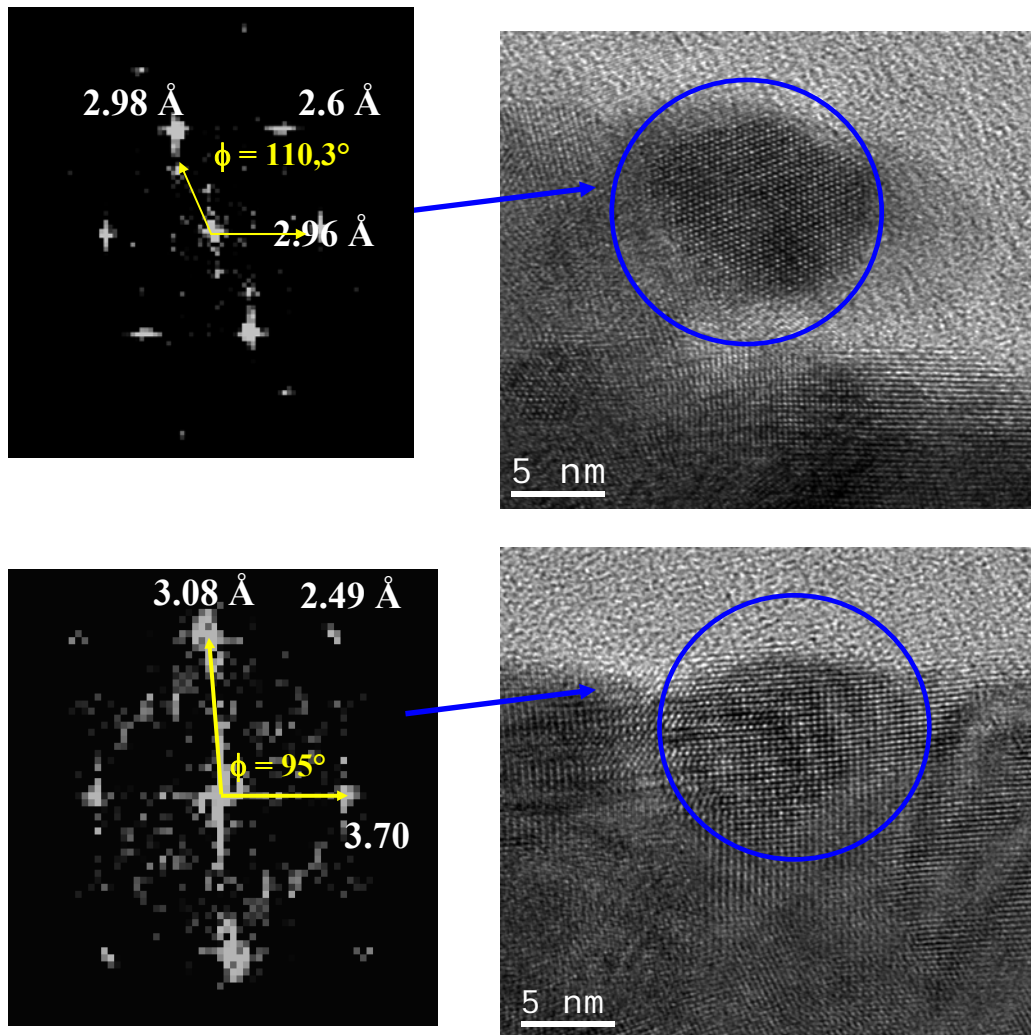
La figure IV.30 présente une image en mode haute résolution. Une structure sous forme d'un nodule de l'ordre de 5 nm apparaît clairement sur cette image. Des clichés présentés sur la figure IV.31 mettent également en évidence des nodules semblables à celui observé sur la figure IV.30. Afin d'identifier cristallographiquement ces nodules, un cliché de diffraction est obtenu par transformée de Fourier de la zone considérée. Le dépouillement des clichés de diffraction obtenus n'a pas permis de conclure avec certitude. En effet, ces clichés sont indexables soit en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monoclinique soit en ZrO<sub>2</sub> monoclinique (figure IV.30). Cependant, comme l'a démontré A. Méthivier [Mét-92], à partir des énergies de surface de la zircone quadratique et de la zircone monoclinique, il existe un diamètre de grain critique, en-dessous duquel la zircone stable thermodynamiquement est la phase quadratique. Typiquement, à 415°C, le diamètre critique des cristallites est de 15 nm (cf. Chapitre I.2.1). Ainsi, pour la taille des nodules observés ( $\approx 5$ nm), la phase stable est théoriquement la zircone quadratique et non la monoclinique. De ce fait, les nodules observés par MET-HR sont probablement des nodules de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Figure IV.30** : Image en mode haute résolution et clichés de diffraction associés (obtenue par transformée de Fourier) d'un nodule en extrême surface de l'oxyde formé sur l'alliage Zr-1%Nb après 12 heures d'oxydation à 100 bars et 415°C, deux possibilités d'indexation :

- a)  $\text{ZrO}_2$  monoclinique (axe de zone [110]).
- b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  monoclinique (axe de zone [010]).





**Figure IV.31** : Images METHR de l'interface externe : présence de nodules de 5-10 nm.

## IV.5. Marquage isotopique et analyse SIMS

Une analyse SIMS consiste à pulvériser la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaire et à suivre par spectroscopie de masse les ions secondaires émis par l'échantillon analysé. Cette technique permet de réaliser des analyses élémentaires (spectroscopie de masse), et d'acquérir des profils de concentration en fonction de la profondeur, via la quantification de l'intensité du faisceau ionique secondaire en fonction du temps d'abrasion de la surface par le faisceau primaire. L'annexe 8 fait l'objet d'une description détaillée du principe de cette technique, de l'appareillage utilisé et des conditions d'acquisition.

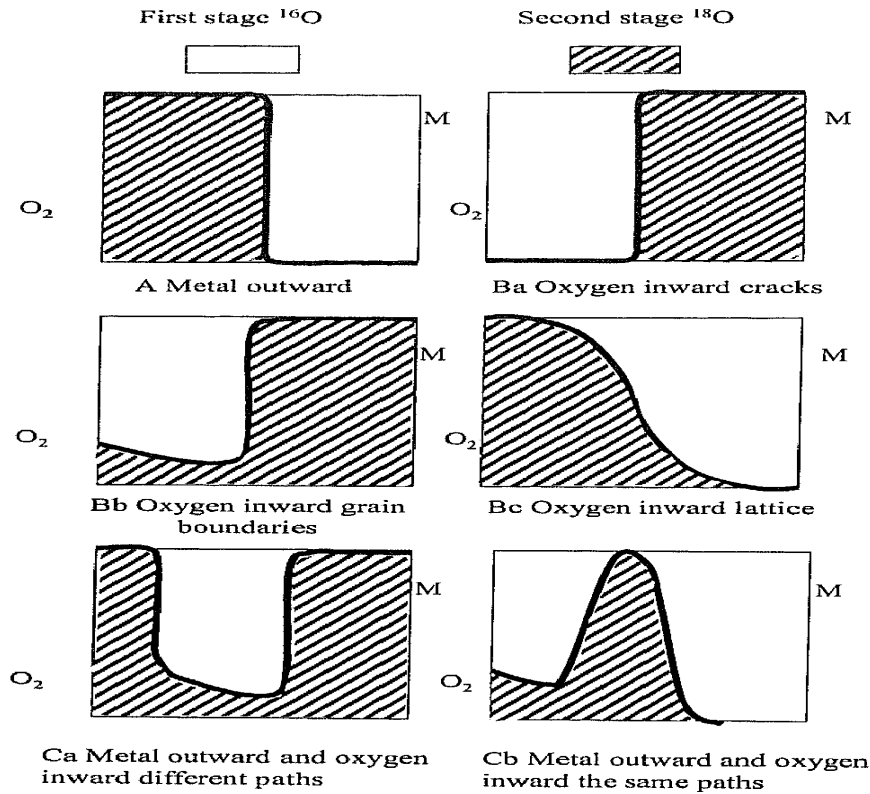
### IV.5.1. Application des techniques de marquage isotopique à la compréhension des mécanismes d'oxydation

Les techniques de marquage isotopique ont été largement utilisées lors de ces dernières décennies pour l'étude des mécanismes d'oxydation. Le principe de ces études repose sur l'oxydation alternée d'un échantillon :

- La première oxydation est réalisée sous  $^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,...
- La deuxième est effectuée sous  $^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,...

Après la formation d'une couche d'oxyde sous  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , l'isotope  $^{18}\text{O}$  de l'oxygène, après échange avec l'oxygène 16, occupera tout ou partie des sites de cet élément. Le profil de concentration en oxygène 18 obtenu par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) permet de connaître les mécanismes de croissance de l'oxyde. La figure IV.32 montre les profils types pour différents mécanismes de diffusion de cette espèce [Che-03]. Si un enrichissement en  $^{18}\text{O}$  apparaît à l'interface interne, la croissance de l'oxyde résulte de la diffusion de l'oxygène à travers une couche perméable à cette espèce, comme le montre la figure IV.32.Ba. Si la croissance de l'oxyde se fait par diffusion du métal jusqu'à l'interface externe, l'oxygène 18 est alors localisé en surface (figure IV.32.A). Dans le cas d'un régime mixte, croissance anionique et cationique, deux enrichissements sont observés, l'un à l'interface externe et l'autre à l'interface interne (figure IV.32.Ca). Les profils SIMS peuvent également renseigner sur le processus de diffusion prépondérant dans la couche. Ils permettent, en effet, de distinguer la diffusion en volume de celle aux joints de grains, comme l'illustre les figures IV.32.Bc (volume) et IV.32.Bb.

Il est, d'autre part, possible, avec cette technique, d'évaluer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde en exploitant ces profils de concentration en  $^{18}\text{O}$ . Dans un premier temps, le développement mathématique de cette exploitation est décrit.



**Figure IV.32** : Mécanismes de croissance et modes de diffusion après analyses des profils SIMS du traceur  $^{18}\text{O}$  [Che-03].

#### IV.5.2. Exploitation des profils SIMS pour le calcul du coefficient de diffusion

D'une manière générale, une espèce peut diffuser en volume dans les grains, et/ou aux joints de grains. On distingue, par conséquent, trois régimes :

- Régime A : la diffusion en volume est prépondérante.
- Régime B : la diffusion est mixte, aux joints de grains et en volume.
- Régime C : la diffusion aux joints de grains est prépondérante.

D'un point de vue mathématique, les domaines de ces trois régimes sont définis suivant la profondeur de pénétration volumique  $(D_V t)^{1/2}$ , en la comparant au diamètre du grain  $g$  :

- pour le régime A :  $(D_V t)^{1/2} \gg g$
- pour le régime B :  $100 \delta < (D_V t)^{1/2} < g/20$
- pour le régime C :  $20(D_V t)^{1/2} < \delta$

où  $D_V$  est le coefficient de diffusion en volume,  $t$  la durée d'échange isotopique,  $\delta$  la distance entre deux grains, soit la largeur diffusionnelle dans les joints de grains. La figure IV.33 montre une schématisation de ces trois régimes.

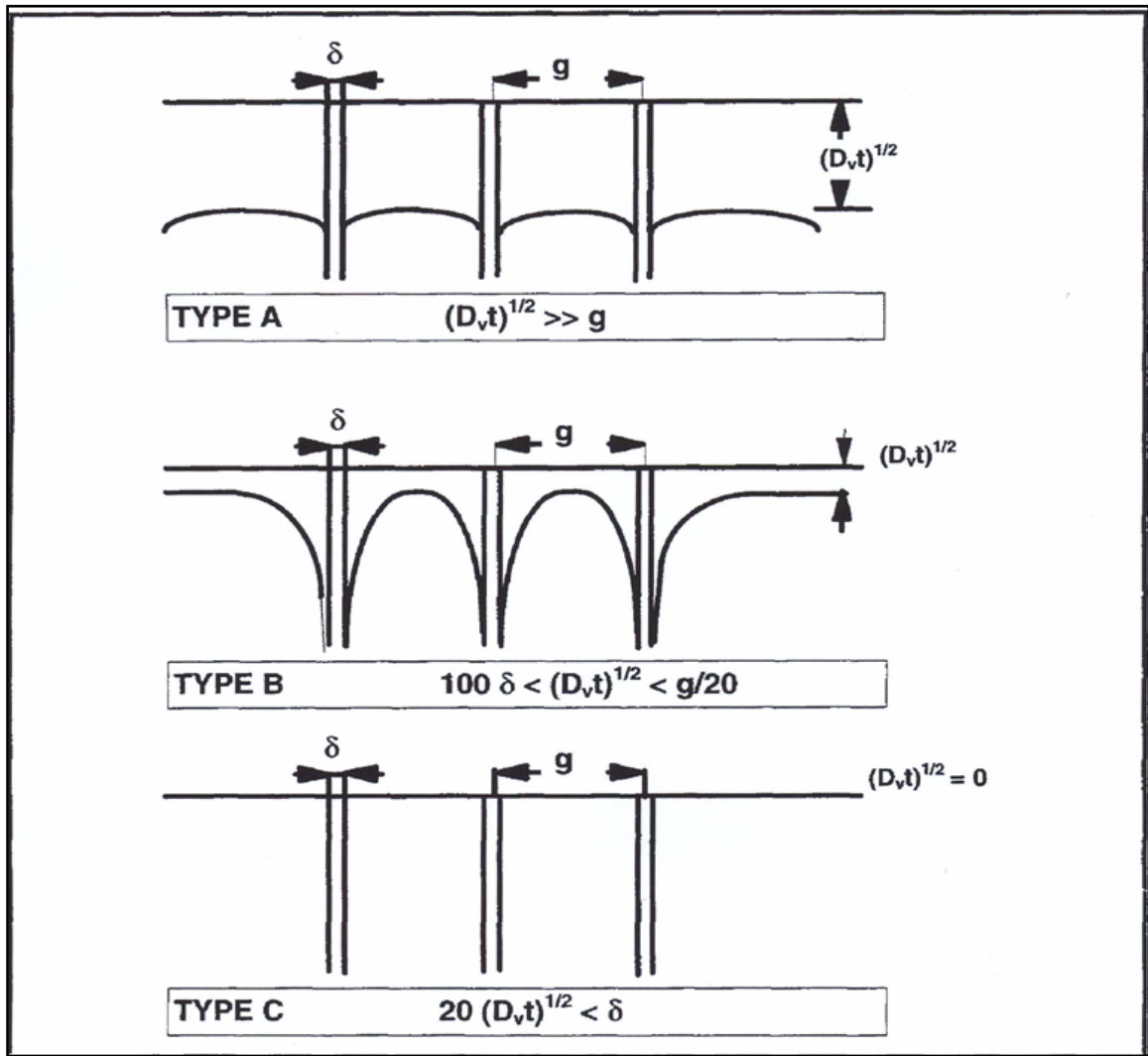


Figure IV.33 : Régime de diffusion dans un solide polycristallin [Phi-85].

Pour décrire mathématiquement la diffusion bidimensionnelle dans le grain et dans le joint de grain, on applique la deuxième loi de Fick dans ces deux milieux. Ces lois s'écrivent :

- dans le joint de grains :

$$D_{jg} \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{E.IV.9})$$

- dans le volume :

$$D_V \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{E.IV.10})$$

$D_{jg}$  et  $D_V$  sont respectivement les coefficients de diffusion aux joints de grains et en volume dans le grain.

Whipple a intégré le système d'équations précédent avec les conditions limites suivantes :

- conditions initiales :  $t=0, x>0, C(x,0) = C_0$
- conditions aux limites :  $\forall t>0, x=0, C(0,t) = C_s$

Il a de plus proposé une solution analytique régie par l'équation (E.IV.11) [Phi-85] :

$$C = \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + \frac{\eta}{\pi^{1/2}} \int_0^1 \exp\left(-\frac{\eta^2 \tau^2}{4}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau^2 \beta} - \frac{1}{\beta} + \xi\right)\right] d\tau \quad (\text{E.IV.11})$$

avec :

$$\beta = \left(\frac{D_{\text{Jg}}}{D_V} - 1\right) \times \frac{\delta}{2(D_V t)^{1/2}} \quad , \quad \eta = \frac{x}{(D_V t)^{1/2}} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{y - \frac{\delta}{2}}{(D_V t)^{1/2}}$$

En pratique, le traitement des profils SIMS consiste, dans un premier temps, à évaluer le coefficient de diffusion apparent  $D_{\text{app}}$ , à l'aide de la première partie de la courbe de concentration (figures IV.34), en utilisant la relation classique (E.IV.12) :

$$\frac{\overline{C(x)} - C_S}{C_0 - C_S} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{app}} t}}\right) \quad (\text{E.IV.12})$$

avec :

$C_0$  : l'abondance naturelle de  $^{18}\text{O}$  (0,2%),

$C_S$  : la concentration surfacique en  $^{18}\text{O}$

Ce coefficient de diffusion est relié aux coefficients de diffusion volumique et aux joints de grains par la relation de Hart [Har-75] :

$$D_{\text{app}} = (1-f)D_V + fD_{\text{Jg}} \quad (\text{E.IV.13})$$

La fraction surfacique de joints de grains est donnée :

1. pour des grains cubiques, par  $f = 2\delta/g$
2. pour des grains hexagonaux, par  $f = \frac{4\delta}{\sqrt{3}g}$

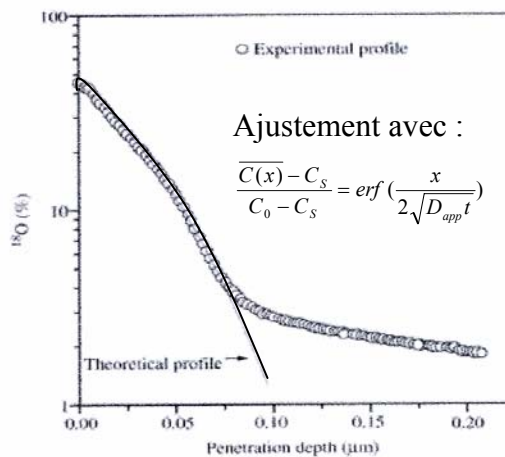


Figure IV.34 : Exploitation des courbes expérimentale : détermination du  $D_{\text{app}}$  [Sab-03].

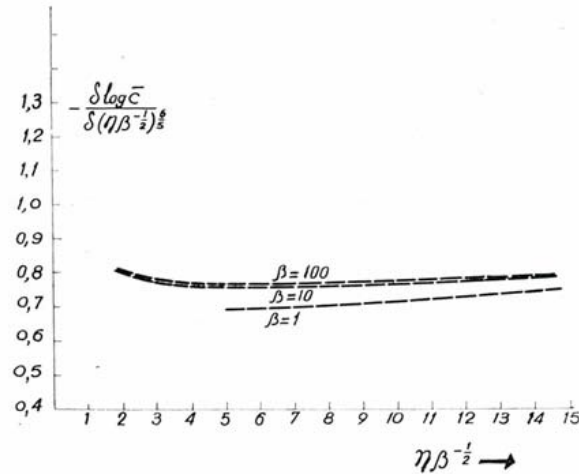


Figure IV.35 : Variation de  $-\frac{\partial \log c}{\partial(\eta\beta^{1/2})^{6/5}}$  en fonction de  $\eta\beta^{-1/2}$  pour la solution approximative de Le Claire [Phi-85].

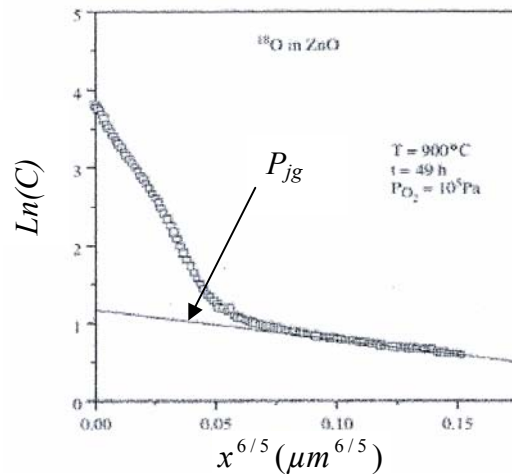


Figure IV.36 : Exploitation des courbes expérimentales : détermination de  $P_{jg}$  [Sab-03].

Pour déterminer  $D_V$  et  $D_{jg}$ , il importe de trouver une relation supplémentaire entre ces deux grandeurs. En partant du produit  $\eta\beta^{-1/2}$ , Le Claire [Phi-85] a montré que  $D_V$  et  $D_{jg}$  étaient liés par la relation (E.IV.13) :

$$\delta D_{jg} = \left( \frac{\partial \ln c}{\partial(\eta\beta^{-1/2})^{6/5}} \right)^{5/3} \left( \frac{\partial \ln c}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \left( \frac{4D_V}{t} \right)^{1/2} \quad (\text{E. IV.13})$$

Il a de plus démontré que, dans certains cas, l'équation précédente pouvait se simplifier, en raison de la constance du premier facteur, et donner la relation (E.IV.14) :

$$D_{jg}\delta = 0,661 \times \left( \frac{4D_V}{t} \right)^{1/2} \times \left( -\frac{\partial \ln c}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (\text{E.IV.14})$$

D'après la figure IV.35, qui décrit les variations de  $-\frac{\partial \log c}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5}}$  en fonction de  $\eta\beta^{-1/2}$ , deux conditions doivent donc être validées pour utiliser cette relation (E.IV.14) :

$$\beta > 10.$$

et

$-\frac{\partial \log c}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5}}$  doit être constant quel que soit  $\eta\beta^{-1/2}$  et doit valoir, d'après Le Claire, 0,78, soit 0,661 pour la grandeur  $\left(-\frac{\partial \log c}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5}}\right)^{-5/3}$ .

Si les deux conditions précédentes sont vérifiées, il suffit ensuite de déterminer la pente de la courbe  $\ln(c)$  en fonction de  $x^{6/5}$  (figure IV.36). La pente de cette courbe ( $P_{jg}$ ) est ensuite injectée dans l'équation (E.IV.14). Finalement, on obtient le système de deux équations à deux inconnus :

$$\begin{cases} D_{jg}\delta = 0,661 \times \left(\frac{4D_V}{t}\right)^{1/2} \times (-P_{jg})^{-5/3} \\ D_{app} = (1-f)D_V + fD_{jg} \end{cases}$$

Pour obtenir la valeur de  $D_V$ , il suffit alors de résoudre l'équation du second ordre (E.IV.15) :

$$(1-f)D_V + 1,332 \cdot 10^7 \cdot f \cdot (-P_{jg})^{-5/3} \cdot (t)^{-1/2} \cdot (D_V)^{1/2} - D_{app} = 0 \quad (\text{E.IV.15})$$

### **IV.5.3. Mécanisme de diffusion de l'oxygène**

Les alliages retenus pour la réalisation de ces essais de marquage isotopique sont :

- le zirconium pur pour l'identification des mécanismes de diffusion en l'absence d'éléments d'addition.
- le Zircaloy-4 qui est l'alliage cible dans la famille Zircaloy.
- le Zr-1%Nb qui est l'alliage cible dans la famille Zr-x%Nb.
- le Zr-0,2%Nb pour l'identification de l'effet de la concentration en niobium sur les mécanismes de diffusion.

#### **➤ Conditions et durée des marquages isotopiques :**

Les essais de marquage ont été réalisés dans un autoclave de 4 litres sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C sur des échantillons préalablement oxydés. Le premier traitement d'oxydation s'est déroulé pendant 15 jours, en  $H_2^{16}O$ . Deux temps d'échange isotopique ont été retenus :

- un temps court de 6 heures sous 100 bars d'un mélange de vapeur d'eau (80 %  $H_2^{16}O$ , 20 %  $H_2^{18}O$ ) à 415°C.
- un temps long de 7 jours dans les mêmes conditions.

Le zirconium pur présentant une vitesse de corrosion catastrophique dans ces conditions (cf. figure III.1), seul un échange de 6 heures a été réalisé sur ce matériau après une pré-oxydation de 12 heures à 415°C et 100 bars.

Le premier traitement d'oxydation permettra le calcul des coefficients de diffusion dans la couche d'oxyde formée en  $H_2^{16}O$ . Le deuxième sera destiné à la compréhension des

mécanismes de diffusion de l'oxygène dans la zirconée formée sur ces alliages. Les épaisseurs d'oxyde déduites des gains de masse après chaque traitement sont présentées dans le tableau IV.26.

➤ *Préparation des échantillons et analyse SIMS*

Après les traitements d'échange isotopique, les échantillons ont été découpés pour l'analyse SIMS ( $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ ). La zirconée est un semi-conducteur ayant un gap élevé (caractère isolant), il a donc fallu réaliser un dépôt d'or pour rendre la surface conductrice. Par ailleurs, plusieurs éléments de masses voisines peuvent contribuer au signal des masses 17, 18 et 19 comme le montre le tableau IV.27 :

- Masse 17 :  $^{16}\text{O}^1\text{H}=17,002$ ,  $^{17}\text{O}=16,999$ ,
- Masse 18 :  $^{18}\text{O}=17,999$ ,  $^2\text{H}^{16}\text{O}=18,009$ ,  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}=18,011$ ,
- Masse 19 :  $^{18}\text{O}^1\text{H}=19,006$ ,  $^{19}\text{F}=18,998$ .

Le fluor provient des joints assurant l'étanchéité lors de la mise sous vide de l'enceinte. Pour s'affranchir de ces recouvrements, les spectres ont été réalisés en mode haute résolution afin de séparer les contributions des différents éléments interférents. Les figures IV.37a et IV.37c montrent, respectivement, la déconvolution des contributions des espèces  $^{17}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}^1\text{H}$ , et de celles du fluor  $^{19}\text{F}$  et de l'hydroxyde  $^{18}\text{O}^1\text{H}$  pour la masse 19.

Les résultats sont présentés pour tous les alliages dans l'ordre suivant :

- traitements pour les temps élevés d'où l'on tirera les mécanismes de transport de l'oxygène ;
- traitements pour les temps courts pour la détermination des coefficients de diffusion.

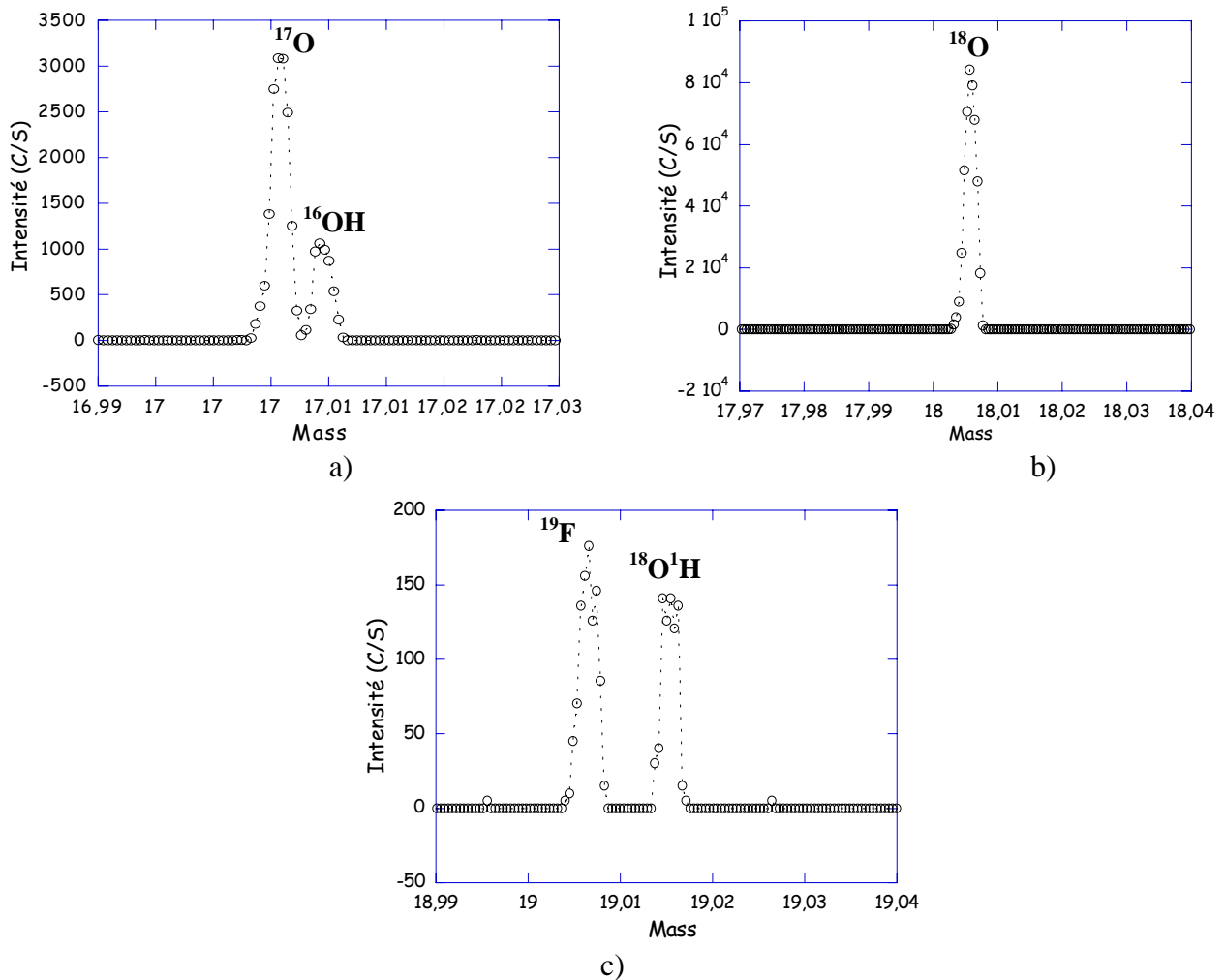
Alliages	X ( $\mu\text{m}$ )					
	Oxydation sous $\text{H}_2^{16}\text{O}$ (415°C, 100 bars)		Oxydation sous $\text{H}_2^{18}\text{O}$ (415°C, 100 bars)			
	12 h	15 j	6 h	$\Delta X$ ( $\mu\text{m}$ )	7 j	$\Delta X$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Zr pur</b>	0,87		1,43	+0,56		
<b>Zircaloy-4</b>		2,02	2,04	+0,02	2,36	+0,34
<b>Zr-0,2%Nb</b>		1,90	1,91	+0,01	2,16	+0,26
<b>Zr-1%Nb</b>		3,50	3,53	+0,03	4,25	+0,75

**Tableau IV.26** : Epaisseurs totales d'oxyde formé sur les différents alliages, après chaque traitement d'oxydation.



Element	Z	Isotope	Atomic weight, amu	Abundance, %
Hydrogen	1	$^1\text{H}$	1.007	99.985
	1	$^2\text{H}$ (D)	2.014	0.0115
	1	$^3\text{H}$ (T)	3.016	not stable
Oxygen	8	$^{16}\text{O}$	15.9949	99.757
	8	$^{17}\text{O}$	16.999	0.038
	8	$^{18}\text{O}$	17.999	0.205
Zirconium	40	$^{90}\text{Zr}$	89.90	51.45
	40	$^{91}\text{Zr}$	90.90	11.27
	40	$^{92}\text{Zr}$	91.90	17.17
	40	$^{94}\text{Zr}$	93.90	17.33
	40	$^{96}\text{Zr}$	95.90	2.78

**Tableau IV.27** : Différents isotopes des éléments présents dans l'oxyde, leur masse atomique et leur abondance naturelle issus du Handbook of Chemistry and Physics (2000).



**Figure IV.37** : Spectres SIMS en mode haute résolution obtenus sur l'échantillon Zr-1%Nb ayant subi le premier traitement d'échange isotopique :

a) Masse 17

b) Masse 18

c) Masse 19

Il faut souligner que lors du traitement sous  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , la solution était composée de 20% d' $\text{H}_2^{18}\text{O}$  et 80% d' $\text{H}_2^{16}\text{O}$  (essentiellement du fait du coût élevé de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ). Pour visualiser la réponse que l'on aurait eu, en terme de profil, si le deuxième traitement avait été réalisé à 100% d' $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , les courbes brutes ont donc été traitées et reconstituées de la manière suivante :

$$I(^{18}\text{O})_t = 5 I(^{18}\text{O})_b$$

$$I(^{16}\text{O})_t = I(^{16}\text{O})_b - 4 I(^{18}\text{O})_b$$

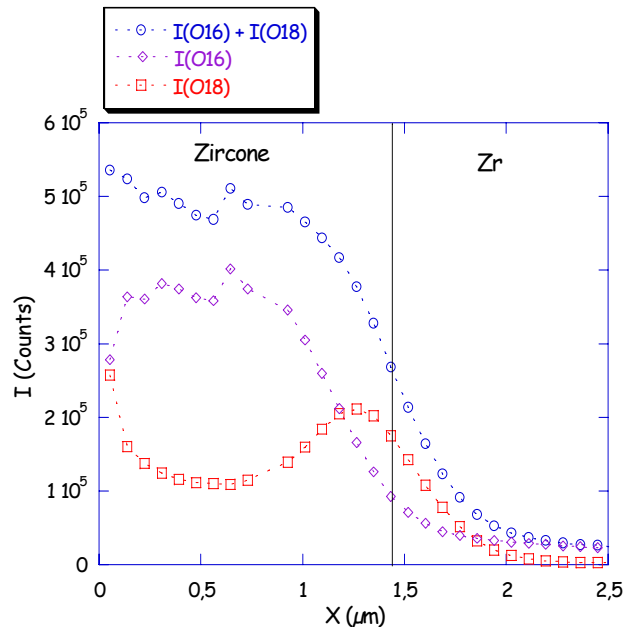
où  $I_t$  est l'intensité des courbes traitées,  $I_b$  est l'intensité des courbes brutes.

#### IV.5.3.1. Zr pur

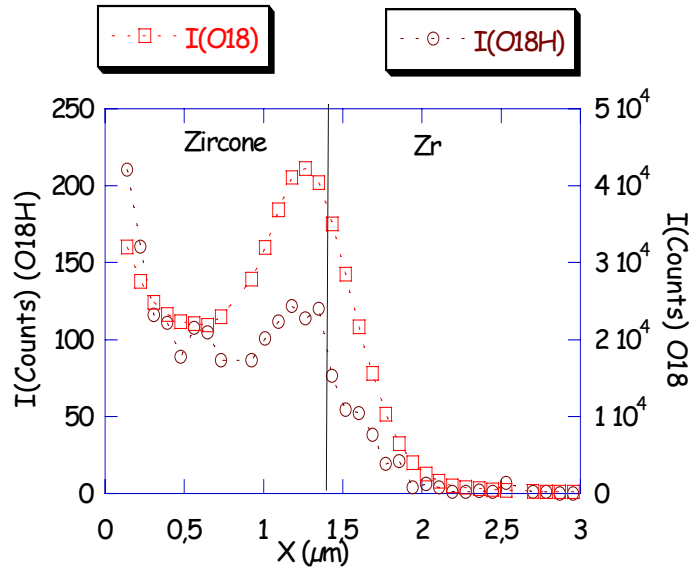
Le zirconium pur suscite un intérêt particulier, puisqu'il nous permet d'identifier le processus de transport dans une zircone relativement pure.

Le profil de l'oxygène 18 indique clairement un développement interne, étant donnée l'accumulation de cette espèce à l'interface métal/oxyde (figure IV.38 a)). Son profil étant relativement uniforme, la couche semble donc relativement perméable à cette espèce, ce qui est cohérent avec sa morphologie très dégradée après quelques heures d'oxydation. La diffusion n'est par conséquent probablement pas un processus limitant lors de l'oxydation du zirconium pur.

Les profils de concentration de l'espèce  $^{18}\text{O}^1\text{H}$  et celui de l'oxygène 18 sont similaires, en terme d'évolution en fonction de l'épaisseur (figure IV.38 b)). En effet, le spectre de l'hydroxyde présente à l'instar de l'oxygène, une accumulation à l'interface interne. Ces deux espèces ne semblent donc pas diffuser indépendamment l'une de l'autre. Il est donc probable que l'oxygène pénètre dans la couche sous forme hydrogénée, soit sous forme de vapeur d'eau adsorbée ou d'ions hydroxydes adsorbés. Enfin, nous pouvons envisager une diffusion superficielle de la vapeur d'eau ou des ions hydroxydes adsorbés dans cet oxyde poreux, pour expliquer le coefficient de diffusion élevé dans cette couche.



a)



b)

**Figure IV.38** : Profils SIMS reconstitués dans la couche d'oxyde formée sur Zr pur après un échange isotopique de 6 heures :

- a) Profil de  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}+^{16}\text{O}$ .  
 b) Profil de  $^{18}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}^1\text{H}$ .

#### IV.5.3.2. Zircaloy-4

La bonne tenue à l'oxydation sous vapeur d'eau de cet alliage nous a conduit à effectuer deux temps d'échange, 6 heures (temps court) et 7 jours (temps long). L'échange à temps long nous permet théoriquement d'en déduire le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans la couche. Comme l'illustre la figure IV.39 a), le gradient de concentration en  $^{18}\text{O}$  est quasiment linéaire, indiquant un profil de diffusion en régime pseudo-stationnaire. Aucune surconcentration n'est par ailleurs observée aux interfaces. Ce profil d'oxygène  $^{18}\text{O}$  est analogue à celui de la figure IV.32. Bc). Cette espèce semble donc préférentiellement diffuser dans le volume des grains. La zircone étant un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques, la diffusion volumique se fait suivant un mécanisme lacunaire. Ces conclusions contredisent celles tirées par S. Chevalier sur des couches formées à 600°C sous oxygène, conditions relativement différentes des nôtres. Ces travaux montrent, en effet, que le transport de l'oxygène se fait préférentiellement aux joints de grains. S. Chevalier a étudié en particulier trois temps d'échange, qui, en terme de rapport entre le temps d'oxydation en oxygène 16 et celui en oxygène 18, sont respectivement de 1/1, 1/2 et 1/3. Nous nous sommes en revanche limités à un rapport 2/1 et il est envisageable que nous n'ayons pas attendu assez longtemps pour observer l'accumulation en oxygène 18 à l'interface interne. Pour confirmer ou infirmer définitivement nos résultats, il faudrait réaliser un temps d'échange double sur l'oxygène 18 par rapport à l'oxygène 16.

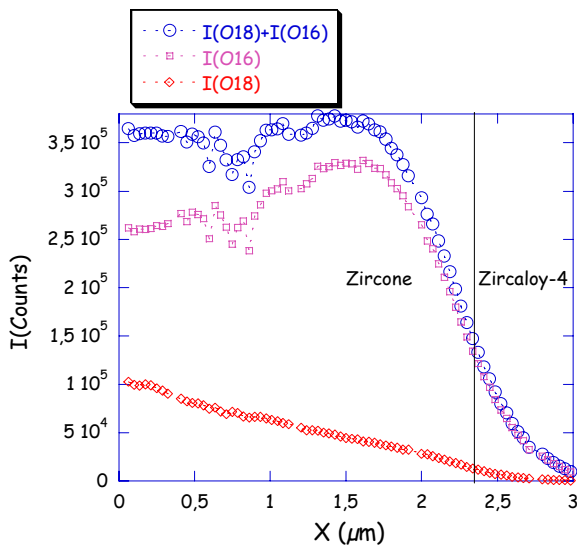
Par ailleurs, les profils des espèces,  $^{18}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}^1\text{H}$ , ne semblent pas corrélés (figures IV.39 b)), contrairement au cas précédent. Cette observation implique que la diffusion de l'oxygène n'est pas exclusivement assurée par les ions hydroxydes en position normale dans le réseau.

#### IV.5.3.3. Zr-0,2%Nb

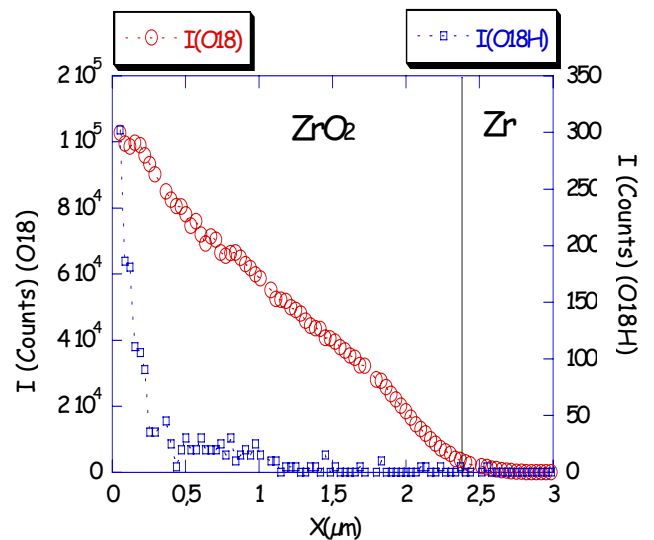
Pour cet alliage, le profil obtenu, lors de l'échange pendant 7 jours, indique une accumulation d' $^{18}\text{O}$  à l'interface externe (figure IV.40 a)), un gradient de concentration dans la partie interne de l'oxyde et une dissolution de l'oxygène dans le métal. L'interprétation de ce profil n'est pas aisée. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées : une diffusion cationique avec croissance externe de l'oxyde, ou une réaction d'interface limitant l'insertion de  $^{18}\text{O}$  dans la zirconce. Le premier cas est peu probable compte tenu de la faible mobilité des cations. Nous ne sommes, en l'état, pas en mesure de proposer une étape d'insertion limitant la pénétration de  $^{18}\text{O}$  dans l'oxyde. Les profils des espèces  $^{18}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}^1\text{H}$  ne semblent pas corrélés, comme le montre la figure IV.40 b). La conclusion est donc analogue au cas précédent.

#### IV.5.3.4. Zr-1%Nb

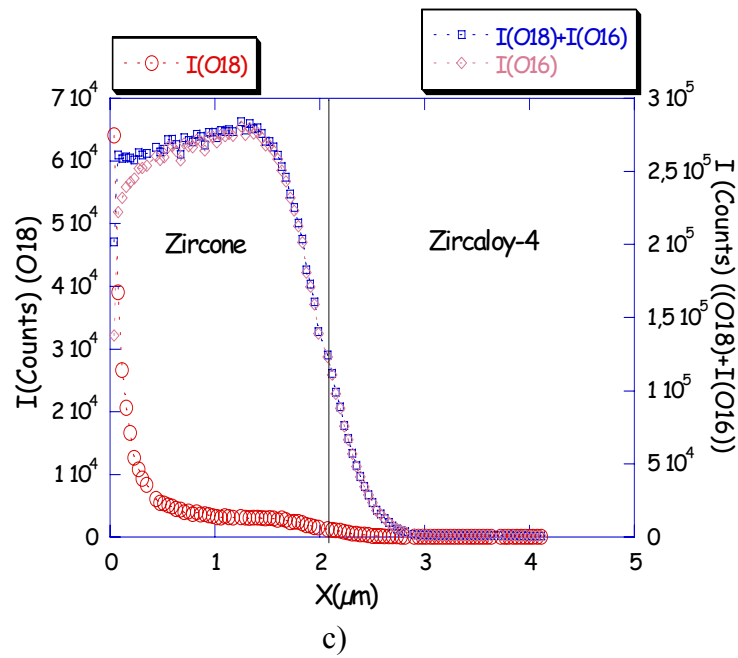
Le profil de l'oxygène après un échange de 7 jours indique une concentration légèrement supérieure en partie externe de l'oxyde et une croissance interne (figure IV.41 a)). Le mécanisme de diffusion semble être mixte, en volume et aux joints de grains, en raison du léger renflement en  $^{18}\text{O}$  à l'interface métal/oxyde. Par ailleurs, le gradient de concentration en  $^{18}\text{O}$  dans la partie externe de l'oxyde est relativement linéaire. Le régime pseudo-stationnaire semble, par conséquent, établi. On en déduit que la diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans la partie externe est potentiellement un processus limitant. Cette hypothèse pourrait être définitivement validée en réalisant un temps d'échange plus long, une quinzaine de jours par exemple, et en vérifiant que le gradient linéaire est toujours observé et que les concentrations aux interfaces restent sensiblement les mêmes. Les profils des espèces  $^{18}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}^1\text{H}$  ne semblent pas corrélés, comme le montre la figure IV.41 b). La conclusion est donc analogue au cas précédent.



a)

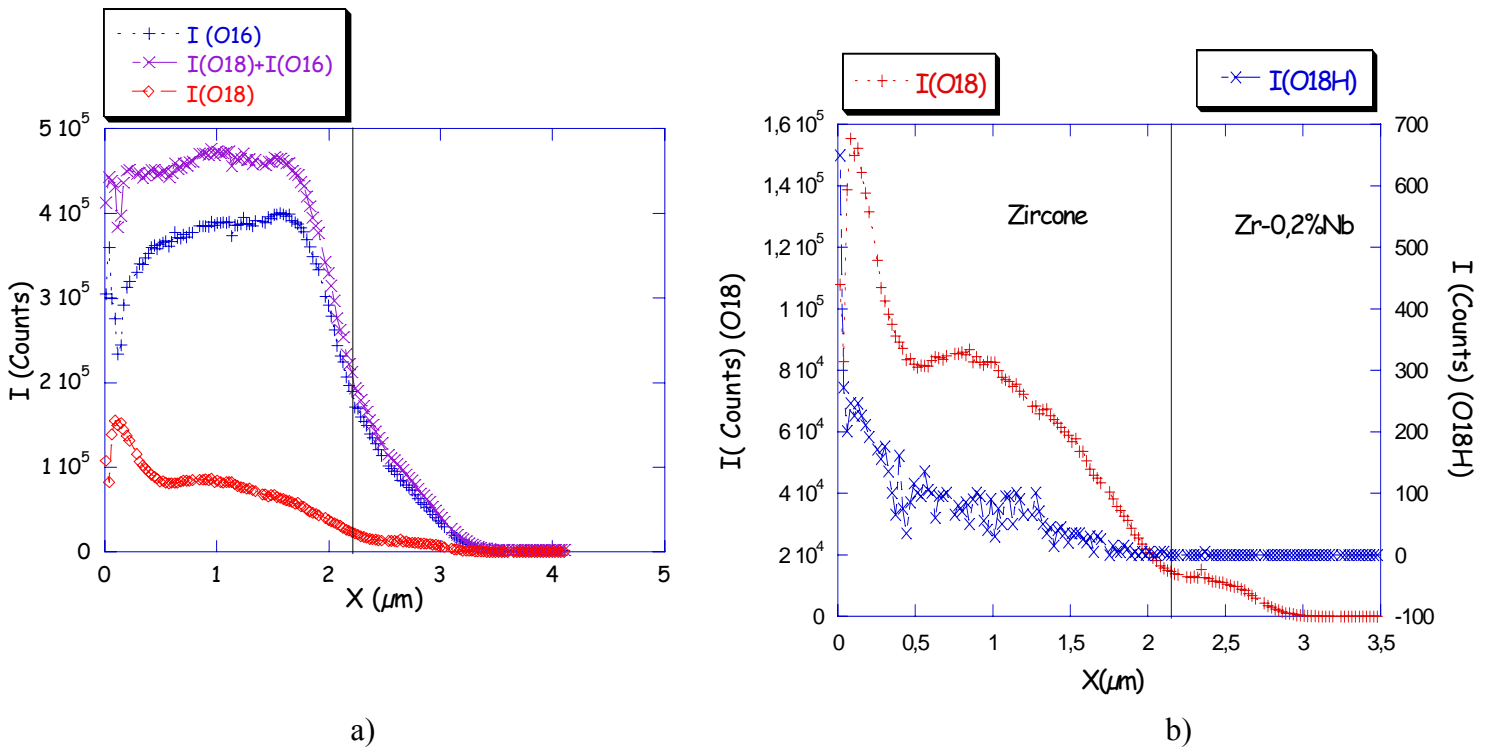


b)



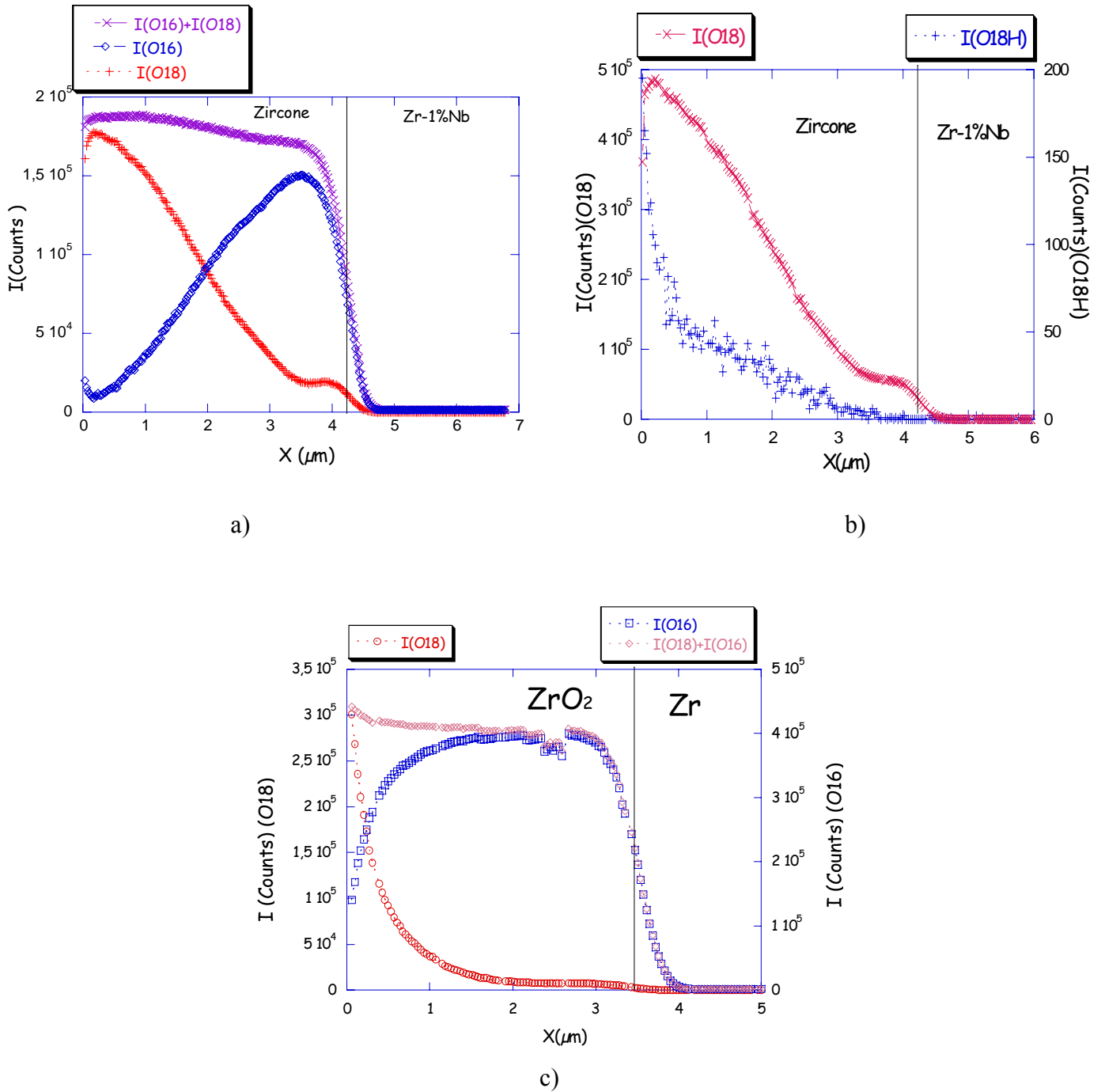
**Figure IV.39** : Profils SIMS reconstitués, issus d'espèces présentes dans une couche d'oxyde formée sur Zircaloy-4, sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C :

- a) profil de  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$  après 7 jours d'échange ;
- b) profil de  $^{18}\text{O}$ , et  $^{18}\text{OH}$  après 7 jours d'échange ;
- c) profil de  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$  après 6 heures d'échange.



**Figure IV.40** : Profils SIMS reconstitués, issus d'espèces présentes dans la couche d'oxyde formée sur Zr-0,2%Nb sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C :

- a) profil de  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$  après 7 jours d'échange ;
- b) profil de  $^{18}\text{O}$ , et  $^{18}\text{OH}$  après 7 jours d'échange.



**Figure IV.41** : Profils SIMS reconstitués, issus d'espèces présentes dans la couche d'oxyde formée sur Zr-1%Nb sous 100 bars de vapeur d'eau à 415°C :

- a) profil de  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}+^{16}\text{O}$  après 7 jours d'échange ;
- b) profil de  $^{18}\text{O}$ , et  $^{18}\text{OH}$  après 7 jours d'échange ;
- c) profil de  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}+^{16}\text{O}$  après 6 heures d'échange.

#### IV.5.4. Calcul des coefficients de diffusion

##### IV.5.4.1. Détermination par l'approximation de Le Claire [Phi-85]

D'après les tailles de cristallites données dans la littérature pour des couches d'oxyde formées dans des conditions semblables aux nôtres [Bos-99], nous avons considéré que les diamètres des grains de zirconium sont, respectivement, pour l'alliage Zr-1%Nb, de 20 et de 50 nm. La largeur des joints de grains, quel que soit le matériau, a été arbitrairement prise égale à 1 nm.

D'autre part, en première approximation, les sections des grains peuvent être considérées comme à section carrée, comme lors de la modélisation en deux dimensions de Whipple. Or, d'après les clichés MET [Bos-99], les sections des grains de zirconium formée sur les alliages de zirconium semblent davantage à section hexagonale. Le tableau IV.28 indique la fraction surfacique de joints de grains pour ces deux géométries.

Alliages	Diamètre du grain (nm)	Largeur joint de grain (nm)	f (grain cubique)	f (grain hexagonal)
Zircaloy-4	20	1	0,1	0,12
Zr-1%Nb	50	1	0,04	0,046

**Tableau IV.28** : Fractions surfaciques de joints de grains pour des grains cubiques et hexagonaux.

Comme les valeurs de fraction surfacique sont relativement proches, quelle que soit la forme du grain, nous avons utilisé pour résoudre l'équation E.IV.15 celle calculée pour des grains à section carrée. Les résultats des ajustements pour le Zircaloy-4 sont présentés sur la figure IV.42, ceux pour le Zr-1%Nb sont en annexe 8. Les pentes  $P_{jg}$  sont, en valeur absolue, respectivement de 0,8 et de 1,12 pour Zr-1%Nb et Zircaloy-4.

Les coefficients de diffusion obtenus en suivant la procédure de résolution proposée par Le Claire sont regroupés dans le tableau IV.29.

Alliages	$D_{app}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{jg}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_V$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\beta$
Zircaloy-4	$3,5 \cdot 10^{-15}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$	$7,2 \cdot 10^{-22}$	$6,2 \cdot 10^8$
Zr-1%Nb	$3,8 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-18}$	$1,4 \cdot 10^5$

**Tableau IV.29** : Calcul des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zirconium.

Les conditions de validité de cette résolution sont les suivantes:

- $\beta > 10$ .
- $-\frac{\partial \log c}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5}}$  indépendant de  $\eta\beta^{-1/2}$  et égal à 0,78.

Or, comme le montre la figure IV.43, la deuxième condition n'est pas vérifiée, en raison, d'une part, de la décroissance du facteur  $-\frac{\partial \log c}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5}}$  mais aussi de sa valeur proche de zéro au-delà d'une certaine valeur du paramètre  $\eta\beta^{-1/2}$ .

La détermination des coefficients de diffusion à partir de l'approximation de Le Claire ne semble donc pas applicable à nos profils.

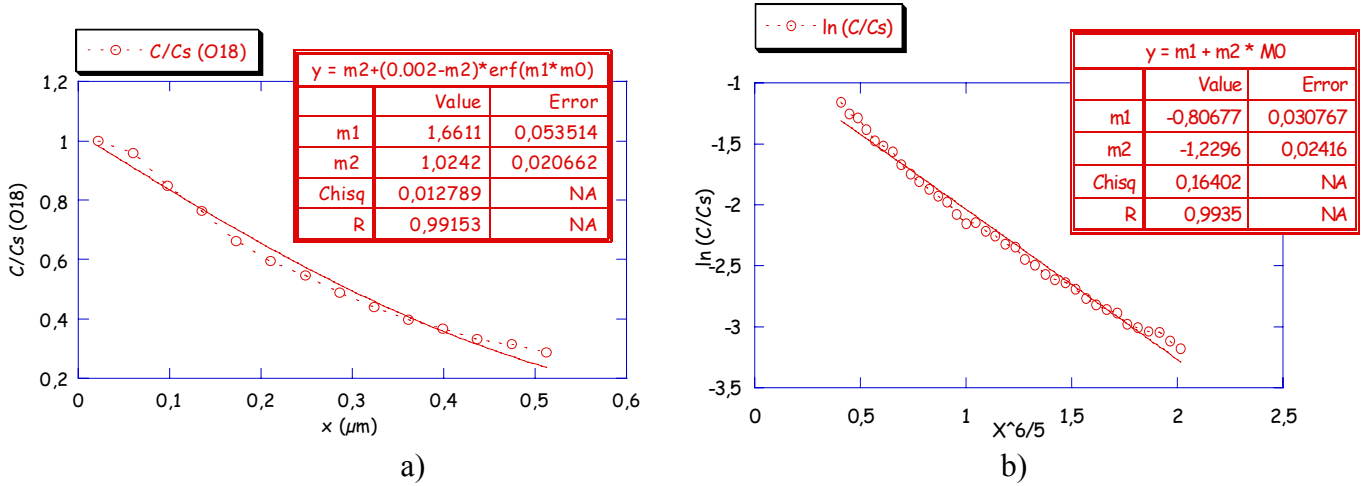


Figure IV.42 : Ajustement des courbes expérimentales obtenues sur Zircaloy-4 :

- a) détermination de  $D_{app}$  ;
- b) détermination de  $P_{jg}$ .

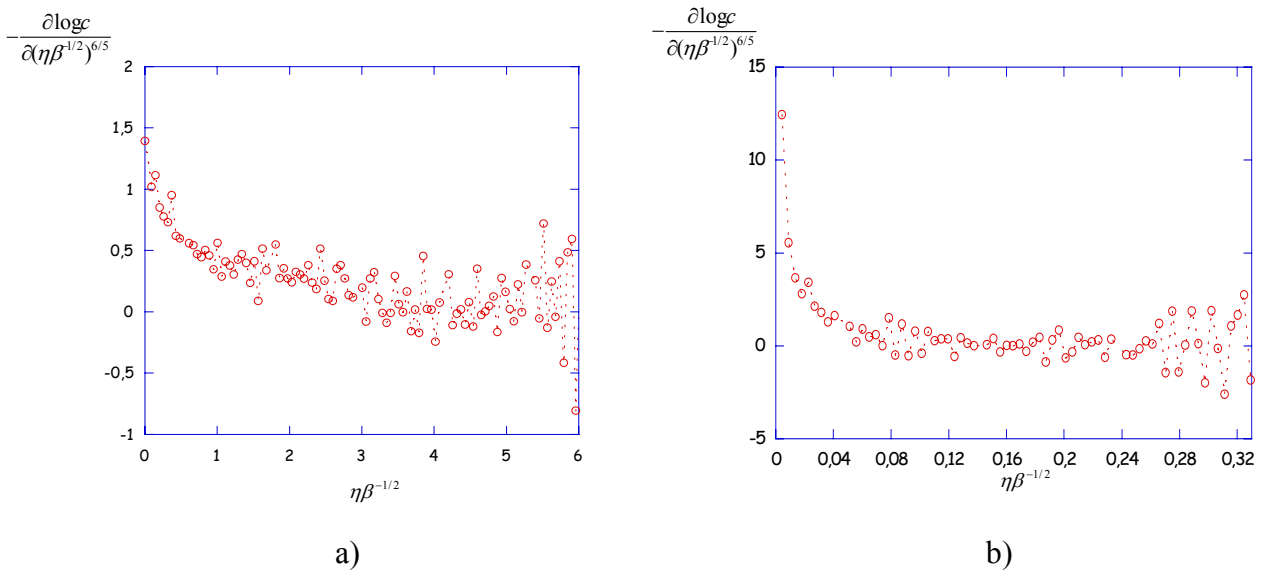


Figure IV.43 : Variation de  $-\frac{\partial \log c}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5}}$  en fonction de  $\eta\beta^{-1/2}$  pour :

- a) Zr-1%Nb, b) Zircaloy-4.

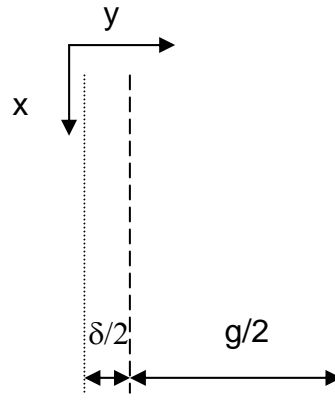
Finalement, seule une intégration numérique peut nous permettre de résoudre le système d'équations différentielles de la diffusion de l'oxygène dans le grain et dans le joint de grain (cf. E.IV.9 et E.IV.10).

#### IV.5.4.2. Résolution numérique

Ces programmes de simulation numérique ont été réalisés avec le logiciel CASTEM par analogie thermomécanique au DM2S (Département de Modélisation des Systèmes et Structures) du CEA-Saclay. Deux maillages ont été étudiés, l'un en deux dimensions l'autre en trois. Les conditions limites sont analogues à celles considérées par Whipple lors de son intégration analytique.



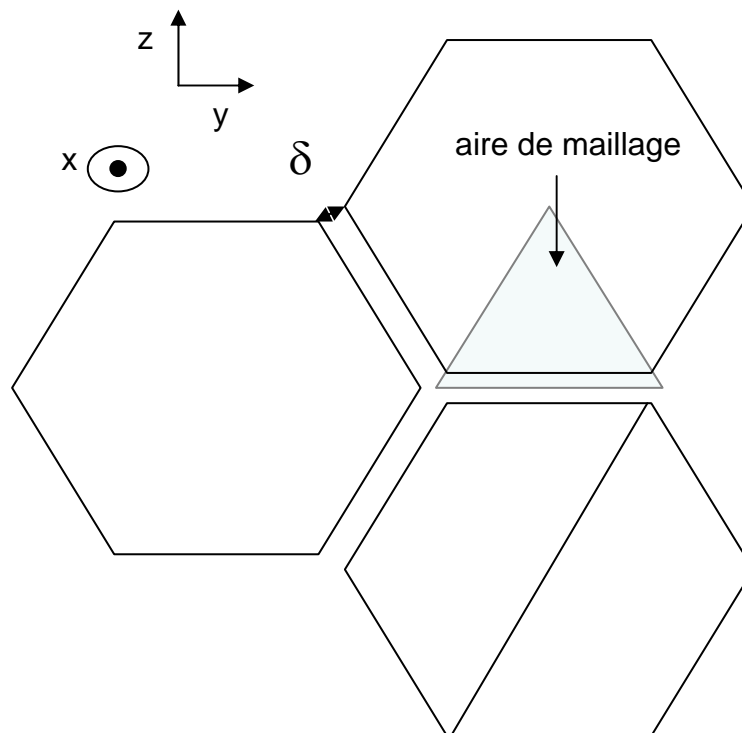
Pour la résolution du système en deux dimensions, les grains sont à section carrée et le milieu est symétrique par rapport au milieu du joint de grain. La figure IV.44 indique les sens des axes choisis pour l'intégration numérique en deux dimensions.



**Figure IV.44** : Descriptif de l'orientation des axes et des dimensions des zones du joint de grain et du grain.

Les pas du maillage suivant x et y sont respectivement de 100 ou 200 nm et de 0,5 nm.

Pour la modélisation en trois dimensions, les grains sont à section hexagonale. Compte tenu de la symétrie du système granulaire, il nous suffit d'étudier un sixième de grain pour décrire l'ensemble. La figure IV.45 présente une vue de dessus des grains, des joints de grains, les orientations des axes choisis et la zone prise en compte pour le maillage.



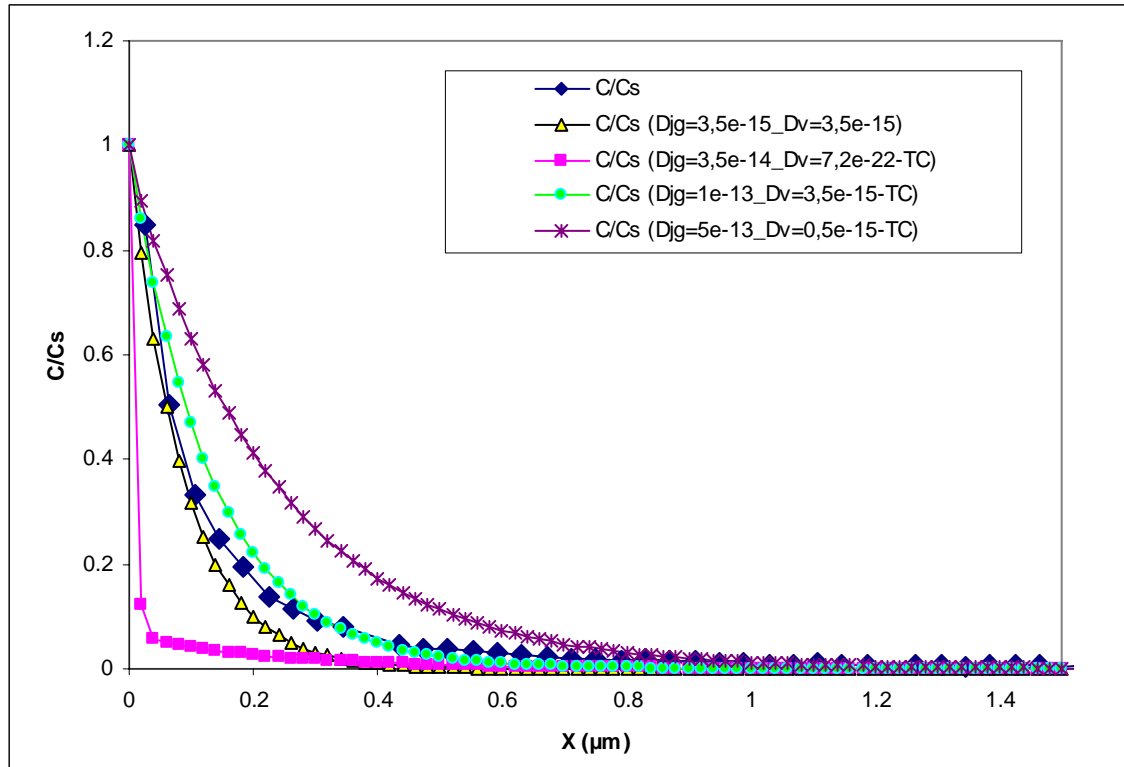
**Figure IV.45** : Vue de dessus du système modélisé et zone utilisée pour le maillage.

Les pas du maillage suivant x, y et z sont respectivement de 100, 1 et 1 nm.

Cette simulation numérique a pour objectif d'une part de vérifier si les coefficients de diffusion calculés avec l'approximation de Le Claire sont cohérents avec le profil de diffusion de l'oxygène et, d'autre part, de trouver une paire de paramètres susceptible de décrire au mieux l'allure générale de l'évolution de la concentration. Précisons que la simulation en trois dimensions n'a été réalisée que sur l'alliage Zr-1%Nb.

Les figures IV.46 et IV.47 décrivent respectivement les simulations réalisées à temps court sur les alliages Zy4 et Zr-1%Nb.

Tout d'abord, quel que soit l'alliage considéré, les simulations réalisées avec les coefficients déterminés via la méthode de Le Claire sont incohérentes avec le profil de diffusion de l'oxygène 18.



**Figure IV.46** : Comparaison de la simulation numérique en deux dimensions avec le profil de la concentration moyenne en  $^{18}\text{O}$  à temps court sur l'alliage Zy4 (losanges bleus). Simulation avec les coefficients déterminés avec l'approximation de Le Claire : points carrés roses.

Simulation avec deux coefficients identiques égaux au coefficient de diffusion apparent : triangle jaune.

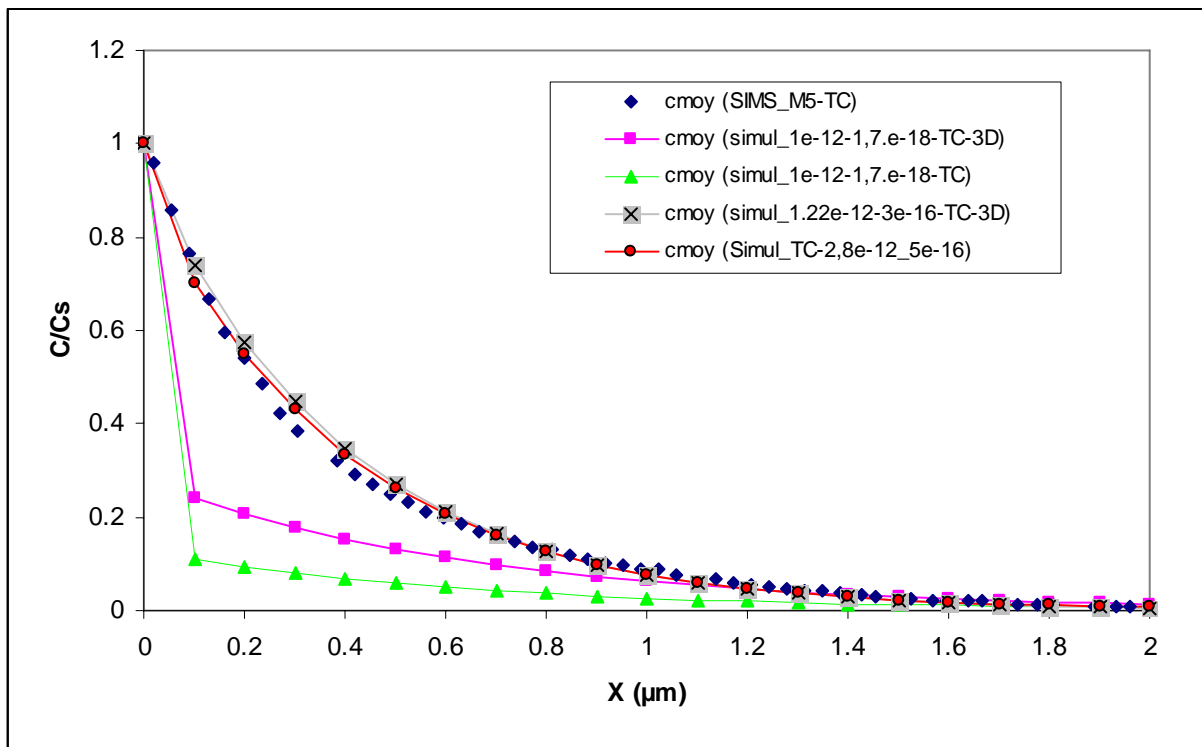
Simulation avec un coefficient aux joints de grains de  $10^{-13}$  et en volume de  $3,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  : points ronds verts.

Simulation avec un coefficient aux joints de grains de  $5 \cdot 10^{-13}$  et en volume de  $0,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  : croix violettes.

- Analyse des courbes et des simulations pour un temps d'échange de 6 heures

Pour l'alliage Zy4, deux simulations décrivent, de manière relativement satisfaisante, l'évolution de la concentration en fonction de la profondeur, celle considérant des coefficients de diffusion semblables dans le joint de grains et en volume, égaux au coefficient de diffusion apparent et celle prenant comme valeurs de coefficients de diffusion dans le joint de grains de  $10^{-13}$  et en volume de  $3,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ . La première solution serait indéniablement la plus cohérente avec les conclusions tirées de l'analyse des profils à temps long.

Pour le Zr-1%Nb (Figure IV.47), les simulations numériques en 2D et en 3D représentent de manière tout à fait satisfaisante le profil de diffusion de l'oxygène 18 obtenue après 6 heures d'échange. Les ordres de grandeurs des coefficients de diffusion sont de plus semblables pour les simulations en deux et en trois dimensions.



**Figure IV.47** : Comparaison de la simulation numérique en deux dimensions et en trois dimensions avec le profil de la concentration moyenne en  $^{18}\text{O}$  à temps court sur l'alliage Zr-1%Nb (losanges bleus).

Simulation avec les coefficients déterminés avec l'approximation de Le Claire : points carrés roses (3D) et triangle vert (2D).

Simulation en deux dimensions avec un coefficient aux joints de grains de  $2,8 \cdot 10^{-12}$  et en volume de  $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  : points rouges.

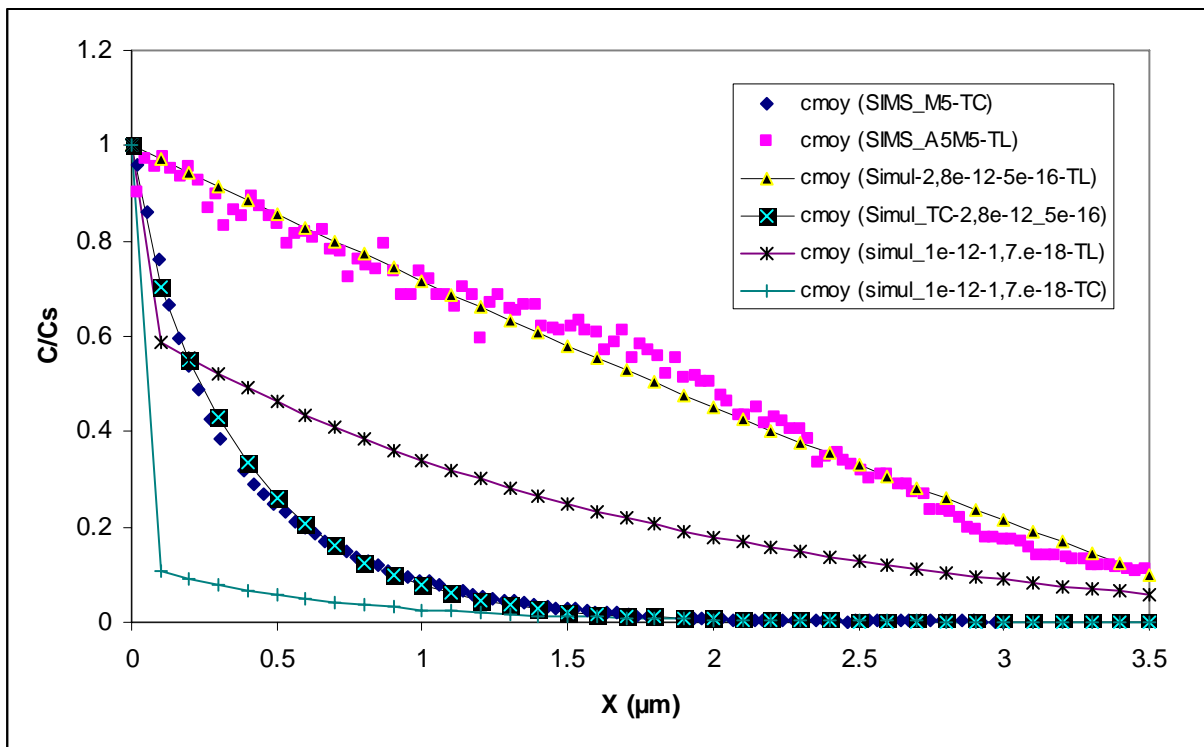
Simulation en deux dimensions avec un coefficient aux joints de grains de  $1,2 \cdot 10^{-12}$  et en volume de  $3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  : croix noirs dans carrés gris.

- Validation des coefficients de diffusion par simulation numérique au temps long

Cette simulation a, en réalité, pour objectif de vérifier que l'espèce diffusante pénètre bien jusqu'à l'interface interne et donc de déterminer si les coefficients de diffusion sont sous-évalués.

Nous négligerons, par la suite, la croissance de la couche pendant la différence de temps d'échange afin de simplifier l'exposé. Il est néanmoins possible avec CASTEM d'utiliser des modules de thermomécanique qui permettent de représenter la dilatation du milieu au cours du temps.

Pour les temps longs, nous sommes contraints de fixer les concentrations aux interfaces (cas d'un problème de thermique en régime permanent dont les parois sont soumises à des températures  $T_1$  et  $T_2$ ). Nous avons donc appliqué un rapport des concentrations à l'interface interne de 0,22 pour le Zy4 et de 0,1 pour le Zr1%Nb. En fait, pour ce dernier, le profil de l'oxygène  $^{18}$  présente deux zones distinctes, l'une ayant un gradient de concentration relativement linéaire, l'autre près de l'interface métal/oxyde, dont le profil est relativement « plat ». Dans la simulation, nous n'avons pris en compte que la partie externe de la couche dont l'épaisseur est de l'ordre de  $3,5 \mu\text{m}$  soit l'épaisseur totale de la couche après 6 heures d'échange. La figure IV.48 présente les simulations en deux dimensions réalisées au temps court et à temps long.



**Figure IV.48** : Comparaison de la simulation numérique en deux dimensions avec le profil de la concentration moyenne en  $^{18}\text{O}$  à temps court et temps long sur l'alliage Zr-1%Nb (losanges bleus et points carrés roses).

Simulation avec les coefficients déterminés avec l'approximation de Le Claire : croix bleu-ciel au temps court et violet au temps long).

Simulation en deux dimensions avec un coefficient aux joints de grains de  $2,8 \cdot 10^{-12}$  et en volume de  $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  : croix vertes dans carrés noirs (temps court).

Simulation avec un coefficient aux joints de grains  $2,8 \cdot 10^{-12}$  et en volume de  $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  : triangles noirs dans carrés jaunes (temps long).

Les valeurs des coefficients de diffusion calculées à partir du profil obtenu à temps court permettent de décrire le profil de concentration au temps long. Cette simulation indique seulement qu'avec ces valeurs, l'espèce diffusante atteint bien l'interface « intermédiaire » à  $3,5 \mu\text{m}$  de la surface. Nos coefficients ne sont donc pas sous-évalués. De même qu'à temps court, la simulation avec les coefficients de Le Claire donne des résultats incompatibles avec le profil expérimental à temps long.

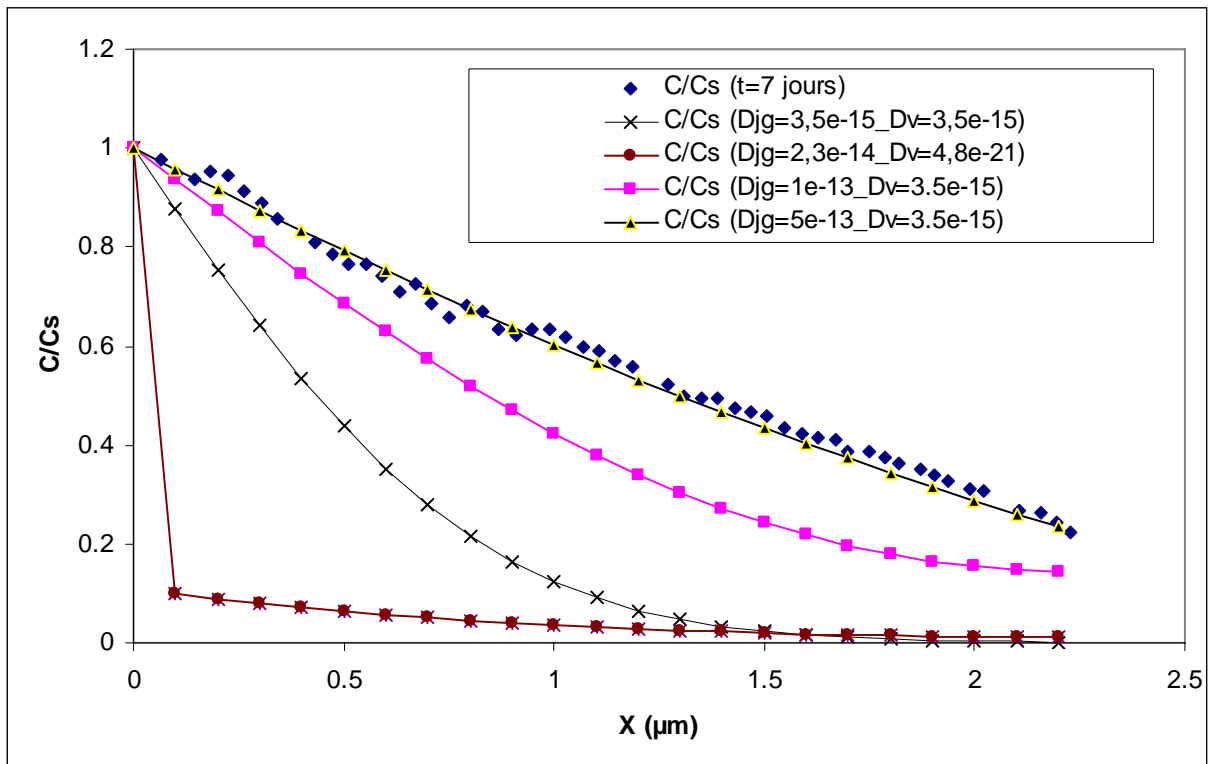
Le tableau IV.30 montre les résultats obtenus avec les trois modes d'évaluation, méthode de Le Claire, simulations en deux et trois dimensions.

Zr-1Nb	Selon WL	2D	3D
$D_v \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$1,7 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$D_{jg} \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$1,22 \cdot 10^{-12}$

**Tableau IV.30** : Valeurs des coefficients de diffusion déterminées suivant trois approches pour l'alliage Zr-1%Nb.

Quel que soit le mode d'évaluation, le coefficient de diffusion aux joints de grains est toujours de l'ordre de  $10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ . En revanche, celui en volume déterminé avec l'approximation de Le Claire est largement sous-évalué par rapport à ceux obtenus avec les simulations numériques. La valeur que nous retiendrons pour ce coefficient est celle issue de ces dernières, soit un ordre de grandeur de  $10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ .

Pour l'alliage Zy4, comme l'illustre la figure IV.49, seule la simulation avec un coefficient de diffusion aux joints de grains de  $0,5 \cdot 10^{-12}$  et en volume de  $3,5 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$  est cohérente avec le profil de l'oxygène 18. Or, ce jeu de paramètre ne permet pas de représenter le profil au temps court. Il apparaît clairement, en revanche, que la simulation obtenue avec un coefficient de diffusion aux joints de grains et en volume identique au coefficient de diffusion apparent sous-évalue nettement la pénétration de l'oxygène 18 dans la couche. Celle avec un jeu de paramètre de  $10^{-13}$  et de  $3,5 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ , respectivement, pour le coefficient de diffusion aux joints de grains et en volume, est indéniablement le meilleur compromis, pour décrire, de manière satisfaisante, les profils au temps court et au temps long.



**Figure IV.49** : Comparaison de la simulation numérique en deux dimensions avec le profil de la concentration moyenne en  $^{18}\text{O}$  à temps long sur Zy-4 (losanges bleus).

Simulation avec les coefficients déterminés avec l'approximation de Le Claire : étoiles marron.

Simulation en deux dimensions avec un coefficient aux joints de grains de  $3,5 \cdot 10^{-15}$  et en volume de  $3,5 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$  : croix noires.

Simulation avec un coefficient aux joints de grains  $1 \cdot 10^{-13}$  et en volume de  $3,5 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$  : points carrés roses.

Simulation avec un coefficient aux joints de grains  $0,5 \cdot 10^{-12}$  et en volume de  $3,5 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$  : triangles noirs dans triangles jaunes.

Les tableaux IV.31 et IV.32 résument, respectivement, les valeurs des coefficients obtenus au temps court et au temps long, avec deux modes d'évaluation, méthode de Le Claire et simulation en deux dimensions. Nous avons évidemment conservé les jeux de paramètres donnant les meilleures simulations pour chaque temps considéré.

Temps court	Selon WL	2D (volume)	2D (mixte)
$D_v$ (cm <sup>2</sup> /s)	$7,2 \cdot 10^{-22}$	$3,5 \cdot 10^{-15}$	$3,5 \cdot 10^{-15}$
$D_{jg}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$3,5 \cdot 10^{-14}$	$3,5 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-13}$

**Tableau IV.31** : Valeurs des coefficients de diffusion obtenues à partir des simulations à temps court pour différentes méthodes d'évaluation pour le Zircaloy-4.

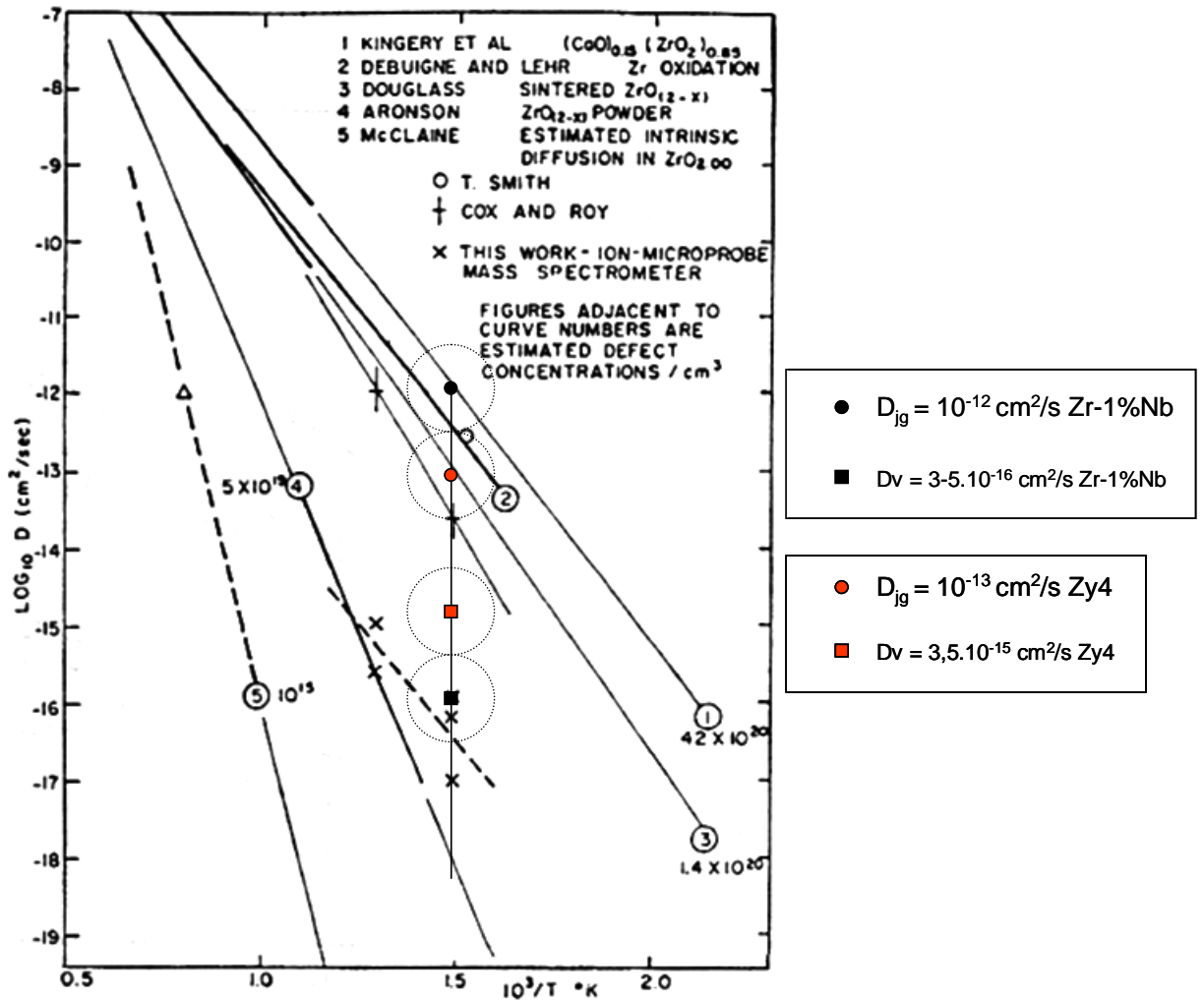
Temps long	2D (triangles noirs)	2D (carrés roses)
$D_v$ (cm <sup>2</sup> /s)	$3,5 \cdot 10^{-15}$	$3,5 \cdot 10^{-15}$
$D_{jg}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$5 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$

**Tableau IV.32** : Valeurs des coefficients de diffusion cohérents avec les profils à temps long pour le Zircaloy-4.

D'après notre analyse sur les mécanismes de diffusion présentée dans le paragraphe IV.5.3, le profil de diffusion au temps long pouvait être interprété avec une diffusion en volume. La simulation réalisée en injectant comme valeur de coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains le coefficient de diffusion apparent déterminé lors de l'exploitation par la méthode de Le Claire permet certes de décrire le gradient de concentration de l'oxygène 18 à temps court mais est totalement incohérente avec le profil diffusionnel à temps long. Notre analyse sur les mécanismes de diffusion semble donc contredite par les résultats de la simulation numérique. Il importe par conséquent de prendre en compte un coefficient de diffusion aux joints de grains nettement supérieur à celui en volume. En particulier, un coefficient de diffusion aux joints de grains de  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s associé à un coefficient de diffusion en volume de  $3,5 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s donne des résultats relativement compatibles avec les profils obtenus à temps court et à temps long. Cette conclusion rejoindrait alors celle de S. Chevalier lors de son étude des couches formées sur Zy4 sous oxygène à 600°C.

- Confrontation des coefficients de diffusion évalués lors de notre étude avec ceux de la littérature

Les coefficients issus de la littérature sont très dispersés et généralement indifférenciés entre celui en volume et celui aux joints de grains. Typiquement, ceux-ci varient de  $10^{-18}$  à  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s, soit 6 ordres de grandeurs d'écart entre le haut et le bas de la fourchette (Figure IV.50). Néanmoins, ils peuvent être scindés en deux catégories, ceux situés entre  $10^{-13}$  et  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s et ceux compris entre  $10^{-16}$  et  $10^{-18}$ . Nos valeurs de coefficients de diffusion aux joints de grains sont cohérentes avec celles de la première catégorie. Le coefficient de diffusion en volume dans les couches formées sur Zr-1%Nb serait, quant à lui, situé dans l'intervalle correspondant à la seconde catégorie. Celui en volume du Zy4 peut difficilement être inclus dans l'une ou l'autre de ces catégories, en raison de la forte incertitude liée à sa détermination par notre méthode. Finalement, dans les couches d'oxyde formées sur les alliages de zirconium, le coefficient de diffusion de l'oxygène aux joints de grains à 415°C est de l'ordre de  $10^{-13}$ - $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s, alors que le coefficient de diffusion en volume dans l'alliage Zr-1%Nb est vraisemblablement de l'ordre de  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s.



**Figure IV.50** : Coefficients de diffusion de l'oxygène, en volume et aux joints de grains, évalués sur des couches formées sur Zy4 et Zr-1%Nb à 415°C et 100 bars de vapeur d'eau. Confrontation de nos valeurs avec celles de la littérature (figure issue de [Cox-68b]).

#### IV.5.5. Bilan de la caractérisation des couches d'oxyde par SIMS

Pour le zirconium pur, la croissance est indéniablement interne, avec une diffusion non limitante de l'espèce oxydante jusqu'à l'interface métal/oxyde. L'oxygène diffuse, probablement superficiellement, sous forme d'ion hydroxyde OH<sup>-</sup> adsorbés ou vapeur d'eau adsorbée.

La couche d'oxyde formée sur Zircaloy-4 croît suivant un développement interne de l'oxyde. Le meilleur compromis pour décrire les profils aux temps long et temps court correspond à une diffusion à la fois en volume et aux joints de grains. Il importe cependant en l'état d'effectuer un échange isotopique de l'ordre du temps de pré-oxydation en oxygène 16 pour vérifier l'accumulation (ou non) en oxygène 18 à l'interface interne, synonyme de diffusion aux joints de grains.

Pour l'alliage Zr-0,2%Nb, une accumulation de l'oxygène à l'interface externe est observée, qui reste en l'état inexpiquée.

Pour l'alliage Zr-1%Nb, l'oxygène diffuse à la fois en volume et aux joints de grains. La diffusion dans la couche externe de l'oxyde semble vraisemblablement limitante, compte tenu du gradient de concentration linéaire dans cette partie de la couche au temps long. Les simulations numériques en deux et trois dimensions sont parfaitement cohérentes avec les

profils SIMS obtenus à temps court et à temps long. Les coefficients de diffusion aux joints de grains et en volume sont respectivement de l'ordre de  $10^{-12}$  et de  $3-5 \cdot 10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Enfin, les valeurs des coefficients de diffusion en volume calculés avec la méthode de Le Claire sont clairement erronées, en raison des simulations obtenues avec ces paramètres et compte tenu du fait que la deuxième condition de cette approximation n'est pas vérifiée.



# Chapitre V

*Modélisation des mécanismes et  
discussion*

Tous les résultats expérimentaux obtenus, que ce soit au niveau de l'étude cinétique ou lors de la caractérisation de la couche d'oxyde par différentes techniques sont nécessaires pour la proposition d'un mécanisme d'oxydation et la modélisation de la vitesse. Les résultats cinétiques apportent en effet des réponses sur la forme de l'expression de vitesse, l'influence des variables intensives sur la réactivité de croissance et l'étape limitante. Les résultats des caractérisations sont, quant à eux, indispensables pour la compréhension des phénomènes à l'origine de ce comportement cinétique.

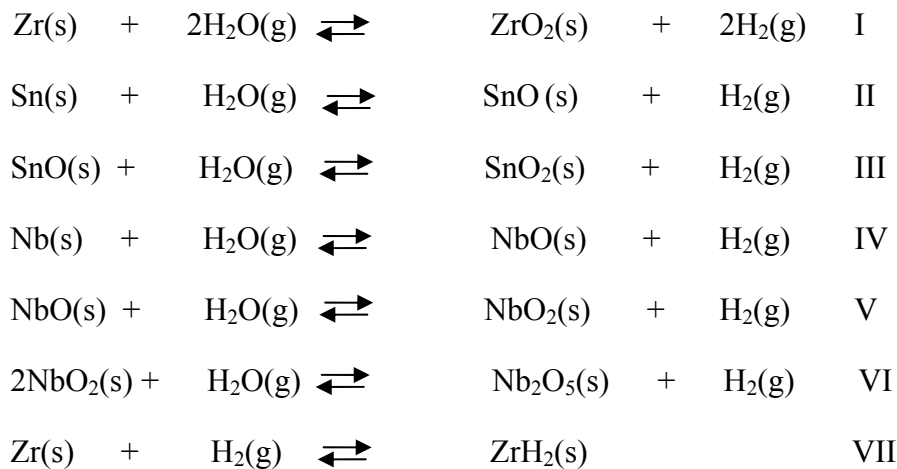
Avant toute interprétation cinétique, les phases susceptibles d'exister thermodynamiquement dans nos conditions expérimentales doivent être identifiées. Cette étude nous conduira à l'élaboration d'un diagramme d'Ellingham des différents équilibres solide/gaz. Ensuite, nous développerons l'interprétation cinétique pour le Zr pur, le Zircaloy-4 et le Zr-1%Nb.

## V. 1. Calcul thermodynamique

### **V.1.1. Réactions d'oxydation, constantes d'équilibre et fugacité**

Il importe de déterminer le domaine de stabilité des oxydes formés et donc de calculer les constantes d'équilibre d'oxydation. Pour la matrice, le calcul de la constante d'équilibre d'hydruration a également été effectué.

Les diagrammes d'Ellingham ont été tracés pour le zirconium, l'étain et le niobium, en considérant les réactions d'oxydation sous vapeur d'eau et d'hydruration du zirconium suivantes :



L'enthalpie libre de réaction est donnée par la relation générale (E.V.1) :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K = \sum v_i \mu_i^\varphi \quad (\text{E.V.1})$$

$$\text{A l'équilibre : } \sum v_i \mu_i^\varphi = 0 \quad (\text{E.V.2})$$

Avec :

$v_i$  : coefficient stoechiométrique du constituant  $i$ .

$\mu_i$  : potentiel chimique de l'espèce  $i$  ( $J.mol^{-1}$ ).

$\varphi$  : la phase.

Soit pour l'oxydation du zirconium :

$$2\mu^g_{\text{H}_2} + \mu^s_{\text{ZrO}_2} - 2\mu^g_{\text{H}_2\text{O}} - \mu^s_{\text{Zr}} = 0 \quad (\text{E.V.3})$$

Le potentiel chimique ( $\mu_j$ ) est identique à l'enthalpie libre molaire ( $g_j$ ) du corps  $j$ .

Les expressions des potentiels chimiques des constituants précédents sont régies par les relations (E.V.4), (E.V.5) et (E.V.6) pour respectivement l'hydrogène, la zirconite et le zirconium :

$$\mu^g_{H_2} = \mu^{og}_{H_2} + RT \ln\left(\frac{P_{H_2}}{P^o}\right) = g^{og}_{H_2} + RT \ln\left(\frac{P_{H_2}}{P^o}\right) = h^{og}_{H_2} - Ts^{og}_{H_2} + RT \ln\left(\frac{P_{H_2}}{P^o}\right) \quad (E.V.4)$$

$$\mu^s_{ZrO_2} = \mu^{os}_{ZrO_2} = g^{os}_{ZrO_2} = h^{os}_{ZrO_2} - Ts^{os}_{ZrO_2} \quad (E.V.5)$$

$$\mu^s_{Zr} = \mu^{os}_{Zr} = g^{os}_{Zr} = h^{os}_{Zr} - Ts^{os}_{Zr} \quad (E.V.6)$$

Les valeurs des enthalpies et entropies standard utilisées sont issues des tables thermodynamiques [Kna-91]. Le potentiel chimique de la vapeur d'eau  $\mu^g_{H_2O}$ , compte tenu de l'ordre de grandeur de la pression, dépend de la fugacité suivant la relation (E.V.7), contrairement au potentiel chimique de l'hydrogène dont la pression est généralement faible dans nos conditions expérimentales :

$$g^*(T,P) = g^{og}(T,P) + RT \ln \phi^*(T,P) \quad (E.V.7)$$

où  $\phi^*$  est appelé coefficient de fugacité du fluide réel, nombre adimensionnel permettant d'évaluer le potentiel chimique d'un fluide réel à partir de celui du gaz parfait pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

La fugacité d'un corps pur s'exprime comme (E.V.8) :

$$f^*(T,P) = P \times \phi^*(T,P) \quad (E.V.8)$$

Le potentiel chimique du gaz parfait à T et P est donné par l'expression (E.V.9) :

$$g^{og}(T,P) = g^{og}(T,P^o) + RT \ln \frac{P}{P^o} \quad (E.V.9)$$

Ainsi pour la vapeur d'eau (de E.V.7, E.V.8 et E.V.9), il vient (E.V.10) :

$$g^*(T,P) = g^{og}_{H_2O}(T,P^o) + RT \ln \frac{P \times \phi^*(T,P)}{P^o} = g^{og}_{H_2O}(T,P^o) + RT \ln \frac{f^*(T,P)}{P^o} \quad (E.V.10)$$

La fugacité d'un fluide est calculée à partir de la relation (E.V.11) [Hou-66] :

$$\left( d \ln \frac{f}{P} \right)_{T_r} = \left( \int_0^{P_r} \frac{(Z-1)dP}{P_r} \right)_{T_r} \quad (E.V.11)$$

Où Z est le coefficient de compressibilité défini par (E.V.12) :

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \left( \frac{P_c V}{nRT} \right)_{P_r} \quad (E.V.12)$$

Avec  $P_c$  : la pression critique (Pa),

$V$  : le volume occupé par le fluide ( $m^3$ ),

$R$  : la constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ),

$n$  : nombre de moles (mol),

$P_r$  : la pression relative  $P_r = \frac{P}{P_c}$ ,

$T_r$  : température relative  $T_r = \frac{T}{T_c}$  ( $T_c$  : température critique).

Les tables d'états de HOUGEN, WATSON et RAGATZ [Hou-66] donnent, pour un facteur de compressibilité critique ( $Z_c$ ) de 0,27, les valeurs de  $\left(\frac{f}{P}\right)$  pour différentes valeurs de pression et température. Pour d'autres valeurs de  $Z_c$ , la fugacité se déduit de celle obtenue pour  $Z_c$  égal à 0,27, via la formule  $\left(\frac{f}{P}\right)' = \left(\frac{f}{P}\right) \times 10^{D(Z_c-0.27)}$ , où  $D$  est le facteur de correction ( $D_b$  pour des valeurs de  $Z_c$  inférieures à 0,27,  $D_a$  pour des valeurs supérieures à 0,27).

Finalement, à l'équilibre, il vient la relation (E.V.13) :

$$\Delta_r G^\circ(T) = RT \ln \left( \frac{P_{H_2O} \times \phi^*(T,P)}{P_{H_2}} \right)^2 = RT \ln \left( \frac{f_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (E.V.13)$$

Le diagramme d'existence de phases obtenu (figure V.1) présente le rapport de la fugacité de la vapeur d'eau sur la pression partielle d'hydrogène en fonction de l'inverse de la température.

Ce diagramme indique clairement que, dans les conditions de température et de pression étudiées (415°C et 100 bars), toutes les réactions d'oxydations envisagées sont thermodynamiquement possibles.

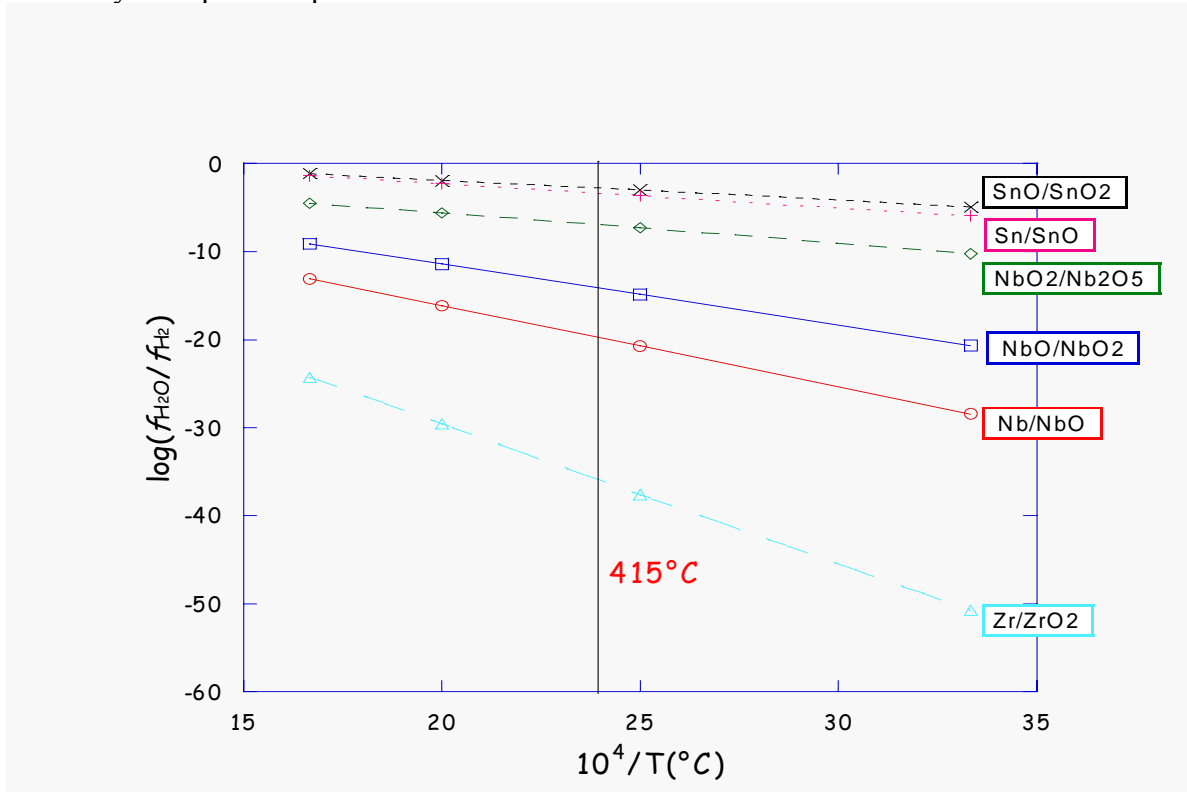


Figure V.1 : Diagramme d'existence de phase

Le tableau V.1 récapitule les valeurs des constantes d'équilibre obtenues pour les réactions I à VII.

Température (°C)	réaction I		réaction II	
	$\Delta_r G^\circ$ (KJ/mol)	K	$\Delta_r G^\circ$ (KJ/mol)	K
300°C	-582	1,23E+53	-163	7,59E+14
400°C	-575	4,50E+44	-159	2,04E+12
500°C	-566	1,74E+38	-154	2,66E+10
600°C	-557	2,12E+33	-150	9,72E+08

Température (°C)	réaction III		réaction IV	
	$\Delta rG^\circ$ (KJ/mol)	K	$\Delta rG^\circ$ (KJ/mol)	K
300°C	-119	6,42E+10	-58,8	2,30E+05
400°C	-114	6,80E+08	-56,1	2,25E+04
500°C	-109	2,46E+07	-53,7	4,27E+03
600°C	-105	1,98E+06	-51,7	1,24E+03

Température (°C)	réaction V		réaction VI		réaction VII	
	$\Delta rG^\circ$ (KJ/mol)	K	$\Delta rG^\circ$ (KJ/mol)	K	$\Delta rG^\circ$ (KJ/mol)	K
300°C	-28,4	390	-34,1	1370	-130	7,60E+11
400°C	-23,5	66,4	-27,9	146	-117	1,20E+09
500°C	-19,0	19,1	-21,8	29,7	-103	9,40E+06
600°C	-13,4	6,35	-15,8	8,87	-89,3	2,21E+05

**Tableau V.1** : Calcul des constantes d'équilibre des différentes réactions.

## V. 2. Interprétation du comportement à l'oxydation du zirconium pur et du Zircaloy-4

### V.2.1. Zirconium pur

Rappelons, tout d'abord, les résultats cinétiques obtenus lors de l'oxydation du zirconium pur et les conclusions déduites des caractérisations :

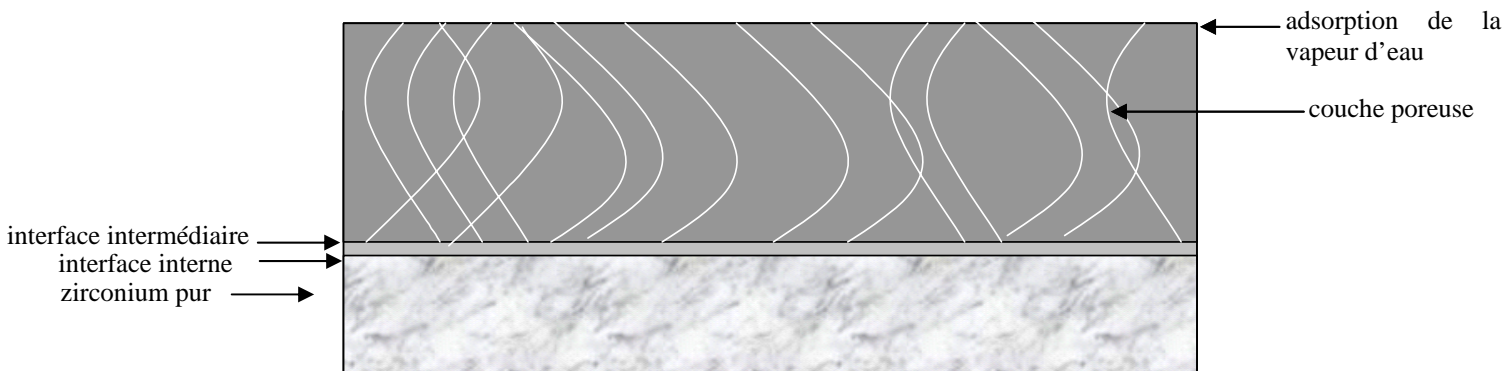
- la loi cinétique est linéaire sous 2 bars de pression de vapeur d'eau,
- la corrosion est fortement accélérée sous 100 bars de pression de vapeur d'eau,
- la couche d'oxyde est blanche, friable et très poreuse à haute pression,
- la vitesse d'oxydation croît avec la pression de vapeur d'eau,
- la couche d'oxyde ne contient pas de zircone quadratique,
- l'oxygène diffuse facilement à travers une couche poreuse, pour former une unité de construction du réseau de zircone à l'interface interne,
- l'oxygène diffuse probablement superficiellement soit sous forme de vapeur d'eau adsorbée ou d'ions hydroxydes (cf. profil SIMS chapitre IV).

D'après les travaux de M. Tupin [Tup-02], le zirconium pur à basse pression de vapeur d'eau (quelques dizaines de millibars) présente une loi cinétique semblable à celle du Zircaloy-4 et donc un comportement analogue à celui observé sur Zircaloy-4. Il est donc fort probable que la vitesse d'oxydation du Zr pur à basse pression soit contrôlée, comme pour l'alliage Zircaloy-4, par la diffusion des lacunes. Or l'expression de la vitesse pour une étape limitante de diffusion des lacunes, compte tenu des constantes d'équilibre, est indépendante de la pression partielle de vapeur d'eau. Contrairement au cas précédent, la vitesse d'oxydation du zirconium pur à 2 bars et au-delà semble relativement constante et dépend surtout de la pression de vapeur d'eau. Par conséquent, cette évolution du profil cinétique et de la réactivité vis-à-vis de la pression de vapeur d'eau traduit indéniablement un changement de régime cinétique, quand la pression de vapeur d'eau croît de quelques dizaines de millibars à quelques bars. Par ailleurs, comme la vitesse est indépendante du temps et augmente avec la pression, la vitesse d'oxydation ne peut être limitée que par une réaction d'interface externe et non par une diffusion. De plus, le profil SIMS obtenu sur ce matériau

met en évidence un gradient de concentration relativement faible en oxygène  $18$  au cœur de la couche d'oxyde et une accumulation de cette espèce à proximité de l'interface métal/oxyde, ce qui confirme que la diffusion n'est vraisemblablement pas le processus limitant dans le cas du Zr pur. La suite de ce paragraphe est consacrée à la proposition d'un mécanisme réactionnel et à la présentation des vitesses des différentes étapes.

- Proposition d'un mécanisme d'oxydation du zirconium pur sous haute pression de vapeur d'eau :

La figure V.2 indique les zones réactionnelles de la couche d'oxyde formée sur zirconium pur. Nous détaillerons par la suite les expressions de vitesse des différentes réactions élémentaires impliquées dans le mécanisme proposé.



**Figure V.2.** Description structurale de la couche d'oxyde formée sur zirconium pur à haute pression de vapeur d'eau

1. Adsorption de la vapeur d'eau (I) : cette étape correspond à l'occupation d'un site d'adsorption par une molécule de vapeur d'eau :

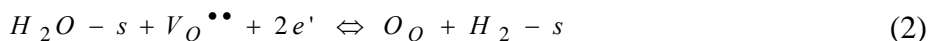


La vitesse surfacique de cette réaction est donnée par la relation (E.V.14) :

$$v_a = k_a'(1 - \theta)P_{H_2O} - k_a''\theta_{H_2O} \quad (E.V.14)$$

où  $k_a'$  et  $k_a''$  sont les constantes cinétiques des deux demi-réactions,  $\theta$  est la fraction de sites occupés et  $\theta_{H_2O}$  le taux de recouvrement en molécule de vapeur d'eau adsorbée.

2. Diffusion de la vapeur d'eau adsorbée à travers une couche poreuse jusqu'à l'interface intermédiaire (II).
3. Réaction d'interface intermédiaire (III) : l'eau adsorbée réagit avec les lacunes d'oxygènes  $V_O^{\bullet\bullet}$



La vitesse surfacique de cette réaction s'écrit :

$$v_e = k_e'\theta_{H_2O}[V_O^{\bullet\bullet}]_e[e']_e^2 - k_e''\theta_{H_2} \quad (E.V.15)$$

où  $k_e'$  et  $k_e''$  sont les constantes cinétiques des demi-réactions.

4. Diffusion via les lacunes  $V_O^{\bullet\bullet}$  de l'oxygène dans une couche interne dense et fine (IV).

5. Désorption de l'hydrogène (V) à l'interface intermédiaire :

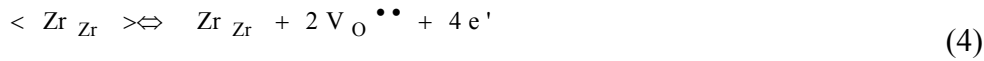


La vitesse surfacique de cette réaction est donnée par la relation (E.V.16) :

$$v_{des} = k_{des}'\theta_{H_2} - k_{des}''P_{H_2}(1-\theta) \quad (E.V.16)$$

où  $k_{des}'$  et  $k_{des}''$  sont les constantes cinétiques des deux demi-réactions et  $\theta_{H_2}$  le taux de recouvrement de l'hydrogène adsorbé.

6. Réaction d'interface interne (VI): les lacunes d'oxygène sont créées à l'interface interne selon la réaction (4)

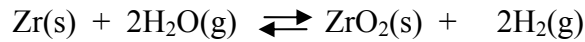


La vitesse surfacique de cette réaction est donnée par la relation (E.V.17) :

$$v_{int} = k_{int}' - k_{int}''[V_O^{\bullet\bullet}]_{int}^2 [e']_{int}^4 \quad (E.V.17)$$

où  $k_{int}'$  et  $k_{int}''$  sont les constantes cinétiques des demi-réactions

La combinaison  $2 \times (1) + 2 \times (2) + 2 \times (3) + (4)$  conduit à la réaction globale :



Les relations fondamentales de la cinétique impliquent les égalités suivantes entre les concentrations des intermédiaires réactionnels :

$$\frac{\partial [H_2O-s]}{\partial t} = v_a - v_e - \frac{[H_2O-s]}{S} \frac{dS}{dt} \quad (E.V.18)$$

$$\frac{\partial [H_2-s]}{\partial t} = v_e - v_{des} - \frac{[H_2-s]}{S} \frac{dS}{dt} \quad (E.V.19)$$

$$\frac{\partial [V_O^{\bullet\bullet}]_{int}}{\partial t} = 2v_{int} - J_{xint} - \frac{[V_O^{\bullet\bullet}]_{int}}{S} \frac{dS}{dt} \quad (E.V.20)$$

$$\frac{\partial [V_O^{\bullet\bullet}]_e}{\partial t} = J_{xe} - v_e - \frac{[V_O^{\bullet\bullet}]_e}{S} \frac{dS}{dt} \quad (E.V.21)$$

$$\frac{\partial [V_O^{\bullet\bullet}]}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 [V_O^{\bullet\bullet}]}{\partial x^2} - \frac{[V_O^{\bullet\bullet}]}{V} \frac{dV}{dt} \quad (E.V.22)$$

où  $J_{xe}$  est le flux de lacunes à l'interface intermédiaire,  $J_{xint}$  le flux de lacunes à l'interface interne,  $S$  la surface de la plaquette,  $V$  le volume de la couche d'oxyde et  $D_V$  le coefficient de diffusion des lacunes. La résolution de ce système est impossible, comme nous l'avons déjà souligné (cf. Chapitre III).

Rappelons que l'hypothèse de pseudo-stationnarité implique que les dérivées partielles  $\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0$  sont nulles pour tous les intermédiaires. Dans ce cas, les vitesses des différentes étapes sont proportionnelles entre elles, ce qui simplifie notablement le système d'équations différentielles. Si l'hypothèse de l'étape limitante est de plus vérifiée, la résolution de ce système ne présente pas alors de difficultés majeures. Il suffit simplement de considérer que toutes les autres étapes (à l'exception de l'étape limitante) sont à l'équilibre thermodynamique. Nous supposons par la suite que ces hypothèses sont vérifiées dans le cas du zirconium pur à haute pression.

Le tableau V.2 indique les expressions de la vitesse et des réactivités surfaciques pour les différentes étapes en supposant chaque étape du mécanisme limitante.

Etapes limitantes	Vitesses et réactivités
Adsorption	$v_a = \phi_a = k_a \frac{K_e K_{des} \sqrt{K_{int}} P_{H_2O}}{K_e K_{des} \sqrt{K_{int}} + (1 + K_{des} \sqrt{K_{int}}) P_{H_2}} \left( 1 - \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)$
Diffusion de la vapeur d'eau dans la couche poreuse	$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{D_{H_2O}}{X_p} q_0 \frac{K_e K_{des} \sqrt{K_{int}} P_{H_2O}}{K_e K_{des} \sqrt{K_{int}} + (1 + K_{des} \sqrt{K_{int}}) P_{H_2}}$
Réaction d'interface intermédiaire	$v_e = \phi_e = k_e \frac{K_a K_{des} \sqrt{K_{int}} P_{H_2O}}{K_{des} + P_{H_2} + K_{des} K_a P_{H_2O}} \left( 1 - \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)$
Désorption	$v_{des} = \phi_{des} = k_{des} \frac{K_a K_e \sqrt{K_{int}} P_{H_2O}}{1 + (K_a + K_a K_e \sqrt{K_{int}}) P_{H_2O}} \left( 1 - \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)$
Diffusion des lacunes dans la couche interne	$J_v = \frac{D_v K_{int}^{1/6}}{2^{2/3} (X - X_p)} \left( 1 - \left( \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)^{1/3} \right)$ $\phi_v = \frac{D_v K_{int}^{1/6}}{2^{2/3} X_0} \left( 1 - \left( \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)^{1/3} \right)$
Réaction d'interface interne	$v_{int} = \phi_{int} = k_{int} \left( 1 - \frac{P_{H_2}^2}{K_{H_2O} P_{H_2O}^2} \right)$

avec  $K_i$ , constante d'équilibre de l'étape  $i$ ,  $K_{H_2O}$ , la constante de la réaction chimique globale,  $k_i$  la constante cinétique de l'étape  $i$ ,  $D_{H_2O}$  le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau adsorbée,  $D_v$  le coefficient de diffusion des lacunes,  $X$  l'épaisseur de la couche,  $X_0$  une épaisseur arbitraire,  $V_e$  le volume molaire et  $X_p$  l'épaisseur de la couche poreuse.

**Tableau V.2 :** Expression des vitesses surfaciques, des réactivités de croissance et des flux de diffusion

En considérant l'électro-neutralité dans la couche d'oxyde, les concentrations en électrons et en lacunes sont proportionnelles entre elles ( $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e^-]$ ) et ces deux espèces diffusent nécessairement à la même vitesse dans la couche. Dans ce tableau, le calcul des flux de diffusion a été effectué en se plaçant dans l'approximation de Wagner.

Compte tenu de la valeur élevée de la constante d'équilibre de la réaction globale, le terme d'écart à l'équilibre peut être négligé dans toutes les expressions précédentes :

$$\left( 1 - \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O} \sqrt{K_{H_2O}}} \right) \right) \approx 1$$

Seules une réaction d'interface, de sorption ou une étape de diffusion d'une espèce dans une couche d'épaisseur constante sont susceptibles d'être cohérentes avec une vitesse



indépendante du temps. Les seules expressions de vitesse et donc de réactivité surfacique de croissance compatibles avec la dépendance en pression de vapeur d'eau de la vitesse à pression intermédiaire sont celles relatives à la réaction d'interface intermédiaire, à la désorption de l'hydrogène ou la diffusion de l'oxygène dans la couche poreuse d'épaisseur constante. Or, nous avons déduit des profils SIMS que ce processus diffusionnel n'était vraisemblablement pas limitant.

En l'état actuel de nos connaissances, nous ne sommes pas en mesure de déterminer laquelle de ces deux étapes est réellement le processus limitant. Néanmoins, quelle que soit l'expression de vitesse intégrée, on obtient une loi cinétique (E.V.23) dépendante de la pression suivant une loi homographique :

$$X = \frac{A \cdot P_{H_2O}}{1 + B \cdot P_{H_2O}} t \quad (\text{E.V.23})$$

L'essai de décrochement de 2 à 10 bars et la vitesse en condition isotherme et isobare (cf. figure III.8) permettent d'évaluer, par identification, les constantes A et B:

$$A \sim 0,3 \mu\text{m} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$$

$$B \sim 0,1 \text{bar}^{-1}$$

Cependant, comme l'indique le tableau V. 3, l'extrapolation à 100 bars de cette loi homographique ne permet pas de décrire la corrosion fortement accélérée observée à 100 bars.

X (μm) (avec eq. (E.V.23))	X (μm) (mesure)
~15	>120

**Tableau V.3 :** Comparaison entre l'épaisseur déduite du modèle par extrapolation à 100 bars et celle déterminée expérimentalement (415°C, 5 jours).

L'épaisseur déduite du modèle ne représente que 15% de celle déduite du gain de masse mesurée à 100 bars. Il importe par conséquent de proposer d'autres arguments pour expliquer les variations de la vitesse avec la pression de vapeur d'eau.

Les travaux de Méthivier [Met-92] ont montré que la vitesse de grossissement des grains d'une poudre de zircon non contrainte augmentait drastiquement avec la pression partielle de vapeur d'eau. Typiquement, un accroissement de la pression de 1 mbar à 20 mbars conduit à une augmentation de la vitesse de grossissement des grains d'un facteur 6. D'autre part, la croissance des grains engendre une diminution de la surface spécifique de la poudre et donc une densification sensible du matériau, alors que, dans le cas de la formation d'une couche d'oxyde très contrainte en raison du rapport de Pilling-Bedworth, cet accroissement rapide de la taille des grains accompagné de l'augmentation de volume liée à la transformation quadratique-monoclinique semble davantage se traduire par une décohésion des plus grosses cristallites ou des agglomérats de grains les uns par rapport aux autres et in fine par une forte dégradation de la couche. Finalement, étant donnée l'évolution de la microstructure de la couche entre la basse et la haute pression, l'augmentation de la pression de vapeur d'eau modifie drastiquement les dimensions des zones réactionnelles des processus mis en jeu. Les fonctions d'espace sont donc fortement dépendantes de ce paramètre et leurs variations sont probablement à l'origine de l'écart important observé entre l'épaisseur prédite par le modèle et celle obtenue expérimentalement.

Il ressort de cette analyse que la pression de vapeur d'eau lors de l'oxydation du zirconium pur influe sur la réactivité de croissance et sur la fonction d'espace. La dépendance de la réactivité surfacique de croissance ne peut en effet expliquer à elle seule l'augmentation de la croissance de la vitesse entre 2 et 100 bars. La pression de vapeur d'eau modifie également les dimensions des zones réactionnelles en affectant considérablement l'état de la couche.

### V.2.2. Zircaloy-4

Avant toute proposition de mécanisme réactionnel en pré-transition, un rappel des résultats expérimentaux s'impose :

- contrairement au zirconium pur, l'hypothèse de pseudo-stationnarité et le test de  $\Phi E$  ont été validés expérimentalement pour cet alliage,
- la vitesse est strictement décroissante avec le temps d'oxydation,
- aucun effet de la pression sur la réactivité surfacique de croissance n'est observé,
- la couche d'oxyde est très adhérente,
- la vitesse est décroissante avec le temps d'oxydation,
- l'oxydation des précipités conduit à la formation d'oxyde mixte  $(Fe,Cr)_2O_3$  et de chromine ( $Cr_2O_3$ ), puis à la dissolution du fer dans la zircone environnante (Macrophotoélectrochimie et microphotoélectrochimie),
- la zircone quadratique est présente dans la couche d'oxyde et les cristallites ont des diamètres de l'ordre de 20 nm (DRX),
- l'oxygène diffuse vraisemblablement de l'interface externe vers l'interface interne en volume et via les joints de grains (profils SIMS, cf. Chapitre IV).

La vitesse étant strictement décroissante, l'étape limitante est nécessairement un processus diffusionnel. Par ailleurs, le comportement à l'oxydation à haute pression, en terme de réactivité, est similaire à celui observé à basse pression [Tup-02], pour lequel l'auteur avait conclu à une étape limitante de diffusion des lacunes d'oxygène dans la couche d'oxyde en pré-transition.

La suite de ce paragraphe est consacrée au mécanisme réactionnel envisagé, qui est relativement proche, en terme d'étapes élémentaires, de celui proposé sur le zirconium pur, et à l'expression de la vitesse issue de l'étape limitante.

#### - Proposition d'un mécanisme d'oxydation du Zircaloy-4 sous haute pression de vapeur d'eau

La figure V.3 montre une schématisation de la couche d'oxyde formée en pré-transition sur Zircaloy-4, le mécanisme d'oxydation que nous proposons sera détaillé par la suite.

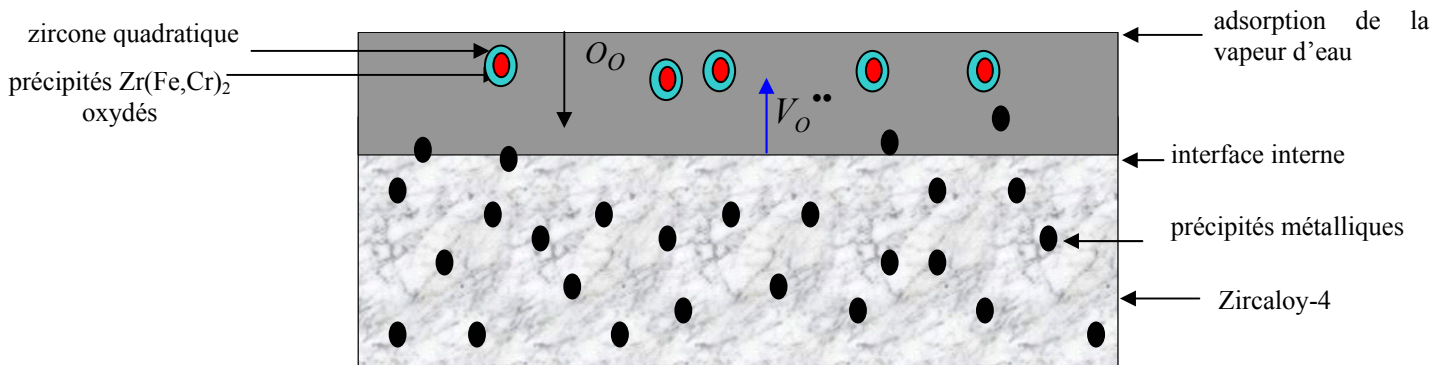
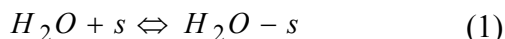


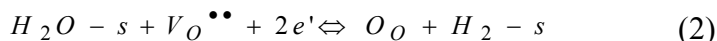
Figure V.3 : Oxydation du Zircaloy-4 sous haute pression de vapeur d'eau

Mécanisme réactionnel :

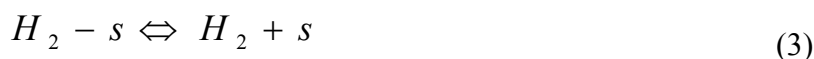
1. Adsorption de la vapeur d'eau (I) :



2. Réaction à l'interface externe (II) : la vapeur d'eau adsorbée réagit avec les lacunes pour former de l'oxygène en position normale dans le réseau :



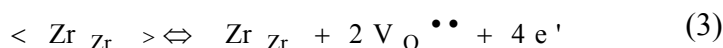
3. Désorption de l'hydrogène (V) à l'interface interne :



4. Oxydation des précipités intermétalliques  $Zr(Fe,Cr)_2$  et stabilisation de la zircone quadratique (III).

5. Diffusion de l'oxygène via les lacunes à travers la couche (IV) et migration des électrons.

6. Réaction à l'interface interne (V) :



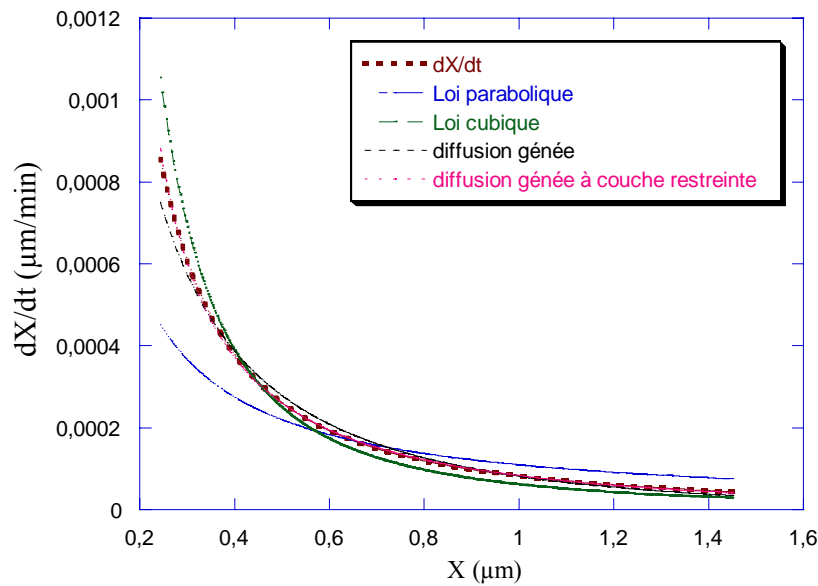
Comme l'électroneutralité impose une proportionnalité des flux d'électrons et de lacunes et comme la vitesse est contrôlée par un processus diffusionnel, la seule étape limitante possible, compte tenu du mécanisme précédent, est la diffusion des lacunes d'oxygène dans la couche d'oxyde. L'expression de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde pour un cas pur de diffusion des lacunes dans une couche homogène s'écrit (cf. tableau V.2) sous la forme (E. V.24) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{D_V K_{int}^{1/6}}{2^{2/3} X} \left( 1 - \left( \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)^{1/3} \right) \approx V_e \frac{D_V K_{int}^{1/6}}{2^{2/3} X} \quad (E.V.24)$$

La vitesse obtenue avec ce modèle donne, après intégration, une loi cinétique purement parabolique.

#### - Ajustement et représentation de la courbe de vitesse

L'objectif de cette partie est de trouver, parmi les lois cinétiques de la littérature, celle qui conviendrait le mieux pour représenter nos courbes cinétiques et expliquer l'écart à la loi parabolique. A cet effet, les fonctions dérivées de la loi parabolique et de la loi cubique, la loi de diffusion gênée et la loi de diffusion gênée à couche restreinte [Wag-33, Sab-75, Cou-77, Tup-02] ont été ajustées sur nos points expérimentaux. Toutes ces lois ont été détaillées dans le chapitre I et leur démonstration mathématique est en annexe 1. La figure V.4 montre les résultats de ces différents ajustements.



**Figure V.4** : Ajustement de la courbe de vitesse expérimentale du Zircaloy-4 par différentes lois cinétiques (2 bars, 415°C).

Le modèle qui permet de décrire le mieux l'évolution de la vitesse d'oxydation est celui de la diffusion gérée à couche restreinte déjà proposé par M. Tupin [Tup-02]. L'expression de la vitesse pour ce modèle est donnée par l'équation (E.V.25) :

$$\frac{dX}{dt} = k_d \frac{\exp(-b(X - X_a))}{(X - X_a)} \quad (\text{E.V.25})$$

où la constante cinétique  $k_d = V_e D_V \Delta C$  suit une loi d'Arrhenius du type  $k_d = A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ ,  $b$  correspond au nombre de barrières infranchissables par l'espèce diffusante par unité de longueur, et  $X_a$  est une épaisseur constante de sous-oxydes formés en pré-transition n'intervenant pas dans le contrôle de la vitesse. Les ajustements réalisés avec le logiciel Kaleidagraph conduisent aux valeurs de paramètres suivantes :

$$\begin{aligned} k_d &= 2,1 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ b &= 0,63 \mu\text{m}^{-1} \\ X_a &= 107 \text{ nm} \end{aligned}$$

Nos expérimentations ayant été réalisées à une seule température, nous ne sommes pas en mesure de déterminer l'énergie d'activation apparente de  $k_d$ . Les valeurs de  $b$  sont du même ordre de grandeur que celles identifiées par M. Tupin [Tup-02]. Anada [Ana-96], après une caractérisation par MET trouve que l'épaisseur des sous-oxydes est de l'ordre de 200 nm (*oxydations en autoclave à 400°C et 103 bars de vapeur d'eau*). L'épaisseur calculée avec ce modèle, 107 nm, est relativement cohérente avec la valeur donnée par Anada.

D'après la littérature et les résultats cinétiques acquis dans le chapitre III, les précipités intermétalliques  $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$  sont à l'origine de la bonne tenue à la corrosion du Zircaloy-4 sur un large domaine de pression allant de quelques millibars à une centaine de bars. Par ailleurs, l'étude photoélectrochimique a permis de compléter les conclusions déduites des observations par MET concernant l'oxydation des précipités. Nous pouvons, à partir des résultats de macro et microphotoélectrochimie, proposer de compléter le mécanisme d'oxydation des précipités précédemment établi à partir des observations MET [Pêc-93].

- Mécanisme d'oxydation des précipités

Les observations MET reportées dans la littérature [Pêc-93] ont montré que les précipités étaient à l'état métallique dans la partie interne de la couche d'oxyde près de l'interface métal/oxyde (jusqu'à 200 nm de cette interface). Par conséquent, le zirconium des précipités s'oxyde de manière légèrement retardée par rapport au zirconium de la matrice. Dans la zircone, nous pouvons envisager les étapes de transformation des précipités suivantes :

1. Oxydation sélective du zirconium des précipités sous forme quadratique et/ou cubique au-delà de 200 nm de l'interface métal/oxyde (MET)
2. Démixion du fer et du chrome de la zircone formée lors de l'étape 1 et précipitation en périphérie d'une solution solide métallique de fer et de chrome
3. Oxydation progressive de la solution solide précédente en oxyde mixte (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Macrophotoélectrochimie)
4. Appauvrissement en fer de l'oxyde mixte précédent par dissolution du fer dans la zircone environnante (Macrophotoélectrochimie)
5. Stabilisation de la zircone quadratique par insertion d'ions Fe<sup>3+</sup>

La figure V.5 décrit les différentes étapes du processus d'oxydation des précipités.

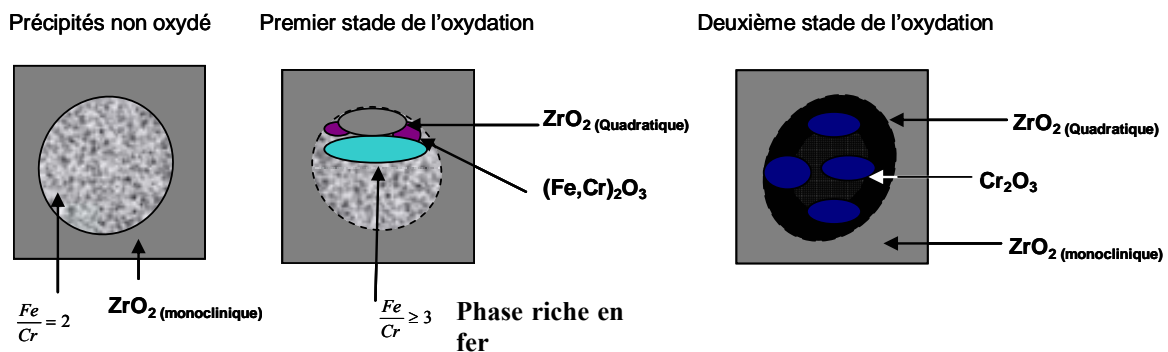


Figure V.5 : Processus d'oxydation des précipités intermétalliques Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>.

Nous avons indiqué dans le mécanisme précédent que la dissolution du fer issu de l'oxyde mixte dans la zircone environnante conduit probablement à la stabilisation de la zircone quadratique en périphérie du précipité. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'impact des précipités sur la bonne tenue à la corrosion du Zy4 :

1. les précipités agissent comme des barrières empêchant la propagation des fissures et leurs connexions et in fine la désintégration de la couche [Cox-61] ;
2. les cations Fe lors de leur dissolution en substitution dans la zircone vont créer localement une surconcentration en lacunes. Les cations trivalents vont ensuite s'associer avec les lacunes pour former des défauts complexes du type (Fe<sub>Zr</sub><sup>'</sup>, V<sub>O</sub><sup>°°</sup>). La présence de ces défauts aurait pour conséquence de figer le réseau, limiter la croissance des grains et in fine retarder la transformation de phase quadratique-monoclinique, laquelle se traduit par un accroissement de volume et pourrait être à l'origine de la désintégration de la couche formée sur le zirconium pur.

En conclusion, le fer présent dans le Zircaloy-4 en se dissolvant dans la zircone environnante stabiliserait la phase quadratique et assurerait ainsi le maintien d'une couche d'oxyde dense semblable à celle formée à basse pression, adhérente au métal sous-jacent et moins poreuse que celle formée sur le zirconium pur. La fonction d'espace et les dimensions des zones réactionnelles seraient par conséquent moins affectées par le changement de pression, contrairement aux couches formées sur zirconium pur. En effet, la couche d'oxyde formée sur zirconium pur est extrêmement poreuse, entièrement monoclinique et la taille de ses cristallites est supérieure à celle des cristallites de zircone monoclinique formées sur Zircaloy-4. Dans ce cas, la couche devient perméable à la vapeur d'eau et l'épaisseur de la couche de diffusion obtenue à basse pression se réduit à une couche extrêmement faible, ce qui engendre un changement d'étape limitante c'est à dire le passage d'une diffusion à basse pression de vapeur d'eau à une réaction d'interface externe à haute pression. En outre, les dimensions des zones réactionnelles seraient fortement modifiées sous l'effet de la pression de vapeur d'eau dans le cas de l'oxydation du zirconium pur.

Cette différence comportementale entre ces deux matériaux montre que la réactivité de croissance ne peut, à elle seule, expliquer l'influence des variables intensives telles que la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation et qu'il importe de modéliser l'évolution des zones réactionnelles en prenant en compte l'effet de la pression de vapeur d'eau. Cette modélisation a priori relativement complexe sort du cadre de nos travaux.

Remarque :

L'ajout d'étain au zirconium pur réduit la vitesse d'oxydation, mais ne semble pas inhiber, pour autant, définitivement la corrosion catastrophique observée sur zirconium pur. Il est donc probable que sa présence diminue légèrement la vitesse de dégradation de la zircone.

### V. 3. Analyse du comportement cinétique des alliages Zr-x%Nb

Les résultats expérimentaux obtenus sur les alliages Zr-x%Nb sont les suivants :

- la pseudo-stationnarité du système est validée à 415°C et 100 bars,
- le test du  $\Phi E$  est vérifié à 415°C et 2 bars (réalisé sur Zr-1%Nb uniquement),
- la vitesse d'oxydation à haute pression est strictement décroissante puis tend à être constante, au-delà d'un certain avancement,
- un effet accélérateur de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation est observé en pré-transition (réalisé sur Zr-1%Nb uniquement),
- le test d'affinité en pression de vapeur d'eau est validé,
- la vitesse d'oxydation croît avec la concentration en niobium dans l'alliage,
- le test d'affinité en concentration en niobium dans l'alliage n'est pas vérifié,
- les précipités  $\beta$ -Nb ont une oxydation retardée et progressive par rapport au métal,
- un enrichissement en  $Nb^{5+}$  est observé à la surface dès les premiers instants de l'oxydation,
- le niobium en surface précipite pour former la phase  $Nb_2O_5$ , avec une possibilité que  $Nb_2O_5$  soit sous forme de nodules,
- l'oxygène diffuse dans une couche externe en volume et aux joints de grains.

- Proposition d'un mécanisme couplé de ségrégation et d'oxydation des alliages Zr-Nb à haute pression de vapeur d'eau

1. Discussion sur l'origine de la ségrégation

Avant de proposer un mécanisme de ségrégation, il importe de répertorier les moteurs potentiels de cette ségrégation.

Tout d'abord, la ségrégation peut résulter d'un effet de taille de l'élément d'addition par rapport à l'élément majoritaire [Now-91]. En effet, ce processus d'enrichissement en surface est souvent observé, quand le diamètre de l'élément d'alliage est beaucoup plus élevé que celui de l'élément majoritaire. Par exemple, l'yttrium,  $Y^{3+}$ , dont le rayon est de 0,9Å, ségrège en surface et aux joints de grains de la zircone. Or, que ce soient les diamètres atomiques des espèces métalliques ou ceux des cations dans l'oxyde, les rayons du niobium sont toujours plus faibles que ceux du zirconium. Typiquement, l'atome neutre de niobium et le cation  $Nb^{5+}$  ont, respectivement, pour rayons 2,08 Å et 0,68 Å, soit légèrement inférieurs à ceux du zirconium et du  $Zr^{4+}$  qui sont respectivement de 2,16 Å et 0,79 Å (CRC Handbook). Par conséquent, la différence de taille entre les atomes et les ions du niobium et du zirconium ne semble pas être à l'origine de son enrichissement en surface.

Un autre moteur envisageable est l'oxydation sélective d'un constituant par rapport à un autre, comme c'est typiquement le cas pour les aluminoformeurs, les chrominoformeurs ou pour le système binaire Ni-Nb où il apparaît clairement une oxydation préférentielle du niobium par rapport au nickel, conformément aux prévisions thermodynamiques. Compte tenu des constantes d'équilibre globales de l'oxydation du zirconium et du niobium (cf. § V.1), la ségrégation n'est certainement pas liée à cet écart de stabilité thermodynamique [Now-91].

Enfin, nous pouvons envisager une force motrice pour la ségrégation liée à une interaction de nature électrostatique entre les cations  $Nb^{5+}$  et les groupements hydroxydes, qui favoriserait la formation de défauts associés en surface du type  $(Nb_{Zr}^{\bullet}, OH^{-})$ , les ions  $OH^{-}$  présents à la surface de la zircone suite à la dissociation des molécules d'eau seraient plus fortement adsorbés sur les sites  $Nb_{Zr}^{\bullet}$  que sur les sites  $Zr_{Zr}^{\times}$  de la surface. De tels défauts associés ont été mis en évidence lors d'études antérieures sur de la zircone dopée au lanthane ( $La'_{Zr}, OH_O^{\bullet}$ ) [Mét-92].

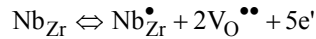
Deux hypothèses sont donc encore potentiellement pertinentes, pour expliquer ce processus de ségrégation, la différence de tension de surface entre les deux oxydes,  $ZrO_2$  et  $Nb_2O_5$  et l'interaction du niobium avec des espèces adsorbées issues de la vapeur d'eau. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

2. Diffusion du niobium

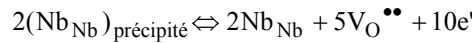
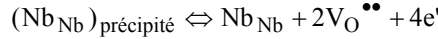
Pour expliquer la ségrégation du niobium, il importe de discuter des mécanismes potentiels de diffusion du niobium dans le métal et la couche d'oxyde, laquelle existe dès les premiers instants de l'oxydation, du fait de la présence de l'oxyde natif. Le niobium peut diffuser soit en position substitutionnelle dans le métal ou dans le réseau de zircone soit en position interstitielle, que ce soit aux joints de grains ou en volume. De plus, il peut a priori provenir des précipités hexagonaux ou  $\beta$ -Nb proches de la surface. En effet, lors du processus d'oxydation des précipités dans la zircone, le niobium provenant de l'oxydation des précipités  $\beta$ -Nb, pourrait potentiellement diffuser jusqu'à la surface de l'échantillon pour homogénéiser la concentration surfacique en niobium. Néanmoins, ce processus ne peut expliquer à lui seul la proportion de niobium mesurée (~8% des éléments métalliques mesurés sur Zr-1%Nb) car la quantité de niobium contenue dans les précipités de surface est de toute manière insuffisante étant donnée la fraction volumique de précipités dans l'alliage Zr-1%Nb (cf. Figure II.5).

Nous allons maintenant proposer plusieurs mécanismes d'insertion de niobium dans la zirconite, que ce soit pour le niobium provenant du métal ou celui déjà intégré à l'oxyde :

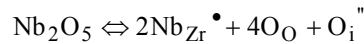
1- L'oxydation du niobium en substitution dans le matériau s'écrit de manière analogue à celle du zirconium à l'interface métal/oxyde :



2- Pour les précipités hexagonaux et  $\beta$ -Nb en particulier, le niobium peut s'oxyder, dans un premier temps, dans la couche de zirconite et former un oxyde de niobium,  $\text{NbO}_2$  et/ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  :

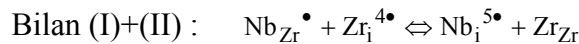
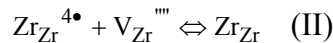
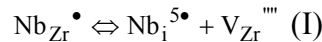


Dans l'hypothèse où l'oxyde  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se dissout tout ou partie dans la zirconite, ce processus est régi par la réaction quasi-chimique suivante :



$\text{O}_i''$  représentant un ion oxygène en excès, situé probablement aux joints de grains ou en surface des cristallites de zirconite.

3- Enfin, il est également envisageable que le niobium en substitution dans le réseau de zirconite à l'état  $\text{Nb}_{\text{Zr}}^{\bullet}$  passe en position interstitielle, par analogie avec le mécanisme de Franck-Thurnbull et le mécanisme de « kick-out » dans les métaux [Phi-85] :



Ce dernier mécanisme qui considère un équilibre entre le niobium substitutionnel et interstitiel et le zirconium en position normale et en position interstitielle n'a pas été retenu en raison de la très faible probabilité de présence du zirconium en position interstitielle. Ce défaut n'est en effet pas mentionné, à notre connaissance, dans la littérature.

Finalement, nous avons considéré que le niobium diffusait par échange simple avec le zirconium en position substitutionnelle dans le réseau. Ce processus étant relativement difficile, le flux de diffusion devrait être très faible au-delà d'une certaine épaisseur de couche d'oxyde.

Nous avons souligné, dans le paragraphe consacré au moteur de la ségrégation, que l'une des voies potentielles pour expliquer la ségrégation de  $\text{Nb}^{5+}$  est l'interaction entre le niobium à l'état oxydé et la molécule d'eau ou une espèce de type hydroxyde à la surface du matériau.

Nous présentons un mécanisme relativement simple associant la ségrégation et l'oxydation. Nous avons considéré dans ce mécanisme une étape « d'échange » cationique direct, le niobium en substitution en sub-surface prenant la place d'un cation zirconium en position normale à la surface, ce dernier reculant simultanément d'une position dans le volume du réseau.

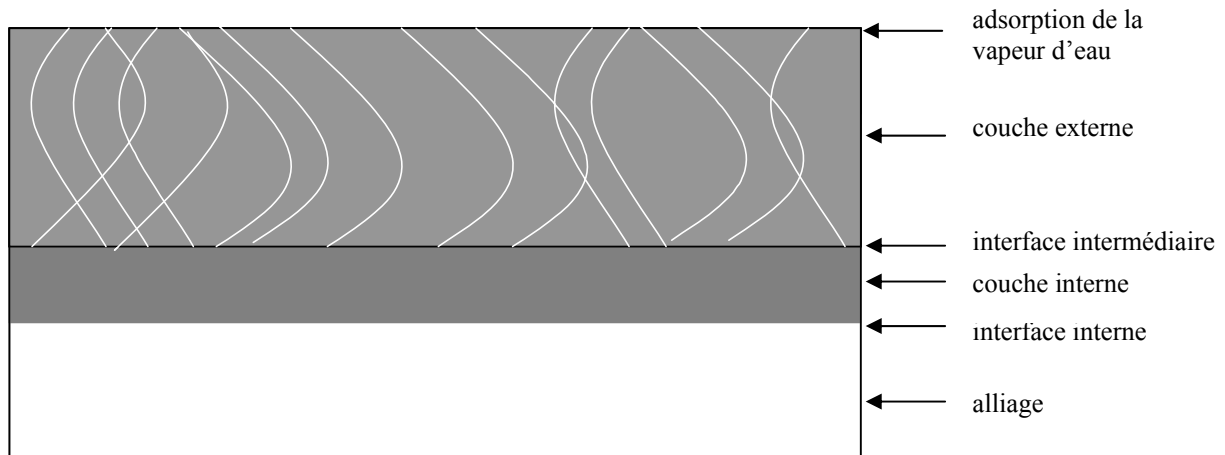


### 3. Mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'alliage Zr-1%Nb

L'hypothèse de l'étape limitante est vérifiée à 415°C et 2 bars de pression de vapeur d'eau lors de l'oxydation de l'alliage Zr-1%Nb. Nous supposons par la suite cette hypothèse vérifiée à haute pression (100 bars).

La vitesse étant strictement décroissante jusqu'à un avancement de l'ordre de 5 µm à 415°C et 100 bars, elle ne peut être limitée que par un processus diffusionnel au cours de ce régime cinétique. Contrairement au Zircaloy-4, la vitesse d'oxydation du Zr-1%Nb dépend de la pression de vapeur d'eau. Elle n'est donc pas contrôlée par la diffusion des lacunes (cf. éq. E.V.24). Par conséquent, pour expliquer le comportement cinétique de l'alliages Zr-1%Nb, un système réactionnel faisant intervenir deux couches est envisagé, l'une externe et l'autre interne ayant des propriétés de transport différentes. Cette description est sensiblement analogue à celle proposée pour le zirconium pur. D'autre part, cette proposition concernant les zones réactionnelles mises en jeu au cours du mécanisme est corroborée par la morphologie des profils SIMS obtenus après 7 jours d'échange isotopique. En effet, le gradient de concentration linéaire observé sur les analyses SIMS suggère une étape limitante de diffusion de l'oxygène, quelle que soit sa forme, dans la couche externe.

La figure V.6 décrit l'ensemble des zones réactionnelles mises en jeu dans ce mécanisme.



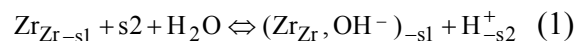
**Figure V.6 :** Zones réactionnelles pour le mécanisme d'oxydation du Zr-1%Nb

Dans le mécanisme proposé, les espèces suivantes ont été introduites :

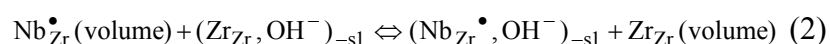
- $Zr_{Zr-s1}$  : site cationique libre en surface
- $(Zr_{Zr}, OH^-)_{-s1}$  : chimisorption d' $OH^-$  sur un site cationique  $Zr_{Zr}$
- $(Nb_{Zr}^\bullet, OH^-)_{-s1}$  : chimisorption d' $OH^-$  sur un site cationique  $Nb_{Zr}^\bullet$
- $Nb_{Zr}^\bullet$  : niobium en position substitutionnelle dans le réseau
- s2 : site d'adsorption anionique des protons  $H^+$

Le mécanisme envisagé a été décomposé en 7 étapes :

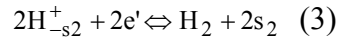
1. Adsorption dissociative de la molécule de vapeur d'eau sur un site de zirconium :



2. Enrichissement en niobium à l'interface externe par échange cationique :

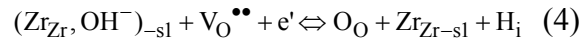


3. Désorption de l'hydrogène :



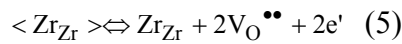
4. Diffusion des ions hydroxydes adsorbés dans la couche externe

5. Réaction d'interface intermédiaire



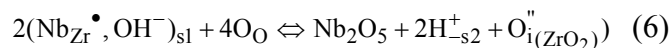
6. Diffusion des lacunes dans la couche interne

7. Réaction d'interface interne :



En surface, la phase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été mise en évidence sur une couche de faible épaisseur (0,7 μm) formée sur Zr-1%Nb à 415°C et 100 bars de vapeur d'eau. Pour ce degré d'avancement, l'enrichissement en niobium de cet échantillon est de 7,5 %. Les analyses par microscopie électronique à transmission, si elles ont certes mis en évidence quelques nodules, n'ont pas révélé une concentration significative de cette phase en extrême surface. La quantité de niobium correspondant à ces nodules sera donc négligée dans les calculs de la ségrégation et de la vitesse à partir du mécanisme précédent, seule la concentration en défauts associés (Nb<sub>Zr</sub><sup>•</sup>, OH<sup>-</sup>) sera prise en compte.

En revanche, nous pouvons proposer un processus de précipitation d'oxyde de niobium à partir des précurseurs (Nb<sub>Zr</sub><sup>•</sup>, OH<sup>-</sup>)<sub>-sl</sub> :



où O<sub>i</sub><sup>''</sup> représente (comme précédemment) un ion oxygène en excès.

D'un point de vue qualitatif, cette précipitation, si le schéma réactionnel précédent est pertinent, se traduirait par la formation d'anions oxygènes, susceptibles de diffuser aux joints de grains jusqu'à l'interface métal/oxyde. Nous reviendrons par la suite sur le rôle potentiel de ces anions.

#### 4. Expression de la quantité de niobium ségrégué et de la vitesse d'oxydation

Comme seule une étape limitante de diffusion des ions hydroxydes adsorbés dans la couche externe est compatible avec la décroissance de la vitesse en fonction de l'avancement et sa dépendance avec la pression, les étapes d'adsorption et les réactions d'interface sont considérées à l'équilibre thermodynamique.

Pour faciliter les notations, les grandeurs suivantes ont été utilisées :

- θ<sub>1</sub> : Taux de recouvrement des sites de zirconium non occupés en surface
- θ<sub>2</sub> : Taux de recouvrement de (Zr<sub>Zr</sub>, OH<sup>-</sup>)<sub>-surf</sub>
- θ<sub>2</sub><sup>•</sup> : Taux de recouvrement de (Nb<sub>Zr</sub><sup>•</sup>, OH<sup>-</sup>)<sub>-surf</sub>
- θ<sub>H</sub> : Taux de recouvrement de H<sup>+</sup> en surface

**Expression de la quantité de niobium ségrégré et de la vitesse pour un cas pur de diffusion des ions hydroxydes adsorbés dans la couche externe**

Les constantes d'équilibre des réactions (1), (2) et (3) s'écrivent, respectivement, en fonction des grandeurs précédemment définies comme (E.V.26), (E.V.27) et (E.V.28) :

$$K_1 = \frac{\theta_2}{P_{H_2O} \theta_1} \frac{\theta_H}{(1 - \theta_H)} \quad (\text{E.V.26})$$

$$K_2 = \frac{\theta_2'}{\theta_2} \frac{1}{[Nb_{Zr}^\bullet]} \quad (\text{E.V.27})$$

$$K_3 = \frac{1}{[e']^2} \left( \frac{1 - \theta_H}{\theta_H} \right)^2 P_{H_2} \Rightarrow \frac{\theta_H}{1 - \theta_H} = \frac{1}{[e']} \sqrt{\frac{P_{H_2}}{K_3}} \quad (\text{E.V.28})$$

où  $K_i$  est la constante d'équilibre de l'étape  $i$ ,  $[Nb_{Zr}^\bullet]$  la concentration de niobium en position substitutionnelle et  $[e']$  la concentration d'électrons près de l'interface.

A ces trois relations précédentes, il convient d'ajouter que la somme des taux de recouvrement en surface des sites cationiques est égale à 1 :

$$\theta_1 + \theta_2 + \theta_2' = 1$$

Finalement, nous disposons d'un système simple de 4 équations à 4 inconnues ( $\theta_1, \theta_2, \theta_2'$  et  $\theta_H$ ).

On considère que la quantité du niobium ségrégré  $\varphi$  est égale au taux de recouvrement en espèces ( $Nb_{Zr}^\bullet, OH^-$ ) et est donc définie par la relation (E.V.29) :

$$\varphi = \theta_2' \quad (\text{E.V.29})$$

Après détermination des taux de recouvrement respectifs, la quantité de niobium ségrégré  $\varphi$  est donnée par la relation (E.V.30) :

$$\varphi = \frac{K_1 P_{H_2O} [e'] K_2 [Nb_{Zr}^\bullet] \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}}}{\left( 1 + K_1 P_{H_2O} [e'] \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}} \right) + K_1 P_{H_2O} [e'] K_2 [Nb_{Zr}^\bullet] \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}}} \quad (\text{E.V.30})$$

Le taux de recouvrement des ions hydroxydes à l'interface intermédiaire étant négligeable par rapport à celui en surface en raison de la constante d'équilibre globale (terme d'écart à l'équilibre très petit devant 1 (cf. V.2.1), l'expression de la vitesse d'oxydation pour une étape limitante de diffusion des ions hydroxydes adsorbés sur les cations dans la couche externe est dans ce cas régie par l'équation (E.V.31) :

$$\frac{dX}{dt} = f_0 D_{OH^-} \frac{V_e}{X - X_d} (\theta_2 - \theta_{2interm}) \approx f_0 D_{OH^-} \frac{V_e}{X - X_d} \frac{K_1 P_{H_2O} [e^-] \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}}}{\left(1 + K_1 P_{H_2O} [e^-] \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}}\right) + K_1 P_{H_2O} [e^-] K_2 [Nb_{Zr} \bullet] \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}}} \quad (E.V.31)$$

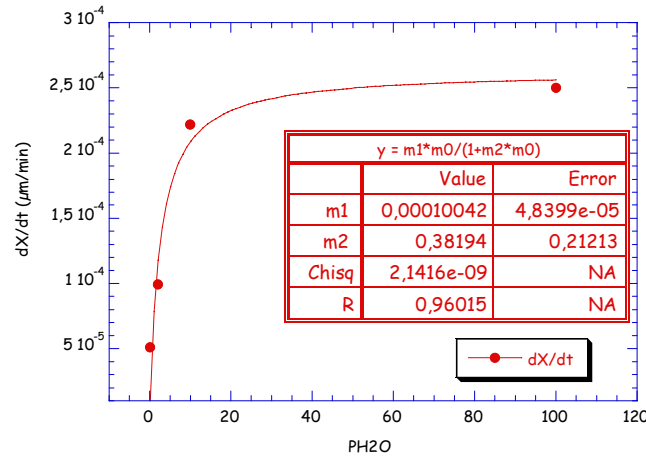
Où  $f_0$  est le nombre de mole de sites par unité de surface,  $X_d$  l'épaisseur de la couche dense interne,  $D_{OH^-}$  le coefficient de diffusion de l'ion hydroxyde, et  $\theta_{2interm}$  le taux de recouvrement des ions hydroxydes adsorbés à l'interface intermédiaire.

En première approximation, nous allons considérer que la concentration en électrons varie faiblement avec la pression et est sensiblement analogue à celle du niobium en solution solide dans l'oxyde et suit in fine l'évolution de la teneur en niobium en solution solide dans l'alliage.

Par conséquent, la vitesse, d'après l'expression (E.V.31), suit une loi homographe en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau (E.V.32):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{m_1 P_{H_2O}}{1 + m_2 P_{H_2O}} \quad (E.V. 32)$$

La figure V.7 montre l'ajustement de l'équation (E.V.32) aux points expérimentaux à un avancement de 1,2  $\mu\text{m}$  obtenus sur l'alliage Zr-1%Nb.



**Figure V.7 :** Evolution de la vitesse en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et ajustement des points expérimentaux avec la loi de pression issue du modèle.

L'expression de vitesse déduite du modèle décrit de manière relativement satisfaisante l'évolution de la vitesse en fonction de la pression. Elle s'écrit, à une épaisseur fixée, compte tenu des constantes obtenues à partir de l'ajustement précédent, de la façon suivante :

$$\frac{dX}{dt} \approx \frac{1.10^{-4} P_{H_2O}}{(1 + 0,38 P_{H_2O})} \quad (\mu\text{m}/\text{min}) \quad (E.V.33)$$

De plus, les coefficients  $m_1$  et  $m_2$  s'expriment, d'après le modèle, comme (E.V.34) et (E.V.35) :

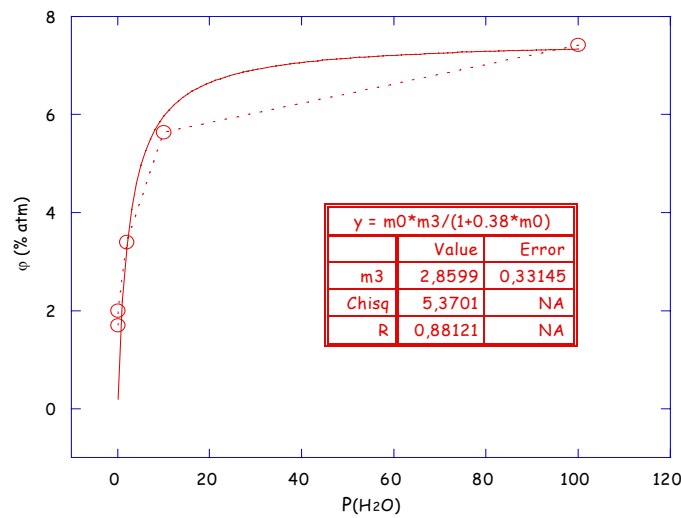
$$m_2 = K_1 [Nb_{Zr} \bullet] \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}} + K_1 K_2 [Nb_{Zr} \bullet]^2 \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}} = 0,38 \text{bar}^{-1} \quad (E.V.34)$$

$$m_1 = \frac{1}{X - X_d} f_0 D_{OH^-} V_e K_1 [Nb_{Zr} \bullet] \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}} = 10^{-4} \mu\text{mmin}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \quad (E.V.35)$$

Il s'agit maintenant de vérifier l'adéquation du modèle (E.V.30) avec les variations de la quantité de niobium ségrégué.

Sur la figure V.8 est représentée l'évolution de la quantité de niobium ségrégué en fonction de la pression de vapeur d'eau. Cette courbe a été obtenue en considérant que la quantité de niobium ségrégué entre 0,7 µm (12 heures) et 7,9 µm (63 jours) varie linéairement. De cette manière, nous avons évalué une quantité approchée de niobium ségrégué à 1,2 µm, épaisseur d'oxyde formée après 7 jours d'oxydation en vapeur d'eau à 100 mbar. L'évolution de la ségrégation en fonction de la pression a été ajustée par la loi homographique suivante, en fixant le paramètre d'ajustement au dénominateur à sa valeur de 0,38 déterminée précédemment (les dénominateurs sont en effet les mêmes) :

$$\varphi = \frac{m3 \times P_{H_2O}}{1 + 0,38 \cdot P_{H_2O}}$$



**Figure V.8** : Influence de la pression de vapeur d'eau sur la quantité du niobium ségrégué sur Zr-1%Nb.

Cet ajustement permet de représenter de manière satisfaisante l'augmentation de la ségrégation en fonction de la pression et semble être cohérent avec les paramètres du modèle ajustés sur les variations de la vitesse en fonction de la pression. De plus, le paramètre du numérateur (m3) obtenu pour l'ajustement de la quantité de niobium ségrégué s'exprime d'après la relation (E.V.30) sous la forme (E.V.36) :

$$m3 = K_1 K_2 [Nb_{Zr}]^2 \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}} = 2,86 \quad (E.V.36)$$

La quantité de niobium ségrégué sur la figure V.8 est exprimée en pourcentage, la valeur réelle du paramètre m3 est donc de 0,0286.

En considérant que la concentration électronique est sensiblement égale à celle du niobium en solution solide et que celle-ci est de l'ordre de 0,0045 pour l'alliage Zr-1Nb, d'après les expériences et calculs réalisés par P. Barberis [Bar-04], nous sommes donc en mesure, à partir de ces paramètres ajustés, de déduire de (E.V.36) le produit  $K_1 \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}}$  et la constante d'équilibre  $K_2$  :

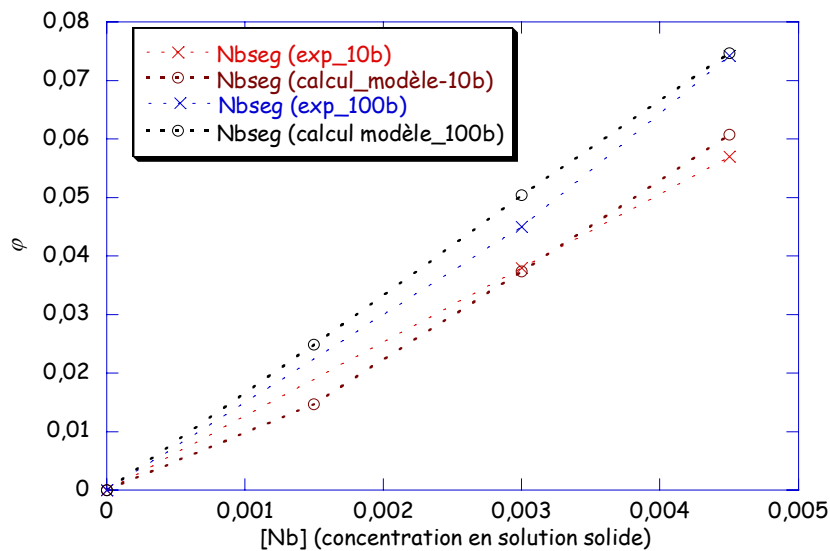
$$K_1 \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}} \approx 78$$

$$K_2 \approx 18$$

Enfin, en utilisant ces valeurs de constantes, l'évolution de la quantité de niobium ségrégué en fonction de la concentration en niobium en solution solide a été simulée, avec l'expression (E.V.37) :

$$\varphi = \frac{K_1 P_{H_2 O} K_2 \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}} [Nb_{Zr} \bullet]^2}{1 + K_1 P_{H_2 O} \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}} [Nb_{Zr} \bullet] + K_1 P_{H_2 O} K_2 \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}} [Nb_{Zr} \bullet]^2} \quad (E.V.37)$$

L'évolution de l'enrichissement en niobium, simulée à partir de l'expression (E.V.37), a été comparée à la quantité ségréguée déterminée expérimentalement par ESCA pour des couches formées à 10 et 100 bars sur les alliages Zr-0,4%Nb et Zr-1%Nb, comme l'illustre la figure V.9.



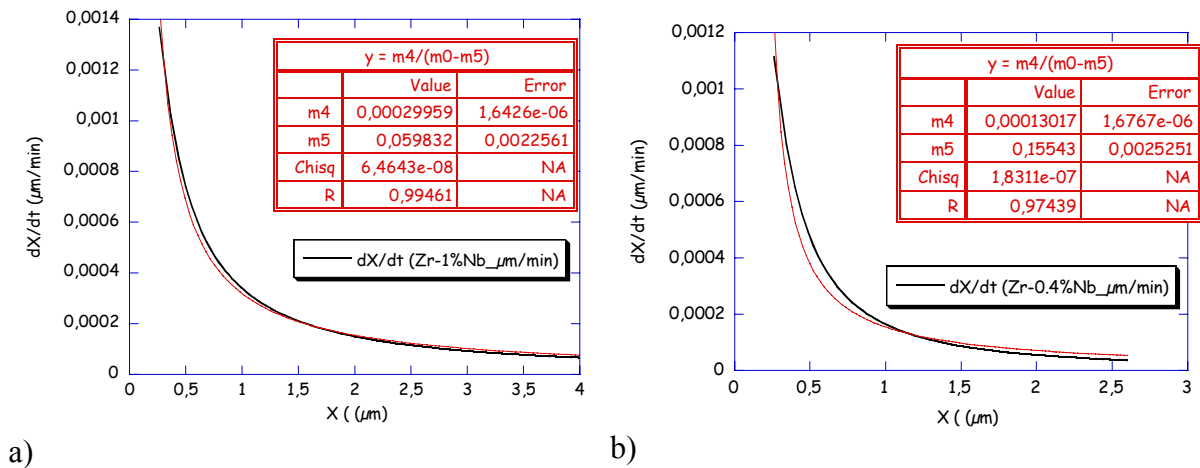
**Figure V.9** : Evolution de la quantité de niobium ségrégué en fonction de la teneur en solution solide. Comparaison entre l'expérience et la simulation pour deux pressions d'oxydation, 10 et 100 bars.

Il apparaît clairement sur cette figure que les courbes d'évolution de la quantité de niobium ségrégué en fonction de la concentration en niobium en solution solide déduites du modèle sont cohérentes avec les données obtenues par ESCA. Précisons que nous avons pris comme concentration en niobium en solution solide celle indiquée dans le tableau II.3 du § II.1.2.2.

Il importe in fine de vérifier que le modèle permet de décrire les variations de la vitesse en fonction de la teneur en niobium en solution solide. D'après le modèle développé, la vitesse suit une loi de type hyperbolique en fonction de l'épaisseur (E.V.38) :

$$\frac{dX}{dt} \approx f_0 D_{OH^-} \frac{V_e}{X - X_d} \frac{K_1 P_{H_2 O} [Nb_{Zr}] \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}}}{\left( 1 + K_1 P_{H_2 O} [Nb_{Zr}] \sqrt{\frac{K_8}{P_{H_2}}} \right) + K_1 P_{H_2 O} K_2 [Nb_{Zr}]^2 \sqrt{\frac{K_3}{P_{H_2}}}} \quad (E.V.35)$$

En supposant que l'épaisseur de la couche dense  $X_d$  ne varie pas avec l'avancement, les courbes de vitesse obtenues sur Zr-0,4%Nb et Zr-1%Nb déduites de l'ajustement du gain de masse par une loi puissance ont été décrites par une loi du type  $\frac{dX}{dt} = \frac{m_4}{X - m_5}$ ,  $m_4$  étant une constante proportionnelle à la réactivité surfacique de croissance et  $m_5$  correspondant à l'épaisseur de la couche interne.



**Figure V.10** : Ajustement des courbes de vitesse déduites du gain de masse par une loi hyperbolique dans le cas (a) d'un alliage Zr-1%Nb oxydé à 415°C et 100 bars et (b) d'un alliage Zr-0,4%Nb oxydé dans les mêmes conditions.

L'ajustement par une loi hyperbolique permet, comme le montrent les figures V.10.a) et V.10.b), de décrire de manière satisfaisante l'évolution de la vitesse d'oxydation en fonction de l'épaisseur des alliages Zr-1%Nb et Zr-0,4%Nb. Les épaisseurs de couche interne seraient de 60 nm pour le Zr-1%Nb et de 155 nm pour le 0,4% niobium, d'après les valeurs des paramètres  $m_5$  obtenues. Cette grandeur semble donc varier en fonction de la teneur en niobium dans l'alliage. La fonction d'espace étant inversement proportionnelle à  $X - X_d$ , elle dépend donc de la concentration en niobium dans l'alliage. Cette observation est cohérente avec le fait que le test d'affinité n'est pas vérifié en concentration en niobium à haute pression (Rappelons que le test d'affinité est vérifié si la fonction d'espace ne dépend que de l'avancement).

Par ailleurs, la valeur de  $X_d$  obtenue lors de l'ajustement est très faible et semble davantage correspondre, à l'instar du Zircaloy-4, à l'ordre de grandeur d'une couche de sous-oxyde. Comme la représentation des courbes cinétiques par la loi hyperbolique déduite du modèle est relativement satisfaisante, l'épaisseur de la couche externe introduite dans ce modèle semble évoluer linéairement par rapport à l'épaisseur de la couche totale. En d'autres termes, elle s'exprime de la façon suivante :

$$X_p \equiv \alpha(X - X_a)$$

où  $X_p$  est l'épaisseur de la couche externe (poreuse),  $X$  l'épaisseur de couche totale et  $X_a$  celle d'une sous-couche ( $X = X_p + X_d + X_a$ ).

Enfin, le rapport des paramètres ajustés  $m_1$  obtenus sur les courbes de vitesse des alliages Zr-1%Nb et Zr-0,4%Nb (cf. Figure V.10) est de l'ordre de 2,3. Or, le rapport des

réactivités surfaciques de croissance calculé à partir du modèle pour deux concentrations de niobium en solution solide de 0,0045 et 0,003 et une pression de 100 bars vaut environ 1.

Deux arguments peuvent être avancés pour expliquer cet écart entre l'expérience et le modèle.

Dans le modèle proposé, nous n'avons pas pris en compte la formation d'oxygènes en excès (notés  $O_i$ ) lors d'une éventuelle dissolution partielle des précipités et/ou précipitation de nodules de pentoxyde de niobium à la surface. Ces anions peuvent a priori diffuser dans la couche vers l'interface interne et contribuer à l'oxydation. Pour décrire plus précisément le système réactionnel, il faudrait par conséquent considérer deux processus diffusionnels parallèles, l'un résultant du transport des ions hydroxydes adsorbés et l'autre issu de la diffusion des ces ions oxygénés  $O_i$  en excès. Comme les chemins de diffusion sont a priori différents entre ces deux espèces et que la concentration en oxygène en excès est probablement plus élevée dans l'alliage Zr-1%Nb par rapport à celle dans le Zr-0,4%Nb, du fait d'une fraction volumique plus élevée des précipités  $\beta$ -Nb, la prise en compte de ces anions dans le processus d'oxydation pourrait permettre d'une part d'expliquer cet écart entre l'expérience et le modèle, et d'autre part, serait cohérente avec le fait que le test d'affinité en concentration de niobium n'est pas vérifié pour ces alliages.

Deuxièmement, les ions hydroxydes diffusant dans la couche externe via des courts circuits comme les joints de grains ou des porosités, il est possible, compte tenu des différences microstructurales entre les alliages Zr-1%Nb et Zr-0,4%Nb, en terme de fractions volumiques de précipités hexagonaux et  $\beta$ -Nb, que la densité de défauts linéiques ou surfaciques soit très différente d'une couche d'oxyde à l'autre. En effet, nous pouvons envisager que l'oxydation des précipités  $\beta$ -Nb présents dans les 200 nanomètres sous l'interface oxyde/milieu se traduira, en raison de l'accroissement de volume important lié à l'oxydation du niobium métallique (RPB=2,74), par la création de nombreux défauts tels que des fissures, des pores, etc... Comme ces précipités sont essentiellement présents dans le Zr-1%Nb et en très faible quantité dans le Zr-0,4Nb, leur transformation pourrait donc générer une augmentation sensible des chemins de diffusion disponibles pour le transport des ions hydroxydes adsorbés dans les couches formées sur l'alliage Zr-1%Nb.

Finalement, à basse pression [Tup-02], les tests d'affinité en pression et en concentration en niobium dans l'alliage ont été validés et le régime cinétique a été interprété par une étape limitante de diffusion des ions hydroxydes adsorbés dans une couche externe poreuse. A 100 bars de pression de vapeur d'eau, seul le test d'affinité en pression est vérifié, celui en concentration en niobium n'est en revanche pas validé (cf. Figure III.16). La fonction d'espace à basse pression ne dépend donc que de l'avancement ( $E(X)$ ) alors que celle à haute pression varie également avec la concentration en niobium dans l'alliage. Les dimensions des zones réactionnelles sont donc affectées à haute pression par la concentration en éléments d'addition. Cependant, en dépit de cette variation de la fonction d'espace avec ce paramètre, une étape limitante de diffusion des ions hydroxydes dans la couche externe semble également décrire de manière satisfaisante nos résultats expérimentaux. Finalement, le régime cinétique n'est pas fondamentalement modifié quand la pression passe d'une dizaine de millibars à 100 bars. Le modèle proposé sur le plan mécaniste rend par ailleurs compte de l'influence de la ségrégation sur la vitesse d'oxydation. Pour améliorer la description de la vitesse, il serait intéressant de proposer un modèle géométrique plus abouti susceptible de prendre en compte l'évolution microstructurale liée à la concentration de niobium et à la ségrégation de cet élément.

#### Bilan pour les alliages Zr-x%Nb

La vitesse d'oxydation et la quantité de niobium ségrégré dépendent toutes deux de la pression de vapeur d'eau suivant une loi homographique. Nous proposons un modèle couplant ségrégation et oxydation. Une étape limitante de diffusion des ions hydroxydes  $OH^-$  adsorbés sur les cations dans la couche externe de  $ZrO_2$  permet de reproduire les dépendances



en pression de vapeur d'eau à la fois de la vitesse et de la quantité ségréguée et l'influence de la teneur en niobium en solution solide sur sa concentration surfacique.

#### V.4. Bilan

Dans le cas du zirconium pur, la vitesse d'oxydation à des pressions comprises entre 2 bars et 10 bars de vapeur d'eau est potentiellement contrôlée par la réaction d'interface entre la vapeur d'eau adsorbée et les lacunes formées à l'interface métal/oxyde. En revanche, à très haute pression (100 bars), la vitesse d'oxydation catastrophique semble non seulement résulter de ce changement de processus limitant mais également de l'influence de la vapeur d'eau sur la croissance des grains de zircone. Cet effet néfaste de cette variable intensive se traduit par la modification sensible des dimensions des zones réactionnelles et par conséquent par un changement significatif de la fonction d'espace, suite à la dégradation de la couche d'oxyde et à l'augmentation des porosités dans cette couche.

La vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 est insensible au changement de pression de vapeur d'eau. De même qu'à basse pression, elle est contrôlée par la diffusion des lacunes anioniques dans la couche d'oxyde. Les précipités jouent un rôle fondamental sur le maintien de l'intégrité de la couche d'oxyde, grâce probablement à la dissolution du fer dans la zircone à la périphérie des précipités qui s'accompagne vraisemblablement d'une stabilisation de la zircone quadratique. Le modèle de diffusion gênée à couche restreinte permet de représenter de manière satisfaisante les courbes de vitesse obtenues sur un très large domaine de pression.

Dans le cas du Zr-1%Nb, un effet sensible de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation est observé, un enrichissement en niobium à l'interface externe, ainsi qu'un effet de la concentration en niobium sur la vitesse d'oxydation ont été constatés expérimentalement. Une tentative d'explication de cet effet a été avancée en considérant un mécanisme prenant en compte à la fois la ségrégation et l'oxydation. Ce mécanisme repose sur le principe de la différence de stabilité thermodynamique entre les ions hydroxydes adsorbés sur des cations zirconium et ceux sur des cations niobium en position normale dans le réseau. Il permet, en tout état de cause, de rendre compte de la ségrégation du niobium à l'interface externe mais également des variations de la vitesse avec la pression partielle de vapeur d'eau. Cependant, l'effet de la concentration en niobium en l'état n'est expliqué que partiellement en raison des différences microstructurales, en terme de densité de précipités hexagonaux et de  $\beta$ -Nb. Il importe, par la suite, de distinguer, clairement, l'influence intrinsèque de la ségrégation sur la vitesse de celle résultant des différences de fractions volumiques de précipités.

# Conclusion

## Conclusion

Un des facteurs limitant la durée de vie du combustible dans les réacteurs nucléaires type REP est la résistance à la corrosion des gaines en alliage de zirconium. Les enjeux énergétiques actuels ont conduit les industriels à optimiser la composition des alliages existants et à l'élaboration de nouveaux alliages plus performants.

L'objectif principal de cette étude était de progresser dans la compréhension des mécanismes d'oxydation du Zircaloy-4 et du Zr-1%Nb à haute pression de vapeur d'eau. Pour ce faire, plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre, le suivi cinétique a été effectué par thermogravimétrie haute température haute pression et oxydation en autoclave, la caractérisation chimique des oxydes formés a été réalisée par photoélectrochimie, XPS, SIMS, et la caractérisation microstructurale par MET-HR, MEB, MEB-FEG, et DRX.

Notre démarche cinétique a consisté, dans un premier temps à vérifier expérimentalement les hypothèses cinétiques telles que la pseudo-stationnarité du système réactionnel, et l'étape limitante avec le test du  $\Phi E$  et, dans un deuxième temps, à quantifier la dépendance de la vitesse avec la pression partielle de vapeur d'eau et la concentration en éléments d'addition, afin, d'une part, de mettre en évidence les différences de réactivité entre les alliages suivant le domaine de pression étudié et, d'autre part, de disposer d'une base de données expérimentales suffisante pour déterminer le mécanisme et l'étape limitante la plus probable.

Un bilan des conclusions obtenues en terme de cinétique et de caractérisations pour le zirconium pur, le Zircaloy-4 et le Zr-1%Nb est tout d'abord présenté dans le Tableau C.1.

	Zr pur	Zircaloy-4	Zr-1%Nb
Dépendance de la vitesse avec la pression partielle de vapeur d'eau	Croissance forte de la vitesse avec la pression de vapeur d'eau	Pas d'influence sur la vitesse d'oxydation	Croissance de la vitesse avec la pression de vapeur d'eau
Influence des éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les précipités intermétalliques <math>Zr(Fe,Cr)_2</math> assurent l'intégrité de la couche d'oxyde à haute pression ;</li> <li>- Pendant leur oxydation, le fer est dissout dans la zirconite environnante et stabilise ainsi la zirconite quadratique ;</li> <li>- Aucun enrichissement en étain n'est observé.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La vitesse d'oxydation croît avec la concentration en Nb ;</li> <li>- Les précipités <math>\beta</math>-Nb ont une oxydation retardée et progressive par rapport au métal ;</li> <li>- Le niobium ségrège à l'interface externe sous la forme de <math>Nb_2O_5</math>, probablement sous forme de nodules.</li> </ul>
Etape limitante compatible avec les résultats cinétiques	Réaction d'interface intermédiaire	Diffusion des lacunes d'oxygène	Diffusion des ions hydroxydes $OH^-$ dans la couche externe poreuse

Tableau C.1. : Principaux résultats de notre étude.

### *Différence de réactivité entre la basse et la haute pression*

A basse pression, avant la transition cinétique, le zirconium pur et le Zircaloy-4 ont une vitesse d'oxydation analogue [Tup-02]. A haute pression de vapeur d'eau, celle du Zircaloy-4 est du même ordre de grandeur que celle à basse pression. En revanche, celle du zirconium pur augmente considérablement avec la pression de vapeur d'eau.

Il a déjà été démontré qu'à basse pression de vapeur d'eau, la vitesse d'oxydation en pré-transition du Zircaloy-4 était contrôlée par la diffusion des lacunes dans la couche [Tup-02]. Notre étude confirme et prolonge cette conclusion à haute pression de vapeur d'eau. Il subsiste néanmoins une interrogation concernant le mécanisme de diffusion de l'oxygène, volume ou joints de grains.

Contrairement à la couche formée sur Zircaloy-4, adhérente et constituée d'un mélange de zirconite quadratique et monoclinique, celle obtenue à haute pression de vapeur d'eau sur le zirconium pur est uniquement composée de zirconite monoclinique, très friable et partiellement desquamée. Par conséquent, l'augmentation de pression se traduit par une forte dégradation de la couche, une modification des dimensions des zones réactionnelles impliquant un changement de mécanisme.

Concernant l'étape limitante et plus particulièrement l'évolution de la réactivité surfacique de croissance, la diffusion de l'oxygène dans la couche formée sur zirconium pur à 100 bars de vapeur d'eau ne semble pas être un processus limitant, d'après les profils SIMS. De plus, la loi cinétique obtenue sur zirconium pur à une pression comprise entre 2 et 10 bars est relativement linéaire, avec un effet de la pression partielle de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation. A cette pression intermédiaire, une étape limitante de réaction d'interface entre la couche poreuse externe et le film dense localisée près de l'interface métal/oxyde est compatible avec les résultats précédents. Cependant, l'expression de la réactivité surfacique de croissance déduite de l'étape limitante précédente ne peut expliquer à elle seule l'évolution de la vitesse avec la pression.

En conclusion, l'évolution du régime cinétique entre la basse et la haute pression résulte vraisemblablement, non seulement d'une modification des zones réactionnelles, de leurs dimensions et donc des fonctions d'espace des étapes intervenant au cours du mécanisme, mais également d'un changement d'étape limitante, d'une diffusion à une réaction d'interface. M. Soustelle a appelé cette évolution du régime cinétique un changement de loi de troisième espèce [Sou-06].

#### *Interprétation des différences comportementales entre le zirconium pur et le Zircaloy-4*

La différence entre ces deux matériaux, zirconium pur et Zircaloy-4, réside dans leur composition chimique. Le Zircaloy-4 présente, en effet, de l'étain en solution solide et des précipités intermétalliques  $Zr(Fe,Cr)_2$ . Comme l'alliage binaire Zr-1,15%Sn a, d'une manière générale, un comportement similaire au zirconium pur (corrosion catastrophique à haute pression), les précipités sont par conséquent le facteur prépondérant sur la résistance à la corrosion. De notre point de vue, la dégradation de la zircone formée sur zirconium pur serait due à une forte vitesse de croissance des gains « catalysée » par la vapeur d'eau, se traduisant par une décohésion des plus grosses cristallites ou des agglomérats de grains les uns par rapport aux autres et in fine par la perte de l'intégrité physique de la couche. Enfin, un processus de stabilisation de la zircone quadratique par dissolution des cations  $Fe^{3+}$  provenant de l'oxydation des précipités a été proposé pour expliquer les différences comportementales entre le zirconium pur et le Zircaloy-4 à haute pression.

#### *Bilan sur le comportement cinétique des alliages Zr-x%Nb*

Pour l'alliage Zr-1%Nb, la vitesse d'oxydation dépend de la pression partielle de vapeur d'eau. De plus, comme le test d'affinité est vérifié, la fonction d'espace est indépendante de ce paramètre. D'autre part, la vitesse d'oxydation croît avec la teneur en niobium dans l'alliage. Par ailleurs, le niobium ségrège à la surface des échantillons oxydés sous forme de  $Nb_2O_5$ , dès les premiers instants d'oxydation. Cet enrichissement croît avec la pression d'oxydation et est d'autant plus marqué que la concentration en niobium dans l'alliage augmente. En considérant un mécanisme réactionnel faisant intervenir deux couches, une couche externe relativement poreuse et un film interne dense, ces résultats ont été interprétés par une étape limitante de diffusion des ions hydroxydes dans la couche externe. Cette proposition est cohérente avec le gradient linéaire de l'oxygène dans la couche externe obtenu sur les profils SIMS. L'originalité de cette modélisation est de décrire à la fois le processus d'enrichissement en niobium et l'oxydation du Zr-1%Nb. Le modèle

proposé est à la fois capable de représenter l'évolution de la vitesse en fonction de la pression et la dépendance de la ségrégation avec ce paramètre et avec la concentration en niobium en solution solide dans l'alliage. Enfin, l'expression de vitesse déduite du modèle permet de décrire, certes qualitativement, la croissance de la vitesse avec la concentration en niobium dans l'alliage.

### *Perspectives*

Cette étude nous a permis d'améliorer la compréhension des mécanismes d'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau. Cependant, plusieurs questions sont restées sans réponse ou sortaient du cadre de cette thèse.

Des essais et des analyses SIMS complémentaires semblent nécessaires pour confirmer et valider définitivement les conclusions obtenues lors de cette étude. De plus, ils pourraient permettre, notamment par l'utilisation couplée de  $^{18}\text{O}$  et D, de préciser les liens entre mécanismes de corrosion et d'hydruration

Concernant les alliages Zr-x%Nb, il serait intéressant d'analyser, de manière plus approfondie, la structure des couches d'oxyde sous la surface, typiquement dans les 200 nanomètres près de l'interface externe et de comparer la densité de défauts microstructuraux et la distribution du niobium entre ces alliages. D'autre part, il serait également pertinent d'étudier, à épaisseur d'oxyde fixée, l'influence de la ségrégation sur la vitesse d'oxydation. Typiquement, il faudrait réaliser des pré-oxydations d'échantillons jusqu'à 1-1,5  $\mu\text{m}$ , à basse pression (100 mbars) et à haute pression (10 bars), puis réoxyder dans ces derniers dans le domaine de pression opposé.

*Références  
bibliographiques*

[A]

[Abr-82]

J. P. Abriata, J. C. Bolcich «**The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) System** », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 3, n°1, (1982), pp. 34-44.

[Abr-83]

J. P. Abriata, J. C. Bolcich, D. Arias «**The Sn-Zr (Tin-Zirconium) system** », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 4, n°2, (1983), pp. 147-154.

[Abr-86]

J.P. Abriata, J. Garcés, R. Versaci «**The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system** », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol.7, n°2, (1986), pp. 116-121.

[Ace-07]

D.R. Acevedo «**Evolution de l'état de précipitation au cours de l'austénitisation d'aciers microalliés au vanadium et au niobium** », thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.

[Ada-66]

Y. Adda, J. Philibert, F. Perrin « **Diffusion dans les solides** », Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, (1966).

[Ana-96]

H. Anada, K. Takeda «**Microstructure of oxides on Zircaloy-4, and 1.0Nb Zircaloy-4, and Zircaloy-2 formed in 10.3-MPa steam at 673K** », *Zirconium In the Nuclear Industry, 11<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1295, E.R.Bradley and G.P. Sabol, Eds., ASTM International, 1996, pp. 35-54.*

[Ana-02]

H. Anada, K. Takeda, S. Nasu, Y. Kobayachi, T. Nakamichi «**Chemical state analysis of Sn and Fe in ZrO<sub>2</sub> by mössbauer spectroscopy** », *Zirconium In the Nuclear Industry, 13<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1423, G.D. Moan and P. Rudling, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002, pp.154-168.*

[Ang-06]

C. Anghel « **Modified oxygen and hydrogen transport in Zr-based oxides** », *Doctoral thesis, Division of corrosion, Royal Institute of Technology, Sweden, 2006.*

[Arm-77]

M. Armand, D. Charquet, R. Syre, R. Tricot «**Le zirconium et ses applications à l'industrie nucléaire** », *Revue de Métallurgie*, Vol. 74, n°8-9, août-septembre 1977, pp.471-482.



[B]

[Baek-02]

J. H. Baek, Y. H. Jeong « **Depletion of Fe and Cr within precipitates during Zircaloy-4 oxidation** », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 304, 2002, pp. 107-116.

[Bar-95]

P. Barberis « **Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests** », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 226, 1995, pp. 34-43.

[Bar-02]

P. Barberis, E. Ahlberg, N. Simic, D. Charquet, C. Lemaignan, G. Wikmark, M. Dahlbäck, P. Tägström, B. Lethinen « **Role of the second phase particles in zirconium binary alloys** », *Zirconium in the nuclear industry, 13<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1423*, G.D. Moan and P. Rudling, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002, pp. 33-58.

[Bar-04]

P. Barberis, D. Charquet, V. Rebeyrolle « **Ternary Zr-Nb-Fe(O) phase diagram at 853K and corrosion behaviour in domain Nb<0.8%** », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 326, 2004, pp. 163-174.

[Bas-87]

S.N. Basu, J.W. Halloran « **Tracer isotope distribution in growing oxide scale** », *Oxidation of Metals*, Vol. 36, 1987, pp. 317-337.

[Bei-94]

H.J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann, H.J. Sell « **Examination of the corrosion mechanism of zirconium alloys** », *Zirconium In the Nuclear Industry, 10<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1245*, A.M.Garde and E.R.Bradley, Eds. ASTM International, Philadelphia, PA, 1994, pp. 615-643.

[Bla-96]

M. Blat, D. Noel « **Detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zirconium alloys** », *Zirconium In the Nuclear Industry, 11<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1295*, E.R.Bradley and G.P. Sabol, Eds., ASTM International, 1996, pp. 319-337.

[Bos-99]

P. Bossis « **Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces** », thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.

[Bos-02]

P. Bossis, J. Thomazet, F. Lefèbvre «**Study of the mechanisms controlling the oxide growth under irradiation: characterization of irradiated Zircaloy-4 and Zr-1Nb-O oxide scales**», *Zirconium in the nuclear industry, 13<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1423*, G.D. Moan and P. Rudling, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002, pp.190-221.

[Boz-04]

P. B. Bozzano, C. Ramos, F. Saporiti, P. A. Vázquez, R.A.Versaci , C.Saragovi «**Oxidation of the hexagonal Zr(Cr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>)<sub>2</sub> Laves phase** », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 328, 2004, pp. 225-231.

[Bra-70]

D. H. Bradhurst, P. M. Heuer «**The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of Zircaloy-2**», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 37, 1970, pp. 35-47.

[Bra-94]

I. L. Bramwell, J. H. Timothy, D. Worswick, P. D. Parsons «**An experimental investigation into the oxidation of Zircaloy-4 at elevated pressures in the 750 to 1000°C temperature range**», *Zirconium In the Nuclear Industry, 10<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1245*, A.M.Garde and E.R.Bradley, Eds., ASTM International, Philadelphia, PA, 1994, pp. 450-465.

[C]

[Cha-85]

D. Charquet «**Traitement thermique du zirconium et hafnium** », *Techniques de l'ingénieur*, M1345, octobre 1985.

[Che-03]

S. Chevalier, J. Favergeon, F. Desserey, S. Weber, O. Heintz, G. Borchardt, J.P. Larpin «**Use of isotope to study the transport mechanism during high temperature oxide scale growth** », *Materials at High Temperature*, Vol. 20, 2003, pp. 253-259.

[Cho-95]

K. N. Choo, S. I. Pyun, Y.S. Kim «**Oxidation and hydrogen uptake of Zr based Nb alloys at 400°C under 10 MPa H<sub>2</sub>O steam atmosphere** », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 226, 1995, pp. 9-14.

[Cou-77]

M. Cournil, G. Thomas , «**Diffusion dans un réseau cristallin imparfait** », *Journal de chimie physique*, Vol. 74, 1977, pp. 545-551.

[Cox-61]

B. Cox «**Recent developments in zirconium alloys corrosion technology**», *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 4, 1961, pp. 255-261.

[Cox-63]

B. Cox «**Some effects of pressure on the oxidation of Zircaloy-2 in steam and oxygen**», *Journal of Less Common Metals*, Vol. 5, 1963, pp. 325-336.

[Cox-65]

B. Cox, C. Roy «**Transport of Oxygen in Oxide Films on Zirconium determined by the nuclear reaction  $^{17}\text{O}(\alpha, n)^{16}\text{O}$** ». Canadian Report, AECL-2350, 1965.

[Cox-68 a]

B. Cox «**Low temperature ( $T < 300^\circ\text{C}$ ) oxidation of Zircaloy-2 in water**», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 25, 1968, pp. 310-321.

[Cox-68 b]

B. Cox, J. P. Pemsler «**Diffusion of oxygen in growing zirconia films** » *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 28, 1968, pp. 73-78.

[Cox-69]

B. Cox «**Rate controlling processes during the pre-transition oxidation of zirconium alloys** », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 31, 1969, pp. 48-66

[Cox-73]

B. Cox, A. Donner «**The morphology of thick oxide films on Zircaloy-2** », *Journal of Nuclear materials*, Vol. 47, 1973, pp. 72-78.

[Cox-94]

B. Cox, Y. Yamagushi «**The development of porosity in thick zirconia films** », *Journal of Nuclear materials*, Vol. 210, 1994, pp. 303-317.

[Cox-97]

B. Cox, H.I. Sheikh «**Redistribution of alloying elements during Zircaloy-2 oxidation**», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 249, 1997, pp. 17-32.

[Cox-05]

B. Cox «**Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys** », *Journal of Nuclear materials*, Vol. 336, 2005, pp. 331-368.

[D]

[Daw-64]

J.K. Dawson, R.C. Asher, B. Watkins, J. Boulton, N. Wanklyn « **The properties of zirconium alloys for use in water-cooled reactors** », *proceeding of the third international conference of peaceful uses of atomic energy, Geneva, Vol. 9, united nations, New York, 1964, pp.461.*

[Daw-68]

J.K. Dawson, G. Long, W.E. Seddon, J.F. White «**The kinetics and mechanisms of the oxidation of Zircaloy-2 at 350°C-500°C**», *Journal of Nuclear Materials, Vol. 5 (1963), pp. 325-336.*

[Deb-62]

J. Debuigne, P. Lehr «**The determination of oxygen diffusion coefficient in the Zirconium-Oxygen system** », *IAEA proceedings , Vienna, 1962.*

[Dha-06]

S. R.Dhague, V. Samuel, R. Pasricha, V. Ravi «**Studies on SnO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> solid solution**», *Ceramics International, Vol. 32, 2006, pp. 939-941.*

[Dol-83]

C.C. Dollins, M. Jurish « **A model for the oxidation of zirconium based alloys**», *Journal of Nuclear Materials, Vol. 113, 1983, pp.19-24.*

[Diq-96]

F. Diquarto, S. Piazza, C.Suseri, M. Yang, S.M. Cai «**Photoelectrochemical characterization of thin anodic oxide films on zirconium metals**», *Electrochimica Acta, Vol. 41, 1996, pp. 2511-2522.*

[E]

[Elm-94]

M. B. Elmoselhi, B. D. Warr, S. McIntyre «**A study of the hydrogen up take mechanism in Zirconium alloys**», *Zirconium In the Nuclear Industry, 10<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1245, E.R. Bradley and A.M. Garde, Eds, American Society of Testing Materials, West Conshohocken, PA, 1994, pp. 62-78.*

[Elo-93]

G. A. Eloff, C. J. Greyling, P. E. Viljoen «**The role of space charge in the oxidation of Zircaloy-4 between 350°C and 450°C in air**», *Journal of Nuclear Materials, Vol. 199, 1993, pp. 285-288.*

[Eva-67]

U. R. Evans «*The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications*», Eds. Arnolds., 1967.

[Eva-78]

H. E. Evans, D. J. Norfolk, T. Swan «*Perturbation of parabolic kinetics resulting from the accumulation of the stress in protective oxide layers*», Journal of Electrochemical Society, Vol. 125, 1978, pp. 1180-1184.

[F]

[Fra-02]

H. Frank «*Transport properties of zirconium alloy oxide films*», Journal of Nuclear Materials, Vol. 306, 1968, pp. 85-98.

[Fav-93]

P. N. Favennec «*L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique*», Masson, Paris, 1993.

[Fro-76]

A. T. Jr. Fromhold «*Theory of metal oxidation*», Vol. 2, Space charge North-Holland, New-York, 1993.

[G]

[Gar-94]

E. A. Gracia «*Diffusion model for the oxidation of zirconium at 573 and 623K*» Journal of Nuclear Materials, Vol. 210, 1994, pp. 78-83.

[Gar-99]

E. A. Garcia, G. Béranger «*Diffusion model for the oxidation of Zircaloy-4 at 400°C in steam. The influence of metallurgical structure (precipitates and grain size)*» Journal of Nuclear Materials, Vol. 273, 1999, pp. 221-227.

[Gär-59]

W. W. Gartner «*Depletion-layer photoeffects in semiconductors*», Physical Review, Vol. 116, 1959, pp.84-87.

[Gas-91]

Th. Gast, W. Pahlke «*Magnetic coupling for a microbalance*», Journal of Thermal Analysis, Vol. 37, 1991, pp.1933-1941.

[Gas-96]

Th. Gast, E. Robens «**Modern vacuumbalances**», *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 47, 1996, pp. 605-617.

[God-90]

J. Godlewski «**Oxydation d'alliages de zirconium en vapeur d'eau : influence de la zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l'oxyde** », thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, 1990.

[God-91]

J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier, H. Weidinger «**Raman spectroscopy study of the tetragonal-to-monoclinic transition in zirconium oxide scales and determination of overall oxygen diffusion by nuclear microanalysis of the O<sup>18</sup>** », *Zirconium In the Nuclear Industry*, 9<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1132, C.M. Eucken and A.M. Garde, Eds, American Society of Testing Materials, Philadelphia, 1991, pp. 416-436.

[Gra-99]

A. Grandjean, Y. Serruys «**Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature** » *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 273, 1999, pp. 111-115.

[Gra-98]

M. Grange «**Fragilisation du Zircaloy-4 par l'hydrogène : comportement, mécanismes d'endommagement, interaction avec la couche d'oxyde, simulation numérique** », thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 1998.

[Gar-72]

R. C. Garvie, P. S. Nicholson «**Phase analysis in zirconia systems** », *Journal of American Ceramics Society*, Vol. 55, 1972, pp.303-310.

[Gui-64]

A. Guinier «**Théorie et technique de la radiocristallographie**», DUNOD, Paris, 1964.

[H]

[Har-57]

E. W. Hart «**On the role of dislocations in bulk diffusion** », *Acta metallurgica*, (letters to editor), Vol. 5, 1957, pp.597.

[Har-91]

M. Harada, M. Kimpara, K.A Be «**Effect of alloying elements on uniform corrosion resistance of zirconium-based alloys in 360°C water and 400°C steam** », *Zirconium In the Nuclear Industry*, 12<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1132EB, C.M. Eucken and A.M. Garde, Eds, American Society of Testing Materials, West Conshohocken, PA, 1999, pp.368-391.

[Hau-65]

K. Hauffe « *Oxidation of metals* », Eds. Plenum press, 1965.

[Hen-00]

S. Henry, J. Mougin, Y. Wouters, J.-P. Petit, A. Galerie « *Characterisation of chromia scales grown on pure chromium in different oxidising atmospheres* », Materials at High Temperature, Vol. 17, 2000, pp. 231-235.

[Hou-66]

O.A. Hougen, K.M. Watson, R.A. Ragatz « *Chemical process principles* », Thermodynamics, Vol. 2, 1966.

[I]

[IAEA-98]

International Atomic Energy Agency « *Waterside Corrosion of Zirconium in Nuclear Power Plants* », IAEA-TECDOC-996, IAEA, Vienna, 1998.

[Iso-96]

T. Isobe, Y. Matsuo, Y. Mae « *Anodic protection provided by precipitates in aqueous conditions* », Zirconium In the Nuclear Industry, 11<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1132n E.R. Bradley and G.P. Sabol, Eds, American Society of Testing Materials, West Conshohocken, PA 1996, pp. 203-217.

[J]

[Jan-97]

S. Jana, P. K. Biswas « *Characterization of oxygen deficiency and trivalent zirconium in sol-gel derived zirconia films* », Materials Letters, Vol. 30, 1997, pp. 53-58

[Jeo-03a]

Y. H. Jeong, H. G. Kim, D. J. Kim, B. K. Choi, J. H. Kim « *Effect of  $\beta$  phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr-xNb alloys* » Journal of Nuclear Materials, Vol. 317, 2003, pp. 1-12

[Jeo-03b]

Y. H. Jeong, H. G. Kim, D. J. Kim, B. K. Choi, J. H. Kim « *Influence of Nb concentration in the  $\alpha$ -matrix on the corrosion behavior of Zr-xNb binary alloys* » Journal of Nuclear Materials, Vol. 323, 2003, pp. 72-80.

[Jeo-04]

Y. H. Jeong, H. G. Kim, D. J. Kim, B. K. Choi, J. H. Kim « *Effect of isothermal annealing on the corrosion behavior of Zr-xNb alloys* », Journal of Nuclear Materials, Vol. 326, 2003, pp. 125-131.

[K]

[Kea-67]

J. J. Kearns « *Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, zircaloy-2 and zircaloy-4* », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 22, 1967, pp. 292-303.

[Kha-86]

N. Khalil, A. Boxen, J. S. Leash « *The anodic oxidation of valve metals—II. The influence of the anodizing conditions on the transport processes during the anodic oxidation of zirconium* », *Electrochimica Acta*, Vol. 33, 1988, pp. 1721-1727.

[Kim-05]

B. Y. Kim, C. J. Park, H. S. Kwon « *Effect of niobium on the electronic properties of passive films on zirconium alloys* », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 576, 2005, pp. 269-276.

[Kim-07]

H. G. Kim, S. Y. Park, M. H. Lee, Y. H. Jeong, S. D. Kim « *Corrosion and microstructural characteristics of Zr–Nb alloys with different Nb contents* », *Journal of Nuclear Materials*, *In press*.

[Kna-91]

O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann « *Thermochemical properties of inorganic substances* » *Second edition 1991*.

[Kof-66]

P. Kofstad « *High temperature oxidation of metals* », *Wiley Edition, London-New-york, 1966*.

[Kof-88]

P. Kofstad « *High temperature corrosion* », *Elsevier Science Publishing, London-New-york, (1988)*.

[Kom-62]

K.L. Komarek, M. Silver « *Thermodynamic properties of zirconium-oxygen, titanium-oxygen and hafnium-oxygen alloys* », *Thermodynamics of Nuclear Materials, Proc.Int.Conf, IAEA, Vienna, (1962), pp. 749-774*.

[Kor-59]

I. Korobkov, *Transactions of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Papers by Soviet Scientists [in Russian], Atomizdat (1959), p. 474*.



[Kwo-89]

C. Kwok, C.R. Aita « *Near-band gap optical behavior of sputter deposited  $\alpha$ - and  $\alpha+\beta$ -ZrO<sub>2</sub> films* », *Journal of Applied Physics*, Vol. 66 (1989), pp.2756-2758.

[L]

[Lau-94]

T. Laursen, G. R. Palmer, J. E. Haysom, J. Nolan and R. L. Tapping « *Hydrogen ingress into oxidized Zr-2.5Nb* », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 201, 1994, pp. 52-61

[Lee-01]

S. J. Lee, E. Choo, S. Ahn, H. S. Kwon « *Photoelectrochemical analysis of the passive film on Zircaloy-4* », *Electrochimica Acta*, Vol. 46, 2001, pp. 2605-2611.

[Lel-98]

G. Lelièvre « *Etude du rôle des précipités intermétalliques dans l'absorption de l'hydrogène lors de la corrosion aqueuse des alliages de zirconium* », thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 1998

[Lev-75]

E. M. Levin, H. F. McMurdie « *Phase Diagrams for Ceramists* », *American Ceramic Society, INC.*, Vol. 3, 1975, pp. 76-77.

[Li-94]

P. Li, I.W. Chen, James E. Penner-Hahn « *Effect of dopants on zirconia stabilization—an X-ray absorption study: I, trivalent dopants* », *Journal of American Ceramics Society*, Vol. 77, 1994, pp. 118.

[Lut-55]

B. Lutstman, F. Kerse « *The metallurgy of zirconium* », McGraw-Hill, 1955.

[M]

[Mad-69]

A. Madeyski, D. J. Poulton, W. W. Smeltzer « *Parabolic oxidation kinetics of alpha-zirconium* », *Acta Metallurgica*, Vol. 17, 1969, pp. 579-584.

[Mar-92]

J. P. Mardon, Compagnie européenne du Zirconium, Manuel des matériaux Chap: 1, Zircaloy-4 Tube de gainage, 1992.

[Met-92]

A. Métivier «*Etude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale des poudres de zirconium pures et dopées* », thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992

[Miy-99]

M. Miyake, M. Uno, S. Yamanaka «*On the zirconium–oxygen–hydrogen ternary system*», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 270, 1999, pp. 233-241.

[Mor-80]

S. R. Morrison «*Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*» Plenum press, New York, 1980.

[Mot-92]

A. T. Motta, C. Lemaignan «*A ballistic mixing model for the amorphization of precipitates in Zircaloy under neutron irradiation*», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 195, 1992, pp. 277-285

[Mot-07]

A. T. Motta, A. Yilmazbayhan, M. J. G. Da Silva, R. J. Comstock, G. S. Was, Jeremy T. Busby, E. Gartner, Q. Peng, Y. H. Jeong, J. Y. Park «*Zirconium alloys for supercritical water reactor applications: challenges and possibilities*», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 371, 2007, pp. 61-75

[N]

[Nor-80]

D. O. Northwood, X. Y. Meng «*Intermetallic precipitates in Zircaloy-4*», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 132, 1985, pp. 80-87.

[Now-91]

J. Nowotny «*Interface segregation and related processes in materials* », Edité par Hardcover, 1991.

[O]

[Ok-98]

Y. K. Ok, Y. S. Kim «*Pressure effect on Zircaloy-4 steamside corrosion and hydrogen pick-up* », *Journal of the Korean Nuclear Society*, Vol. 30, n°5, 1998, pp. 396-402

[P]

[Par-69]

B. G. Parfenov, V. V. Gerasimov, G. I. Venediktova «*Corrosion of zirconium and zirconium alloys* », Edité par G.D.Mayer, 1969.

[Par-98]

M. Parise, O. Sicardy, G. Cailletaud «**Modelling of the metal-oxide system during Zr alloy oxidation**», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 256, 1998, pp. 35-46

[Pat-94]

E. M. Patrito, V. A. Macagno «**Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of anodic zirconium oxide films : Part II. AC impedance investigation**», *Journal of electroanalytical chemistry*, Vol. 375, 1994, pp. 203-211.

[Paw-79]

R. E. Pawel, J. V. Cathcart, R. A. McKee «**The kinetics of oxidation of Zircaloy-4 in steam at high temperatures**», *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 126, 1979, pp.1105-1111.

[Pêc-93]

D. Pêcheur «**Evolution des précipités à base de zirconium lors de l'oxydation et de l'irradiation d'alliages de Zr (impact sur la cinétique d'oxydation d'alliages de Zr** », thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1993.

[Pêc-94]

D. Pêcheur, F. Lefebvre, A. T. Motta, C. Lemaignan, D. Charquet «**Oxidation of intermetallic precipitates in Zircaloy-4: Impact of irradiation**», *Zirconium In the Nuclear Industry*, 10<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1132n E.R. Bradley and A.M. Garde, American Society of Testing Materials, West Conshohocken, PA, 1994, pp. 687-708.

[Pêc-00]

D. Pêcheur «**Oxidation of  $\beta$ -Nb and Zr(Fe, V)<sub>2</sub> precipitates in oxide films formed on advanced Zr-based alloys**», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 278, 2000, pp. 195-201

[Pêc-02]

D. Pêcheur, V. P. Filippov, A. B. Bateev, J. J. Ivanov «**Mössbauer investigations of the chemical states of tin and iron atoms in zirconium alloy oxide film** », *Zirconium In the Nuclear Industry*, 13<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1423, G.D. Moan and P. Rudling, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002, pp.135-153

[Pét-98]

N. Pétigny-Putigny «**Comparaison de l'oxydation de deux alliages à base de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ: texture, phase, contrainte**», thèse de l'Université de Bourgogne, 1998.

[Pét-00]

N. Pétigny, P. Barberis, C. Lemaignan, C. Valot, M. Lallemand «**In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy- 4 and Zr-1NbO**», *Journal of Nuclear Materials*, Vol.280 (2000), pp. 318-330

[Phi-85]

J. Philibert « *Diffusion et transport de matière dans les solides* », Edition de physique, (1985).

[Pil-23]

N. B. Pilling, R. E. Bedworth « *The oxidation of metals at high temperatures* », *Journal of the Institute of Metals*, Vol. 29, 1923, pp. 529-591.

[Plo-68]

R. A. Ploc « *Transmission electron microscopy of thin (<2000 Å) thermally formed ZrO<sub>2</sub> films* », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 28, 1968, pp. 48-60.

[Por-60]

H. A. Porte, J. G. Schnizlein, R. C. Vogel, D. F. Fisher « *Oxidation of zirconium and zirconium alloys* », *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 107, 1960, pp. 506-515.

[R]

[Ram-83]

N. Ramasubramanian « *Out-reactor nodular corrosion behaviour of Zircalloys* », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 119, 1983, pp. 208-218.

[Ram-02]

N. Ramasubramanian, P. Billot, S. Yagnik « *Hydrogen pickup during the corrosion of zirconium alloys : a critical evaluation of the solid state and porous oxide electrochemistry* », *Zirconium In the Nuclear Industry, 13<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1423, G.D. Moan, P. Rudling, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002, pp. 222-244.*

[Rod-02]

C. Rodriguez, D. A. Barbiric, M. E. Pepe, J. A. Kovacs, J. A. Alonso, R. Hojvat de Tendler « *Metastable phase stability in the ternary Zr-Fe-Cr system* », *Intermetallics*, Vol. 10, 2002, pp. 205-216.

[Roy-70]

C. Roy, G. David, « *X-ray diffraction analyses of zirconia films on zirconium and Zircaloy-2* », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 37, 1970, pp. 71-81.

[Roy-03]

J. C. Roy, C. R. Saha, P. Pramanik « *Chemical synthesis of nanocrystalline tin-doped cubic ZrO<sub>2</sub> powders* », *Materials Letters*, Vol. 57, 2003, pp. 2140-2144

[Rud-99]

P. Rudling, G. Wikmark « *A unified model of Zircaloy BWR corrosion and hydriding mechanisms* », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 265, 1999, pp. 44-59.

[S]

[San-06]

J. Sanchez-Gonzalez, A. Diaz-Parralejo, A.L. Ortiz, F. Guiberteau « **Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method** », *Journal of Applied Surface Science*, Vol. 252, 2006, pp.6013-6017.

[Sab-75]

G.P. Sabol, S.B. Daalgard « **The origin of the cubic rate law in zirconium alloy oxidation** », *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 122, 1975, pp. 316-317.

[Sab-99]

A.C.S. Sabioni « **Artigo revisão : Métodos experimentais para o estudo da autodifusão do oxigênio em óxidos metálicos** », *Cerâmica*, Vol.45, São Paulo, 1999.

[Sab-03]

A. C. S. Sabioni, M. J. F. Ramos, W. B. Ferraz « **Oxygen diffusion in pure and doped zirconia** », *Materials Research*, Vol.6, n°2, São Paulo, 2003.

[Sar-00]

P. Sarrazin, A. Galerie, J. Foulter « **Les mécanismes de corrosion sèche une approche cinétique** », *EDP sciences*, 2000.

[Saw-99]

J. A. Sawicki « **Mössbauer spectroscopy of tin in unirradiated and neutron irradiated Zircaloy** », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 264, 1999, pp. 169-179.

[Sco-75]

J. H. Scofield « **Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV** », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol.8, 1976, pp.129-137.

[Sch-97]

M. Schütze « **Protective Oxide Scales and Their Breakdown** », Wiley, Chichester, 1997.

[Shi-70]

P. J. Shivington, B. Cox « **A study of charge transport processes during the oxidation of zirconium alloys** », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 35, (1970), pp. 211-222.

[Sme-61]

W. Smeltzer, R. R. Haering and J. S. Kirkaldy « **Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen** », *Acta metallurgica*, Vol. 9, 1999, pp. 880-885.

[Sou-97]

M. Soustelle, M. Pijolat «**Experimental methods useful in the kinetics modelling of heterogeneous reactions**», *Solid State Ionics*, Vol. 95, 1997, pp. 33-40.

[Sou-06]

M. Soustelle « **Cinétique hétérogène: V1, V2, V3** », Lavoisier, 2006.

[Sri-90]

R. Srinivasen, R. Rice, H. B. Davis «**Critical size and phase transformation in zirconia: Transmission electron microscopy and X-ray diffraction studies**», *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 73, 1990, pp. 3528-3530.

[Sud-02]

H. R. Sudarminto, S. Sakamoto, Y. Tsochiuchi, M. Sigisaki «**Segregation of tin in oxide layer of Zircaloy type alloy**», *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.39, n°2, 2002, pp.1500-155.

[T]

[Tak-00]

K. Takeda, H. Anada «**Mechanism of corrosion rate degradation due to tin** », *Zirconium In the Nuclear Industry*, 12<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1354, G.P.Sabol, G.D. Moan, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000, pp.592-608.

[Tri-92]

R. Tricot «**The metallurgy and functional properties of hafnium**», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 189, 1992, pp. 277-288.

[Tup-02]

M. Tupin «**Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : Zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants**», thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.

[Tup-03]

M. Tupin, M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, A. Frichet, P. Barberis «**Differences in reactivity of oxide growth during the oxidation of Zircaloy-4 in water vapour before and after the kinetic transition**», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 317, 2003, pp. 130-144.

[V]

[Ver-04]

J. J. Vermoyal, A. Frichet, L. Dessemond «*Contribution to the understanding of the ZrNb(1%)O(0.13%) oxidation mechanism at 500 °C in dry air*», Journal of Nuclear Materials, Vol. 328, 2004, pp. 31-45.

[W]

[Wag-33]

C. Wagner, *Z. Phys. Chem*, B21, 1933, p 25.

[Wal-64]

G. R. Wallwork, W. W. Smeltzer, C. J. Rosa «*The parabolic oxidation kinetics of alpha-zirconium at 850°C*», Acta Metallurgica, Vol. 9, 1999, pp. 15-12.

[Wed-91]

H. G. Weidinger, H. Ruhmann, G. Cheltios, M. Maguire, T. L. Yau «*Corrosion-electrochemical properties of zirconium intermetallics*», Zirconium In the Nuclear Industry, 9<sup>th</sup> international symposium, ASTM STP 1132, C.M. Eucken and A.M. Garde, American Society of Testing Materials, West Conshohocken, PA, 1991, pp. 416-436.

[Wou-96]

Y. Wouters «*Oxydation thermique des métaux dans la vapeur d'eau cas du nickel et du titane*», thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.

[Wou-05]

Y. Wouters «*Contrôle et durabilité des matériaux métalliques soumis aux hautes températures : approche couplée thermodynamique, cinétique, mécanique*», Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, LTPCM UMR5614, 2005.

[Y]

[Yam-97]

S. Yamanaka, M. Miyake, M. Katsura «*Study on the hydrogen solubility in zirconium alloys*», Journal of Nuclear Materials, Vol. 247, 1997, pp. 315-321.

[Yan-86]

W. J. S. Yang, R. P. Tucker, B. Cheng, R. B. Adamson «*Precipitates in Zircaloy: Identification and the effects of irradiation and thermal treatment*», Journal of Nuclear Materials, Vol. 138, 1986, pp. 185-195.

[Yil-04]

A. Yilmazbayhan, A. T. Motta, Robert J. Comstock, G. P. Sabol, B. Lai, Z. Cai «**Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate**», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 324, 2004, pp. 6-22.

[Yoo-01]

H. I. Yoo, B. J. Koo, J. O. Hong, I. S. Hwang, Y. H. Jeong «**A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy**», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 299, 2001, pp. 235-241.

[Yue-98]

H. S. Yueh «**An investigation of the luminescence behaviour of Zirconium oxides**», *Phd thesis, Toronto University, 1998*.

[Z]

[Zuz-01]

E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San-martin, F. D. Manchester «**The H-Zr system**», *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 11, 1990, pp. 385-395.



---

# ANNEXES

---

# ANNEXE 1

*Définition et démonstration de la pseudo-stationnarité.  
Modèles de diffusion.*

## A.1. Développement mathématique

Dans cette annexe, sont présentés une démonstration des hypothèses cinétiques classiques, des modèles usuels de diffusion et différentes lois cinétiques.

### A.1.1. Hypothèse de la pseudo-stationnarité [Sou-95]

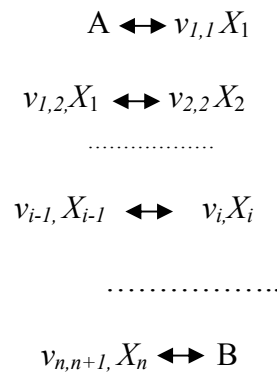
Le bilan matière sur une espèce  $X_i$  dans un élément de volume  $dV$  s'écrit d'une manière générale suivant l'équation (E.A.1. 1)

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \sum_n v_{i,n} r_n - \frac{[X_i]}{V} \frac{dV}{dt} \quad (\text{E.A.1. 1})$$

Avec  $v_{i,n}$  : le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $X_i$  au cours de l'étape  $n$   
 $r_n$  : la vitesse de l'étape  $n$

Le premier terme résulte des réactions produisant ou consommant l'espèce  $X_i$ , le deuxième est lié à la variation de volume au cours du temps.

Considérons maintenant un système à  $n+1$  réactions, qui traduit les étapes élémentaires de la transformation  $A \rightarrow B$  :



$$\frac{d[X_i]}{dt} = v_{i,i} r_i - v_{i,i+1} r_{i+1} - \frac{[X_i]}{V} \frac{dV}{dt} = v_{i,i} r_i - v_{i,i+1} r_{i+1} - [X_i] \frac{d \ln(V)}{dt} \quad (\text{E.A.1.2})$$

Par définition, le système est dit pseudo stationnaire si et seulement si :

$$\frac{d[X_i]}{dt} + \frac{d \ln(V)}{dt} [X_i] = 0 \quad (\text{E.A. 1.3})$$

Alors  $\forall i, r_i = \frac{v_{i,i+1}}{v_{i,i}} r_{i+1} \quad (\text{E.A.1.4})$

Le système est donc pseudo stationnaire, si les vitesses des différentes étapes sont proportionnelles entre elles.

Cette hypothèse peut donc être vérifiée en couplant deux techniques qui mesurent la vitesse de deux étapes différentes. Typiquement, il existe des dispositifs de mesures simultanées la prise de masse et le flux de chaleur (couplage calorimétrie/thermogravimétrie, ATG/DSC).

- La thermogravimétrie mesure la différence de vitesse d'adsorption et de désorption (E.A.1.5):

$$\frac{d\Delta m}{dt} = Ar_a - Dr_d \quad (\text{E.A.1.5})$$

Où  $\Delta m$  est la prise de masse,  $r_a$  et  $r_d$ , les vitesses respectives de l'adsorption et de la désorption, et A et D, des constantes relatives à ces deux réactions.

- La calorimétrie caractérise, elle, la quantité de chaleur  $Q$  dégagée par toutes les réactions mis en jeu au cours du processus (E.A.1.6):

$$\frac{d\Delta Q}{dt} = \sum_i r_i \Delta H_i \quad (\text{E.A.1.6})$$

Le système est stationnaire si et seulement si les vitesses des différentes étapes sont proportionnelles entre elles. Dans ce cas, si on désigne par  $r$  la vitesse d'une étape quelconque, il vient :

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta m}{dt} &= Kr \\ \frac{d\Delta Q}{dt} &= r \sum_i \delta_i \Delta H_i = r \Delta H \end{aligned}$$

où  $K$  est une constante, les  $\delta_i$  les rapports de proportionnalité entre les vitesses et  $\Delta H$  l'enthalpie globale de la réaction.

Finalement, la relation de proportionnalité entre le flux de chaleur et la vitesse de prise de masse est donnée par (E.A.1.7) :

$$\frac{d\Delta Q}{dt} = \frac{d\Delta m}{dt} \times \frac{\Delta H}{K} \quad (\text{E.A.1.7})$$

Dans notre cas, il est impossible de coupler deux techniques de mesure de la vitesse. Une autre démarche de vérification de la pseudo stationnarité a en effet été choisie.

Si le système est pseudo stationnaire, la quantité de matière de chaque intermédiaire est constante dans le temps :

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 \quad \forall i. \quad (\text{E.A.1.8})$$

Si il n'y a pas d'accumulation de matière, l'épaisseur de zircone formée sur une plaquette de zirconium peut être calculée, à partir du gain de masse, par la relation (E.A.1.9):

$$X = \frac{1}{2 \times S_0} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \frac{\Delta m}{M_{O_2}} \quad (\text{E.A.1.9})$$

$\rho_{ZrO_2}$  : la densité de la zircone (5.6 g.cm<sup>-3</sup> pour la phase monoclinique),

$M_{O_2}$  et  $M_{ZrO_2}$  : masses molaires de l'oxygène et de la zircone (mol.g<sup>-1</sup>),

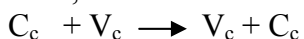
$S_0$  : la surface de l'échantillon (cm<sup>2</sup>).

Pour valider l'hypothèse de pseudo-stationnarité, nous vérifierons donc expérimentalement que l'épaisseur déduite de la prise de masse par la relation E.A.1.10 est égale à l'épaisseur mesurée à partir des clichés MEB.

### **A.1.2. Modèles de diffusion [Phi-66] [Kof-88] [Tup-02] [Sou-06]**

Hors équilibre, les potentiels chimiques de certaines espèces ne sont généralement pas uniforme dans un système donné. Cette hétérogénéité du potentiel chimique conduit à un mouvement des atomes afin d'uniformiser le potentiel chimique en tout point du système.

La diffusion dans un solide dépend du type de défaut présent dans ce dernier. Si le solide est composé majoritairement de lacunes, un gradient du potentiel chimique des lacunes d'un constituant C conduira à la diffusion en sens inverse du constituant C, selon la réaction :

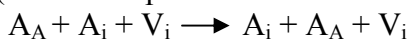


Si maintenant l'un des constituants est en position interstitiel, deux cas de figures sont envisageables :

- Diffusion directe (saut d'une position normale vers une position interstitielle libre voisine) :



- Diffusion indirecte (saut d'une position interstitiel vers une position normale) :



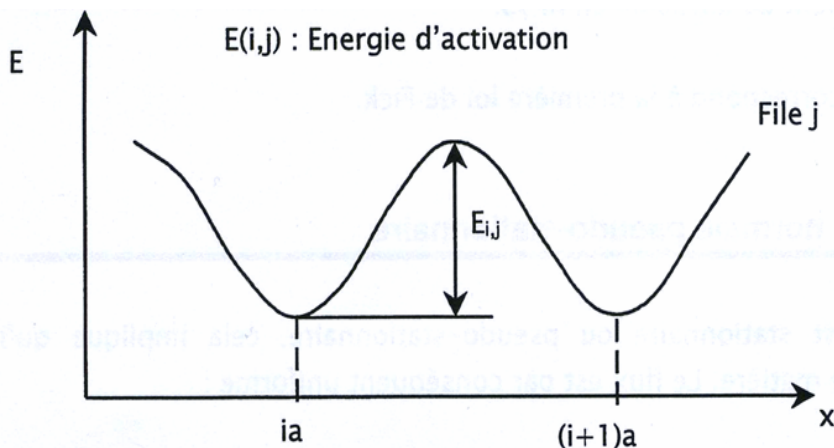
En présence d'atomes étrangers E en substitution, un échange entre l'atome étranger et l'élément majoritaire peut être envisagé :



Dans tous ces cas, la succession des sauts conduit au processus global de diffusion.

### A.1.2.1. Modèle de sauts successifs

Le saut d'un constituant de coordonnées (i,j) n'est possible que si ce constituant dispose d'une énergie d'activation  $E(i,j)$ , qui lui permet de franchir une barrière de potentiel d'énergie E. Les sauts de diffusion le long d'une file j, selon l'axe Ox peuvent être schématisés selon la figure A.1.1 :



**Figure A.1.1 :** Diffusion par saut d'un constituant dans un solide le long d'une file

Les sommets successifs des barrières de potentiel ont pour abscisse :  $x_i = ia - a/2$ . Dans chaque fil, la diffusion dans une couche d'épaisseur X s'effectue par n sauts avec n égal à X/a.

Le flux de diffusion dans le sens des x croissants s'écrit en un point de coordonnées (i,j) sous la forme (E.A.1.10):

$$J(i, j) = \pi \frac{kT}{h} c(i, j) F(i+1, j) \exp\left(-\frac{E(i, j)}{RT}\right) \quad (\text{E.A.1.10})$$

Avec :

$F(i+1, j)$  : la probabilité pour que la position i+1 soit libre pour accueillir le constituant dans la file j.

$\pi$  : la probabilité qu'à une particule au sommet de la barrière de retomber du côté opposé à son arrivée, les barrières étant symétriques  $\pi = 1/2$ .

$h$  : la constante de Plank.

$k$  : la constante de Boltzmann.

Les concentrations superficielles sont liées aux concentrations volumiques par la relation (E.A.1.11) :

$$C(i, j) = \frac{c(i, j)}{a} \quad (\text{E.A.1.11})$$

a étant la distance entre deux minimums de potentiels.

L'équation E.A.1.10 devient alors (E.A.1.12) :

$$J(i, j) = \frac{akT}{2h} C(i, j) F(i+1, j) \exp\left(-\frac{E(i, j)}{RT}\right) \quad (\text{E.A.1.12})$$

Si  $C_0$  est la concentration totale de sites, les probabilités pour que le site d'accueil soit libre s'écrivent :

$$F(i, j) = \frac{C_0 - C(i, j)}{C_0} \quad \text{et} \quad F(i+1, j) = \frac{C_0 - C(i+1, j)}{C_0}$$

En prenant en compte les deux flux de diffusion (l'un dans le sens des x croissants et l'autre dans le sens inverse, on obtient la relation (E.A.1.13) :

$$J(i, j) = -\frac{a^2 kT}{2h} \exp\left(-\frac{E(i, j)}{RT}\right) \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{i,j} \quad (\text{E.A.1.13})$$

Définissons le coefficient de diffusion par la relation (E.A.1.14) :

$$D(i, j) = -\frac{a^2 kT}{2h} \exp\left(-\frac{E(i, j)}{RT}\right) \quad (\text{E.A.1.14})$$

Finalement, il vient l'expression classique de la première loi de Fick (E.A.1.15):

$$J(i, j) = -D(i, j) \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{i,j} \quad (\text{E.A.1.15})$$

Toutes les lois de diffusion proposées dans la littérature (diffusion normale, diffusion gênée, diffusion sous contraintes...) sont des cas particuliers du modèle de diffusion par sauts successifs. La particularité de chaque cas réside essentiellement dans la distribution des barrières énergétiques.

### A.1.2.2. Diffusion normale

La diffusion normale se traduit par des hauteurs de barrières énergétiques identiques ( $E(i,j)=E$  quels que soient  $i$  et  $j$ ), l'expression du flux de matière devient alors (E.A.1.16):

$$J(i) = -\frac{a^2 kT}{2h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{i,j} \quad (\text{E.A.1.16})$$

$$\text{ou } J(i) = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_i \quad (\text{E.A.1.17})$$

$$\text{Avec } D = -D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{E.A.1.18})$$

La loi de Fick est analogue à celles obtenues pour le flux de chaleur ou la densité de courant :  
- La loi de Fourier pour l'écoulement d'un flux de chaleur  $J_Q$  s'écrit en effet:

$$J_Q = -K \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

K étant la conductibilité thermique et T la température.

- La loi d'Ohm pour l'écoulement d'une densité de courant  $i$  est donnée par la relation :

$$i = -\sigma \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)$$

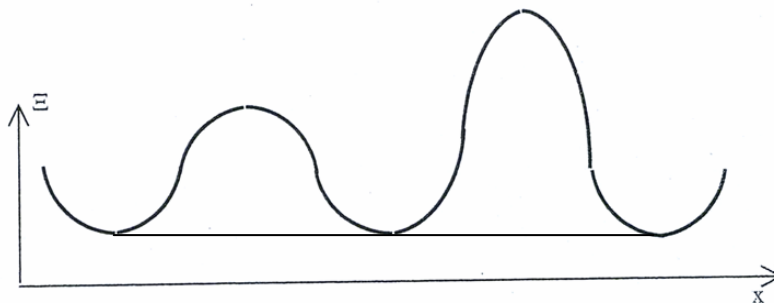
$\sigma$  étant la conductivité électrique et V le potentiel électrique.

Enfin, à partir de l'équation de continuité, on en déduit la deuxième loi de Fick qui s'exprime sous la forme (E.A.1.19):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{E.A.1.19})$$

### A.1.2.3. Diffusion gênée

Basée sur la même approche (sauts successifs), la diffusion est dite gênée quand des barrières énergétiques anormales (fissures, dislocations...) viennent s'ajouter aux barrières normales lors de la diffusion d'un constituant. L'énergie d'activation des barrières normales est notée  $E(i,j)$  celle des barrières anormales est notée  $E'(i,j)$ . La figure A.1.2.3.1 représente une schématisation de cette approche.



**Figure A.1.2 :** Diffusion gênée à deux types de barrières

Supposons la présence, le long d'une file  $j$ , de  $q$  barrières énergétiques anormales, le flux de diffusion s'exprime dans ce cas sous la forme (E.A.1.20) :

$$J(j) = -\frac{akT}{2h} \frac{\Delta C}{q \exp\left(\frac{E'}{RT}\right) + (n-q) \exp\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (\text{E.A.1.20})$$

En introduisant  $p(q,x)$  la probabilité de rencontrer une barrière le long d'une file  $X$  et  $N$  le nombre totale de files, l'expression du flux moyen est alors régie par la relation (E.A.1.21):

$$J(j) = \sum_{q=0}^n p(q, X) \frac{akT}{2h} \frac{\Delta C}{q \exp\left(\frac{E'}{RT}\right) + (n-q) \exp\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (\text{E.A.1.21})$$

Si l'on considère que la distribution des barrières est aléatoire et que cette distribution est régie par la loi de poisson, l'expression du flux devient alors :

$$J(j) = - \sum_{q=0}^n \frac{(bX)^q}{q!} \frac{akT}{2h} \frac{\Delta C}{q \exp(\frac{E'}{RT}) + (n-q) \exp(\frac{E}{RT})} \exp(-bX) \quad (\text{E.A.1.22})$$

b étant le nombre de barrières énergétiques anormales par unité de longueur.

Dans le cas où q est nulle et l'énergie E est infinie (barrières infranchissables « fissures »), l'expression du flux s'écrit finalement sous la forme (E.A.1.23) :

$$J = -D \frac{\Delta C}{X} \exp(-bX) \quad (\text{E.A.1.23})$$

Le terme  $\exp(-bX)$  traduit en fait le rapport entre la loi de diffusion dans l'approximation de Wagner et le modèle de diffusion gênée.

#### A.1.2.4. Diffusion sous champs électrique [Fro-67]

Le mouvement d'une particule dépend du sens du champ électrique. Si la particule se déplace dans le sens du champ l'énergie d'activation s'écrit :

$$E_a = E^* + Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

Dans le cas contraire l'expression devient :

$$E_a = E^* - Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

$E^*$  est la hauteur de la barrière en l'absence de champ,  $Ze$  est la charge molaire et  $\varphi$  est le potentiel électrique. La figure A.1.3 schématise cette approche.

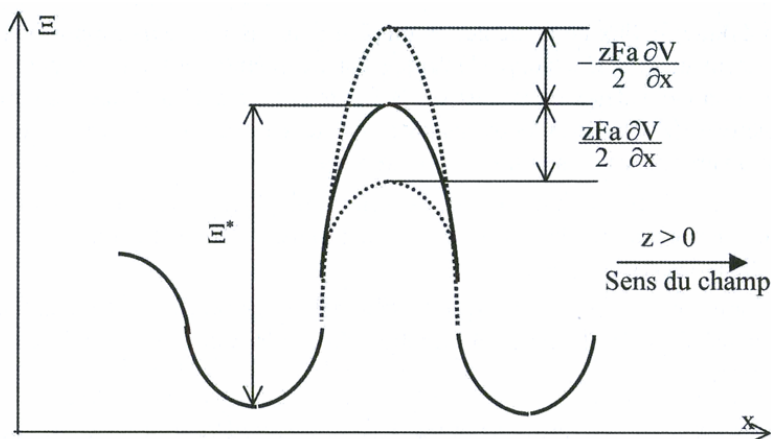


Figure A.1.3 : Diffusion sous champ électrique.



L'expression du flux global est en admettant la symétrie de chaque barrière ( $\pi=1/2$ ) régie par la relation (E.A.1.24) :

$$J = \frac{akT}{2h} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \left[ C_x \left[ -\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT} \right] - \exp\left[\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT}\right] - a \frac{\partial C}{\partial x} \exp\left[\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT}\right] \right] \quad (\text{E.A.1.24})$$

qui peut s'écrire plus simplement sous la forme (E.A.1.25) :

$$J = 2 \frac{D}{a} C_x sh \left[ -\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT} \right] - D \frac{\partial C}{\partial x} \exp\left[\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT}\right] \quad (\text{E.A.1.25})$$

Pour les champs faibles, on retrouve le flux de diffusion classique d'une espèce chargée proposé par Fromhold :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} - UC \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

avec  $U$  la mobilité ionique égale à  $\frac{ZeD}{RT}$ , d'après la relation de Nernst-Einstein.

---

# ANNEXE 2

*Dispositif et protocole expérimental de la Thermobalance HTHP*

---

## A.2. Protocole expérimental de la thermobalance HTHP

### Protocole expérimental pour un essai à 15 bars de pression de vapeur d'eau en thermobalance HT-HP :

► Première phase : vérification de l'étanchéité.

- 1- Placer l'échantillon au cœur du tube réacteur après vérification de la verticalité.
- 2- Remonter le tube réacteur.
- 3- Serrer la vis pour écraser le joint entre la bride et le tube.
- 4- Connecter les tubulures sortant du générateur de vapeur avec le tube réacteur.
- 5- Vérifier les raccords (tous) et leur étanchéité.
- 6- Introduire l'hélium en ouvrant la bouteille située à l'extérieur et la vanne en aval, la pression du détendeur étant de l'ordre de 30-40 bars.
- 7- Ouvrir la vanne lentement en vérifiant l'augmentation progressive de la pression dans l'autoclave.
- 8- Ouvrir ensuite très lentement la vanne d'introduction dans la thermo balance, une fois que la pression est en équilibre dans l'ensemble de l'enceinte, faire un test de fuite avec le détecteur d'hélium.
- 9- Repérer les fuites et les supprimer.
- 10- Purger l'hélium en laissant une légère surpression dans l'enceinte (1 bar en relatif).

► Deuxième phase : Montée en température.

Protocole pour une expérimentation à 15 bars :

- 1- Mettre en chauffe les éléments suivants :
  - Après avoir mis en route la circulation d'eau froide (cryostat) ( $T_c=15^\circ\text{C}$ ), mettre la consigne de la température de l'huile à  $150^\circ\text{C}$ .
  - Mettre la consigne de la température des gaines chauffantes à  $150^\circ\text{C}$ .
  - Mettre la consigne de la température du four de la thermo balance à  $150^\circ\text{C}$ .
- 2- Augmenter progressivement les températures de ces différents éléments jusqu'à  $315^\circ\text{C}$ .
- 3- Après ouverture de la vanne d'introduction de la vapeur d'eau dans la thermobalance mettre en chauffe l'autoclave avec comme consigne  $215^\circ\text{C}$  pour 15 bar ou  $315^\circ\text{C}$  pour 100 bars.
- 4- Démarrer l'acquisition.

► Troisième phase : Montée en température du four de la thermobalance jusqu'à  $415^\circ\text{C}$  .

---

# ANNEXE 3

*Gradient thermique et vitesse de refroidissement dans l'autoclave 4L*

### A.3. Autoclave 4L

Avant de démarrer les premiers essais de corrosion dans l'autoclave, nous avons évalué le gradient thermique le long de l'autoclave afin de déterminer la zone isotherme. La figure A.3.1 montre l'évolution de la température en fonction de la hauteur.

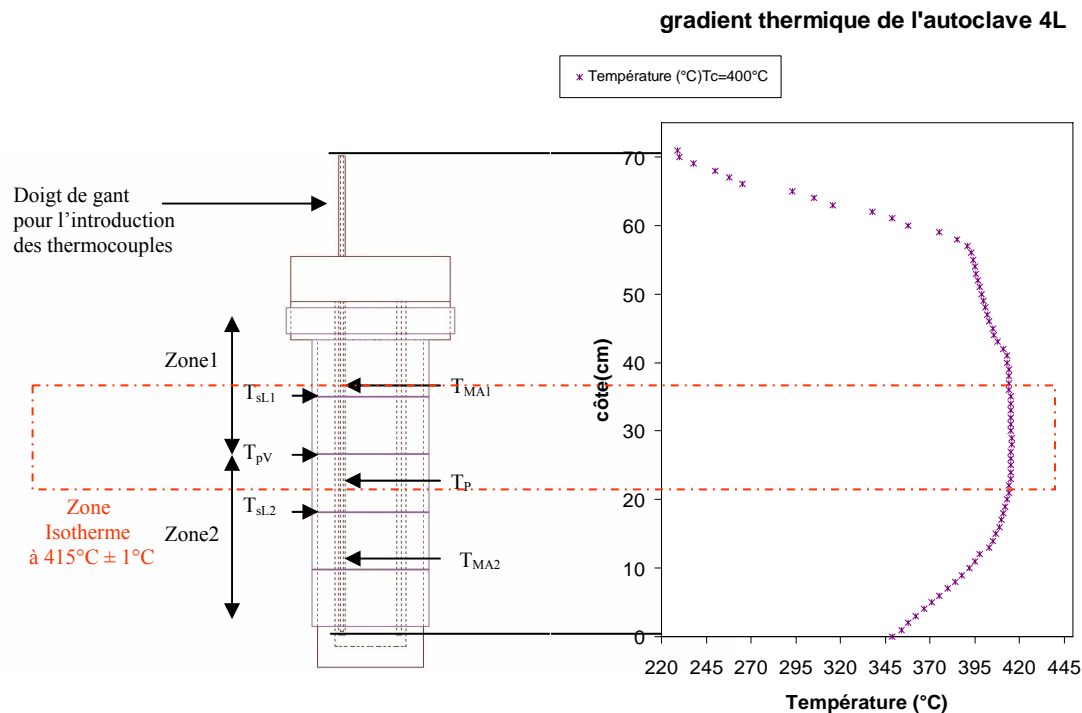


Figure A.3.1 : Gradient thermique dans l'autoclave 4L

La figure A.3.1 indique que la zone isotherme est située à 45 cm par rapport au bas de l'autoclave et qu'elle est d'une longueur de 18cm ce qui couvre l'intégralité de nos échantillons (10×1cm<sup>2</sup>). C'est en fonction de ces résultats que le porte-échantillons a été dimensionné.

#### Rampe de température et temps de refroidissement :

La montée en température se fait dans un premier temps, suivant une rampe de 3°C/min de 20°C à 390°C. Ensuite, pour atteindre 415°C, la vitesse d'accroissement de température est réduite à 1°C/min. L'évolution de la température au cours de cette montée est décrite sur la figure 37. Enfin, à la fin de l'expérimentation, la température lors du refroidissement a été enregistrée et est présentée sur la figure A.3.2.

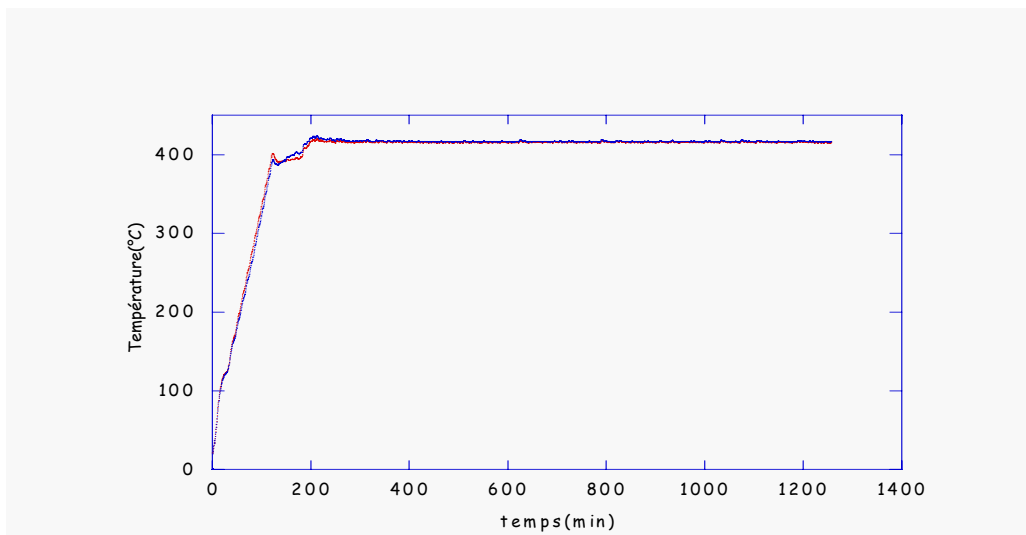


Figure A.3.2 : Montée en température suite à une rampe de 3°C/min de 20°C à 390°C et ensuite à 1°C/min jusqu'à 415°C

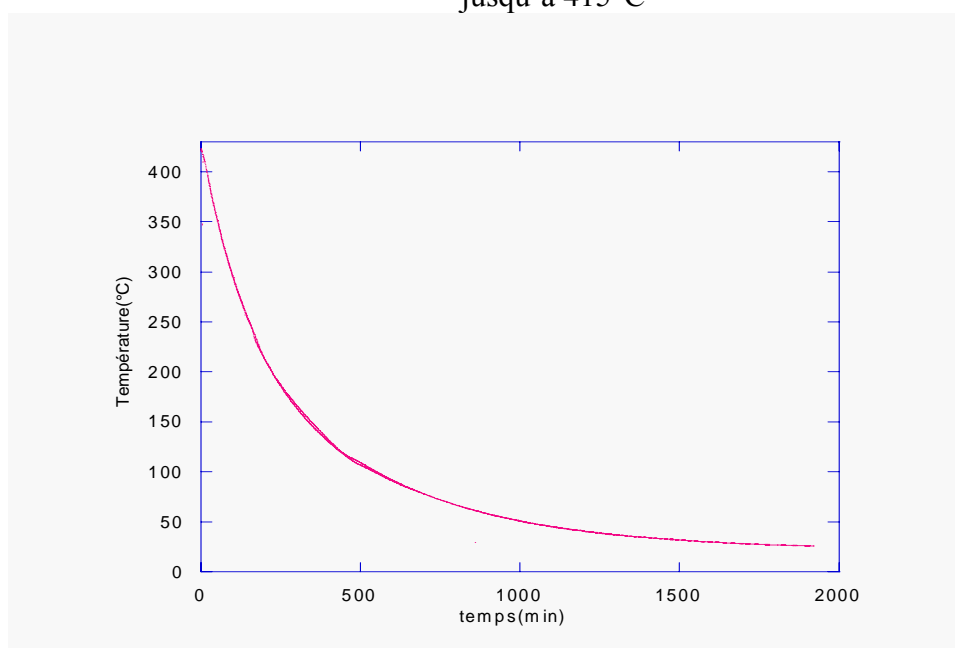


Figure A.3.3 : Descente en température de 415°C à 25°C

Ces deux essais permettent de déterminer le temps pour atteindre l'isotherme à 415°C, celui nécessaire au refroidissement et plus particulièrement pour passer en dessous de 300°C, température à partir de laquelle la vitesse d'oxydation est négligeable.

---

# ANNEXE 4

*Principe et dispositifs de Photoélectrochimie (Micro et Macro)*

---

## A.4. Rappel sur les techniques photoélectrochimiques

### A.4.1. Modèle de bande

En raison du très grand nombre d'atomes, l'énergie des électrons dans un cristal est définie à l'aide de bandes, contrairement aux atomes isolés dont les niveaux d'énergie des électrons sont discrets. La plus haute bande d'énergie occupée par les électrons dans un cristal est appelée bande de valence, on désigne par  $E_v$  le niveau énergétique le plus élevé. La plus basse bande d'énergie non occupée est appelée bande de conduction, et on désigne par  $E_c$  son niveau énergétique le plus bas. La conduction est assurée par le passage d'un électron de la bande valence à la bande de conduction. Si la bande de valence et la bande de conduction se recouvrent sur un domaine énergétique donnée, les électrons peuvent donc se déplacer librement dans la bande, c'est le cas d'un métal. Dans le cas où la bande de conduction est vide, il faut fournir une énergie (thermique, lumineuse...) aux électrons, supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite, le GAP,  $E_g$ , différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, pour créer des paires électrons-trous, les premiers dans la bande de conduction et les seconds dans la bande de valence. Quand la largeur de la bande interdite est supérieure à 6 eV le matériau est considéré comme isolant. Pour des valeurs inférieures à 6 eV le matériau est dit semi-conducteur. Les oxydes métalliques ont des valeurs de  $E_g$  comprises entre 2 eV et 6 eV. A titre indicatif les semi conducteurs classiques comme le Silicium et le Germanium ont un gap de l'ordre de 1 eV.

En l'absence d'impuretés, le passage d'un électron de valence à la bande de conduction, est accompagné de la création d'un trou d'électron dans la bande de valence. Dans ce cas, les concentrations  $n$  en électrons et  $p$  en trous d'électrons sont égales. Le niveau de Fermi,  $E_f$ , qui caractérise le potentiel électrochimique des électrons dans le matériau, se trouve au milieu de la bande interdite.

En présence d'impuretés, la concentration d'électrons dans la bande de conduction est différente de celle en trous d'électrons dans la bande de valence. Cet écart au comportement intrinsèque peut être le résultat d'un dopage volontaire par des éléments de valence différente ou d'un écart à la stœchiométrie (lacunes et/ou interstitiels). Si la concentration en électrons ( $n$ ) est supérieure à la concentration en trous ( $p$ ), le semi conducteur est dit de type  $n$ . Dans le cas contraire, le semi conducteur est de type  $p$ .

Un semi-conducteur de type  $n$  se caractérise par la présence d'états électroniques donneurs dans la bande interdite, d'énergie  $E_d$  proche du bas de la bande de conduction  $E_c$ . Un semi-conducteur de type  $p$  résulte de la présence d'états électroniques accepteurs dans la bande interdite d'énergie  $E_a$  proche du haut de la bande de valence  $E_v$ . La figure A.4.1 présente la description en bandes dans ces deux cas.

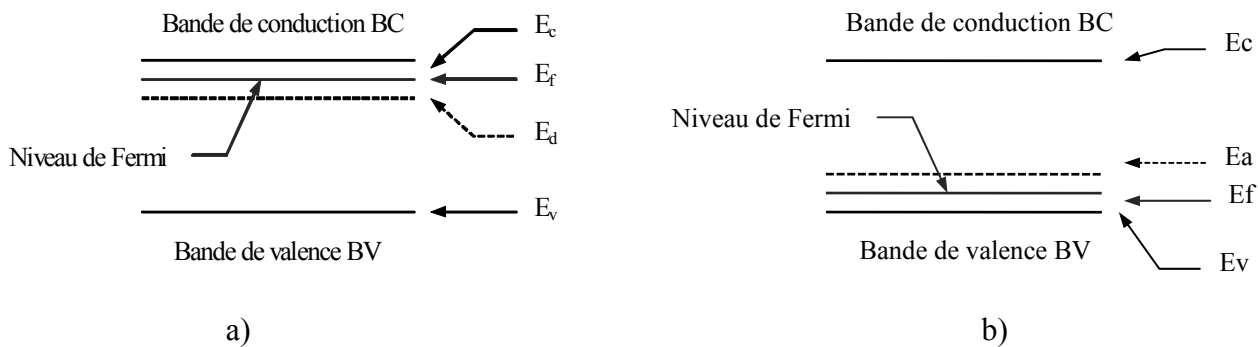
### A.4.2. Propriétés de l'interface semi conducteurs/électrolytes

Lorsqu'un semi-conducteur est éclairé par un faisceau monochromatique de photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite  $E_g$  ( $h\nu > E_g$ ), les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, en créant de manière concomitante un trou d'électron dans la bande de valence.

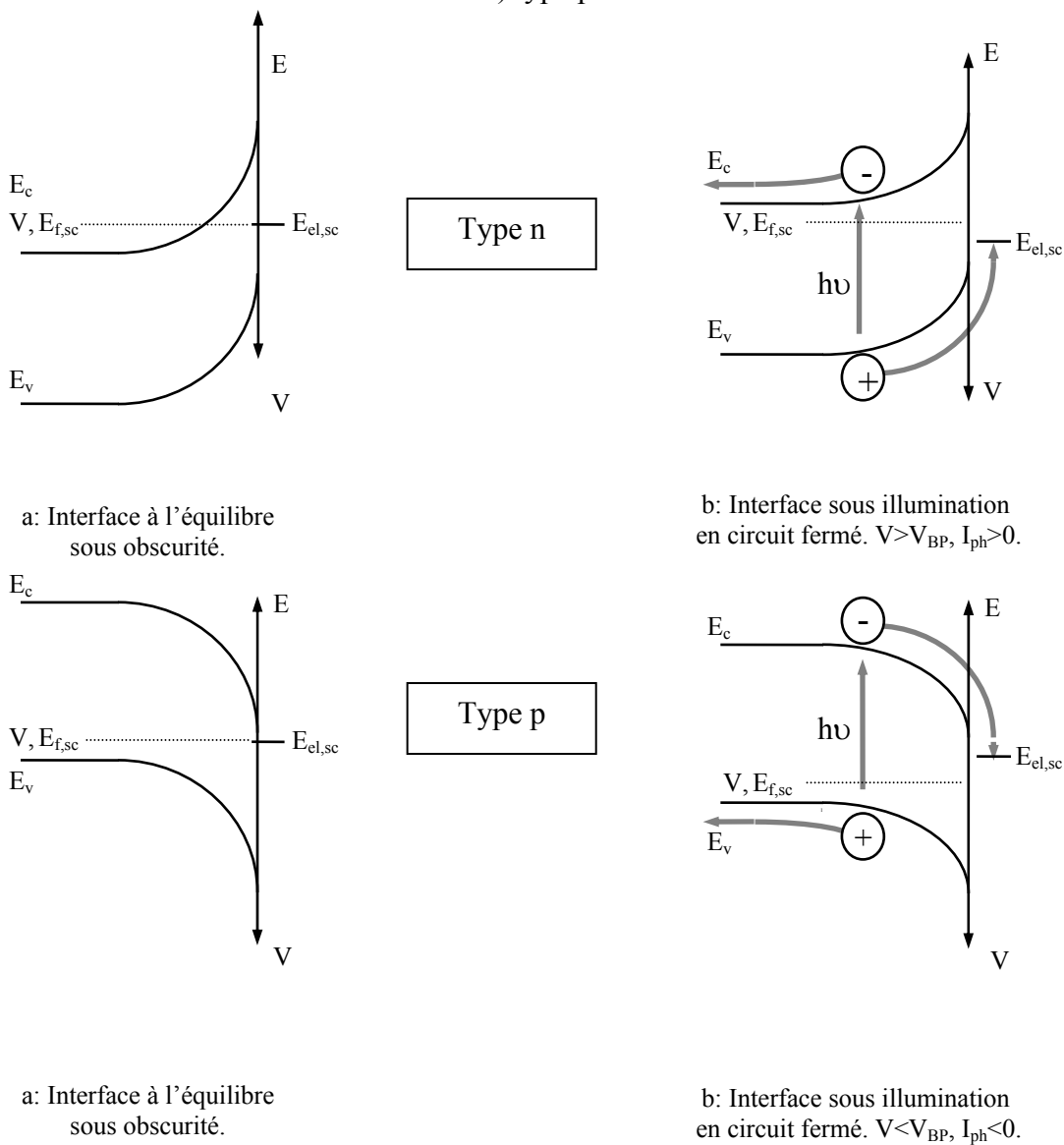
Par ailleurs, le sens du transfert de charges entre le semi-conducteur et l'électrolyte dépend de la position relative des niveaux de Fermi des deux phases,  $E_{f,sc}$  et  $E_{f,electrolyte}$  égale au potentiel Redox de la solution  $E_{red/ox}$ , avant leur mise en contact. Si les niveaux de Fermi sont identiques, aucun transfert de charges ne se produit, la situation est dite de bande plate. Le potentiel de l'électrode semi conductrice par rapport au potentiel de la solution, est alors appelé potentiel de bande plate, noté  $V_{BP}$ . Pour un semi conducteur de type  $n$ , si  $E_F > E_{F,redox}$  un appauvrissement de la concentration en porteurs majoritaires (les électrons) est observé dans le semi-conducteur au voisinage de sa surface. Inversement si  $E_F < E_{F,redox}$ , l'enrichissement en électrons dans la zone de charge d'espace se traduit par un gradient de potentiel et in fine par la courbure concave des bandes du semi-conducteur. En photoélectrochimie, sous irradiation lumineuse, la situation intéressante est celle d'appauvrissement puisque le courant d'obscurité est faible et il est alors plus simple expérimentalement de séparer entre le courant d'obscurité et le photocourant. Pour un semi conducteur de type  $n$ , quand le potentiel anodique augmente, le niveau de Fermi diminue et les électrons sont collectés du côté du semi-conducteur. Inversement, pour un semi conducteur de type  $p$ , quand le potentiel diminue, le niveau de Fermi augmente, les électrons sont alors transférés à l'électrolyte.



En résumé, le photocourant croît avec le potentiel pour un semi-conducteur de type n et diminue pour un type p. La figure A.4.2 montre ces deux cas.



**Figure A.4.1** : Schéma de bande d'un semi-conducteur :  
a) type n.  
b) type p.



**Figure A.4.2** : Représentation schématique de la génération du photocourant pour une interface n-SC/EI et p-SC/EI d'après Wouters [Wou-96].

### **Expression mathématique du photocourant :**

L'expression du photocourant dépend de plusieurs paramètres difficilement quantifiables par l'expérimentation. Un modèle simplifié (cas idéal SC/électrolyte sous éclairage) de l'évolution du photocourant a été proposé par Gärtner [Gär-59] :

$$I_{ph} = e.J_o \cdot \left( 1 - \frac{e^{-\alpha_\lambda \cdot W_{SC}}}{1 + \alpha_\lambda \cdot L} \right) \quad (\text{E.A.4.1})$$

Avec

$e$ , la charge élémentaire de l'électron,

$J_o$ , le flux de photons incidents,

$\alpha_\lambda$ , le coefficient d'absorption de la lumière pour la longueur d'onde  $\lambda$ ,

$L$ , la longueur de diffusion des porteurs électroniques minoritaires,

$W_{SC} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_o}{Ne}} \cdot \sqrt{V - V_{BP}}$ , la profondeur de la région de charge d'espace,

$N$ , la concentration en porteurs majoritaires,

Si la profondeur de pénétration de la lumière,  $\alpha_\lambda^{-1}$ , est grande devant  $W_{SC}$  et  $L$ , il vient alors (E.A.4.2) :

$$I_{ph} = e.J_o \cdot \alpha_\lambda \cdot W_{SC} = e.J_o \cdot \alpha_\lambda \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_o}{Ne}} \cdot \sqrt{V - V_{BP}} \quad (\text{E.A.4.2})$$

Il est à noter que  $I_{ph}$  diminue quand la concentration en porteurs majoritaires augmente.

En macrophotoélectrochimie, le photocourant est induit par un éclairage modulé. La profondeur d'analyse dans la zircone est de l'ordre de quelques microns. Nous verrons par la suite que cette profondeur est vraisemblablement inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . La technique de détection synchrone permet de séparer le photocourant du courant électrochimique global. Le dispositif de mesure électrochimique est constitué d'une électrode de travail, l'échantillon à étudier, une électrode de référence et une contre électrode. Outre l'évolution du potentiel par rapport à la référence choisie, ce dispositif permet de suivre :

- pour une longueur d'onde fixée, l'évolution du photocourant en fonction du potentiel, la caractéristique obtenue  $I_{ph} = f(V)$  permettant d'identifier le type de semi conducteur ;
- pour un potentiel fixée, les variations du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse potentiel A longueur d'onde fixé  $I_{ph} = f(\lambda)$ , ce qui permet d'identifier les phases semi-conductrices présentes dans l'échantillon analysé.

En microphotoélectrochimie, nous étudierons la réponse photoélectrochimique locale. Pour cela, le LTPCM utilise un laser focalisé sur la surface de l'échantillon ainsi qu'une platine motorisée permettant de déplacer l'échantillon et de contrôler les coordonnées de la zone analysée.

Les dispositifs photoélectrochimiques dans leurs versions macro et micro sont présentés dans les paragraphes suivants.

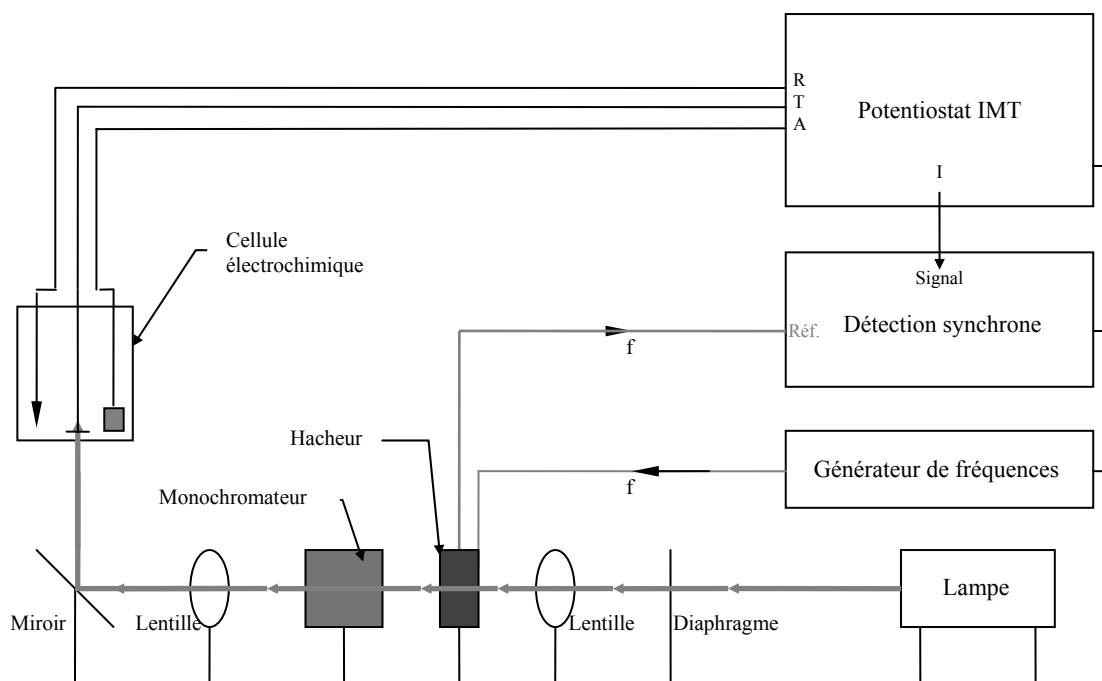
### **A.4.3. Dispositif de la macrophotoélectrochimie**

Le dispositif photoélectrochimique est constitué des éléments suivants :

- une cellule photoélectrochimique constituée d'un anneau en PVC, d'une fenêtre inférieure traversée par le faisceau optique, un corps de cellule à double enveloppe qui permet la circulation d'un liquide caloporteur (mesures thermostatées), et un couvercle composé de cinq rodages coniques qui recevront les électrodes, la canne de dégazage de l'électrolyte et un thermocouple.
- trois électrodes, celle de référence au calomel saturé, la contre-électrode en platine et l'électrode de travail, l'échantillon étudié.
- un électrolyte composé de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,1 M mélangé à NaOH pour avoir un pH de 9. (Cet électrolyte est neutre pour la couche de zircone).

### Le dispositif de mesures photo-électrochimiques

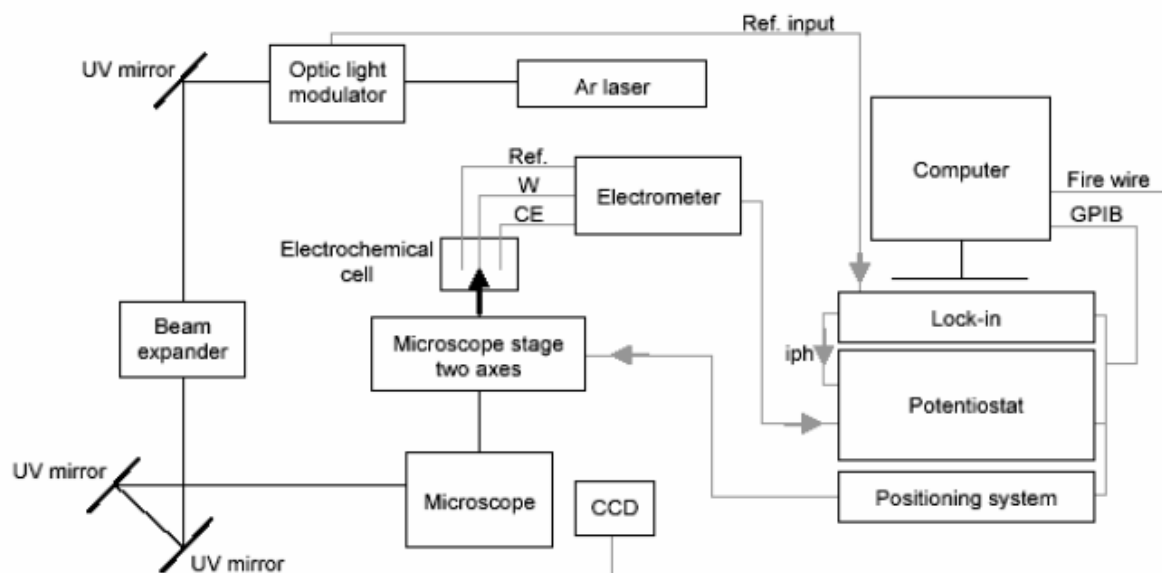
Le montage optique illuminant l'échantillon est composé d'une lampe à arc Xénon (LAX 1000, Muller Gmbh) permettant de balayer de l'UV au proche infra rouge, ( $\lambda > 200\text{nm}$ ), un monochromateur et un hacheur mécanique ayant pour rôle de moduler le faisceau lumineux. La deuxième partie du dispositif mesure le photocourant. Elle comporte un système d'éclairage synchrone capable de séparer les contributions du photocourant et du courant électrochimique global, un potentiostat (IMT101/DEA332, Radiometer Analytical Chemistry), et une détection synchrone double phase (PAR 5208, EG&G). La figure A.4.3 présente une description générale du banc optique.



**Figure A.4.3** : Représentation schématique du banc optique [Wou-96]

### A.4.5. Dispositif de microphotoélectrochimie

Le dispositif d'imagerie photoélectrochimique est schématisé sur la figure A.4.4. Dans un montage potentiostatique à trois électrodes, la couche d'oxyde constitue l'électrode de travail. Un faisceau laser monochromatique modulé par un chopper illumine le semi conducteur (couche d'oxyde). Sur un détecteur synchrone, le photocourant est mesuré par différence entre celui obtenu sous irradiation et celui à l'obscurité. L'échantillon se déplace par rapport au faisceau laser via une platine micrométrique. Le dispositif permet une acquisition dans l'ultra violet (330 nm, 351 nm, 375 nm) et dans le visible (475 nm, 514 nm). Enfin, l'image optique est enregistrée grâce à une caméra CCD.



*Figure A.4.4* : Dispositif d'imagerie photoélectrochimique [Wou-05]

---

# ANNEXE 5

*Diffraction des Rayons X*

### **A.5.1. Rappel sur la Diffraction des rayons X**

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques transversales comme la lumière, mais d'une longueur d'onde bien plus courte [Gui-64]. Lorsqu'un faisceau de rayons X pénètre dans un cristal, ce dernier diffracte les rayons incidents. La réponse spectrale associée à ce phénomène est appelée diffractogramme. Ce dernier est caractérisé par la position angulaire (l'angle de Bragg  $2\theta$ ), l'intensité intégrale (aire du pic), et la largeur à mi-hauteur  $\Delta$ .

La position du pic nous donne la possibilité d'indexer les familles des plans du matériau étudié, l'intensité intégrale est utilisée pour la quantification des différentes phases (ou être utilisée pour avoir des renseignements sur la microstructure), et la largeur à mi-hauteur permet d'obtenir la taille des cristallites.

Le diffractomètre utilisé pour les analyses DRX est un Siemens D5000 Kristalloflex, de géométrie Bragg-Brintano ( $\theta$ - $2\theta$ ), le domaine des analyses va de  $15^\circ$  à  $60^\circ$  avec un pas d'angle de  $0,02^\circ$  et un pas de temps de 10 s. La diffraction des rayons X a été réalisée avec une source  $\text{Cu K}\alpha$ .

### **A.5.2. Quantification des phases**

Les couches d'oxydes formées sur les alliages de zirconium sont des mélanges de zircone quadratique et monoclinique, où la zircone monoclinique est majoritaire (cf. Chapitre I). Le dosage de la phase quadratique dans ce mélange est possible en utilisant le rapport d'intensités des raies les plus intenses. Dans le paragraphe IV.2, pour la quantification de la phase quadratique, la formule utilisée est celle de Gracie et Nicholson [Gra-72] :

$$\% \text{ZrO}_2(\text{quadratique}) = \frac{I(111)_{\text{quadratique}}}{I(111)_{\text{quadratique}} + I(11\bar{1})_{\text{monoclinique}} + I(111)_{\text{monoclinique}}} \quad (\text{E.A.5.1})$$

### **A.5.3. Calcul de la taille des cristallites de zircone monoclinique**

La taille des cristallites  $\phi$  a été calculée avec la formule de Scherrer (E.A.5.2) [Gui-64]:

$$\phi = \frac{0,9\lambda}{\cos\theta_0 \Delta(2\theta)} \quad (\text{E.A.5.2})$$

avec :

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (m).

$\Delta(2\theta)$  : largeur du pic à mi-hauteur (rad) associé à l'angle  $2\theta$ .

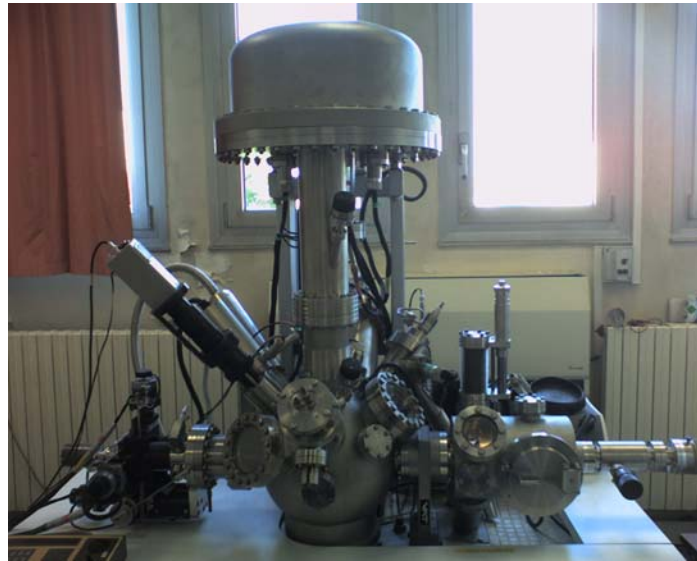
---

# ANNEXE 6

*Principe de la Spectroscopie de Photoélectrons et dispositif expérimental ESCA*

### A.6.1 Dispositif de Spectroscopie de photoélectrons : ESCA

L'appareil utilisé lors de notre étude est un spectromètre de type *ESCALAB VG 220 iXL* (Figure A.6.1) commercialisé par la société Thermo Electron. L'échantillon (d'une surface de l'ordre de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) est introduit dans une première enceinte (chambre d'entrée). Cette enceinte est mise sous vide grâce à un pompage secondaire qui crée un vide pouvant atteindre  $10^{-7}$  mbar. Une fois ce vide atteint, l'échantillon est transféré dans la chambre d'analyse, où il subit l'irradiation. Le vide dans cette chambre d'analyse varie de  $10^{-8}$  mbar à  $10^{-11}$  mbar.



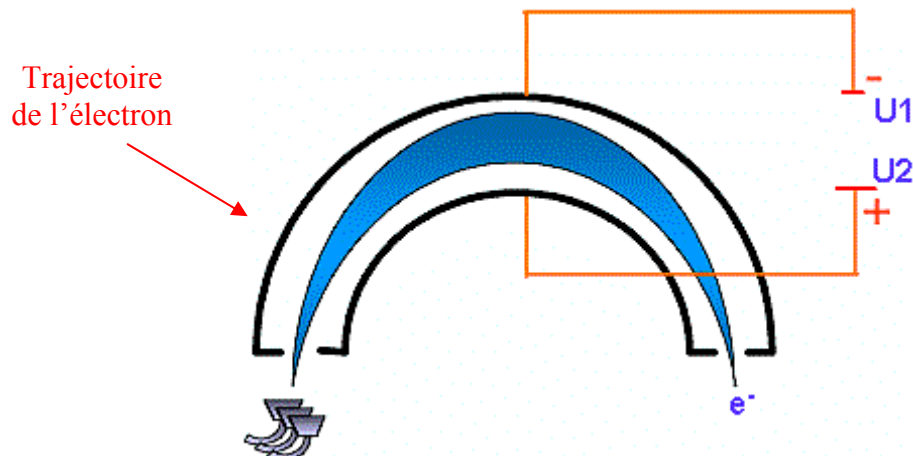
**Figure A.6.1 :** Spectromètre de photoélectrons de type ESCALAB VG 220 iXL

L'analyseur est constitué de deux plaques présentant une différence de potentiel donnée. Chaque électron est soumis dans l'analyseur au champ électrique  $E$  dû à cette différence de potentiel. L'électron de charge  $q$  subit donc une force  $F = q \cdot E$  qui lui donne une trajectoire circulaire (figure A.6.2).

$$F = M \cdot V^2 / R$$

Où  $M$  est la masse de l'électron,  $V$  sa vitesse et  $R$  le rayon de la trajectoire circulaire.

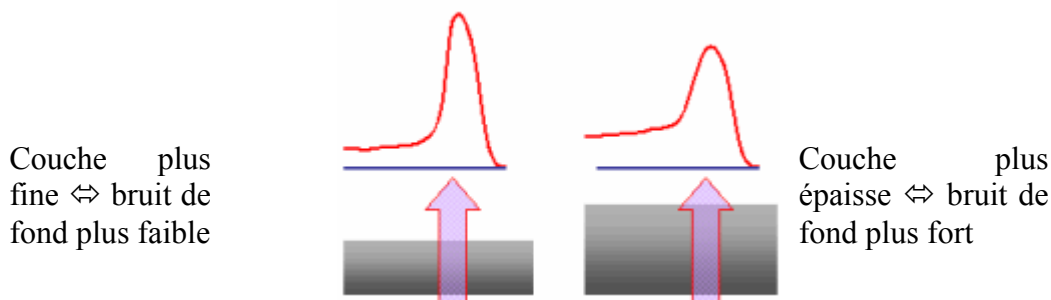
La connaissance du rayon  $R$  donne alors l'énergie cinétique de l'électron.



**Figure A.6.2 :** Principe de détermination de l'énergie cinétique dans l'analyseur



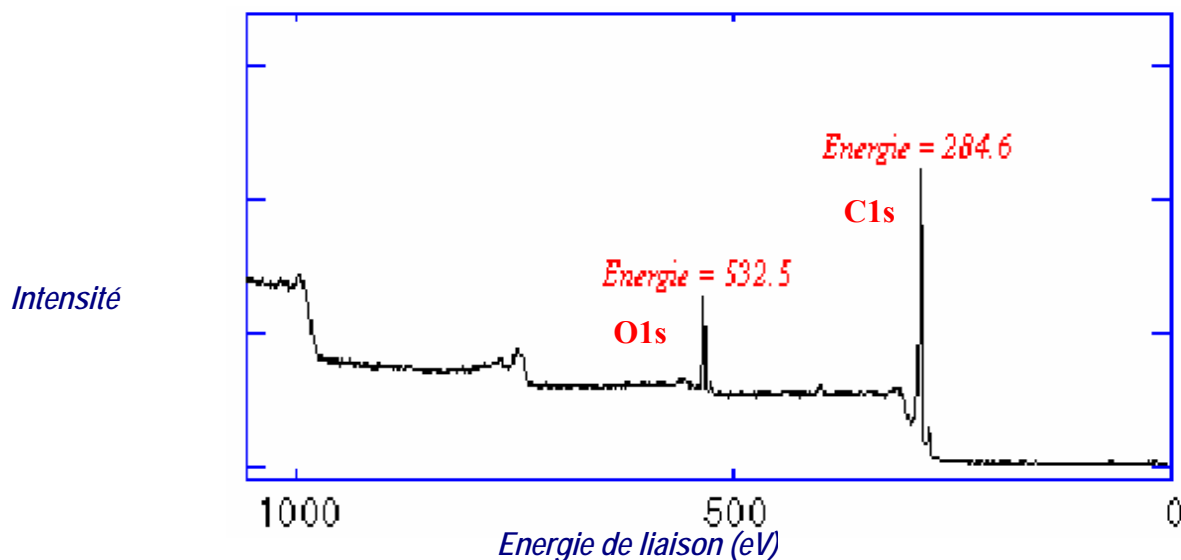
Quand l'électron issu d'une espèce présente subit un choc, il change d'énergie de façon aléatoire et contribue à alimenter le bruit de fond. Les électrons sortant de la matière sans choc inélastique sont utilisés pour la mesure des énergies de liaison. Les chocs inélastiques subis par les électrons (et donc le bruit de fond du spectre) sont fonction de l'épaisseur de la couche de matière traversée par l'électron (Figure A.6.3).



**Figure A.6.3 :** Allure du pic d'énergie en fonction de l'épaisseur de matière traversée

Le spectre est un ensemble de pics photoélectriques qui correspondent aux niveaux d'énergie excités des éléments de la surface irradiée. La nature et l'emplacement des pics sur le spectre renseignent donc sur les éléments présents et leur état d'oxydation, ainsi que la nature des liaisons (lorsqu'un atome participe à une liaison, ses niveaux énergétiques sont perturbés, y compris les niveaux de cœur) ; et l'aire des pics permet d'accéder à la concentration atomique de l'espèce correspondante. On peut identifier le niveau d'oxydation d'un élément par la mesure de la variation d'énergie de liaison de cet élément lors du passage de son état neutre à son état oxydé.

Le schéma ci-dessous (Figure A.6.4) représente un spectre observable par ESCA. Il s'agit du pic de O1s, d'énergie 532,5eV et du pic de C1s, d'énergie 284,6eV.



**Figure A.6.4 :** Spectres d'O1s et C1s

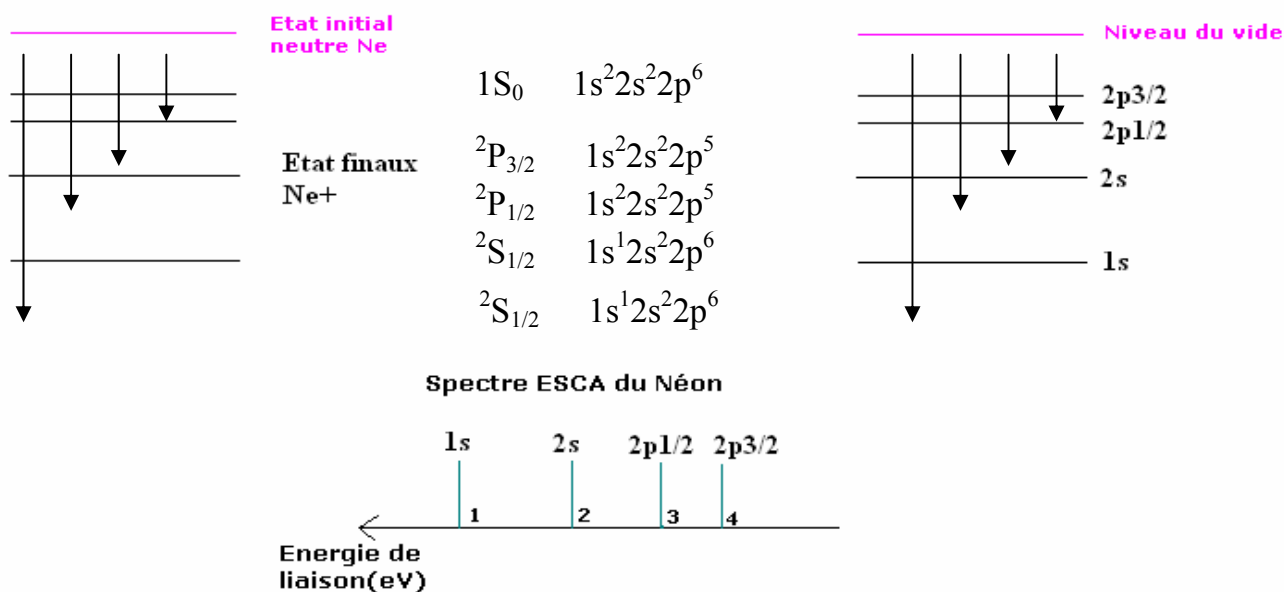
### Relation entre transitions de photo-ionisation, orbitales monoélectroniques et pics ESCA

Pour un élément donné, plusieurs niveaux d'énergie de cœur sont excitables. Plusieurs transitions de photo-ionisation sont donc possibles. Elles correspondent chacune à un pic ESCA dans l'approximation des orbitales monoélectroniques. Les énergies de ces pics correspondent exactement aux différences entre les énergies totales de l'état initial neutre et celles des différents états finaux ionisés et sont représentées dans l'approximation de Koopmans par l'énergie des orbitales monoélectroniques 1s, 2s et 2p<sub>1/2</sub> et 2p<sub>3/2</sub>.

Le lien entre les transitions de photo-ionisation, les orbitales monoélectroniques et les pics ESCA est décrit pour le Néon sur la Figure A.6.5.

**Energies totales des états initial et finaux**

**Energie des orbitales**



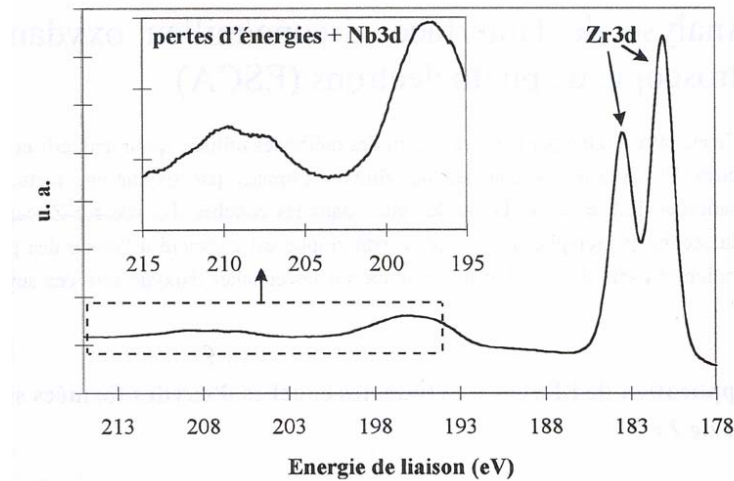
**Figure A.6.5:** Correspondances entre les transitions physiques de photo-ionisation d'un niveau de cœur, les orbitales monoélectroniques et les pics ESCA (Exemple du Néon)

**Procédure d'acquisition des spectres ESCA :**

Les spectres bruts sont représentés directement en énergie de liaison. Pour chaque échantillon étudié un spectre général (de 0 à 1300 eV) est récupéré dont les pics photoélectriques permettent d'identifier les éléments présents dans l'épaisseur étudiée. Cette première acquisition se fait avec un maximum d'intensité et une énergie de passage (différence de potentiel entre les deux hémisphères du détecteur, elle est le paramètre expérimental permettant de fixer le rapport résolution énergétique/intensité) de 100 eV. Le spectre obtenu est dans ces conditions de faible résolution (1 eV). L'observation de ce spectre général permet de cibler les éléments dont l'analyse est à approfondir. Une acquisition plus précise est ensuite réalisée pour chaque élément à étudier. Ces acquisitions secondaires se font avec une intensité plus faible, une meilleure résolution (0,3 eV), et une fenêtre d'acquisition de 20 eV.

**A.6.2 Gestion du pic de perte d'énergie**

Lorsqu'un photoélectron est émis à la suite de l'irradiation d'un matériau, son éjection peut provoquer l'excitation simultanée d'un ou plusieurs plasmons dans les métaux et semi-conducteurs ou de transitions inter-bandes dans les isolants. L'énergie de cette excitation est déduite de l'énergie cinétique du photoélectron. Ce phénomène se traduit alors sur le spectre par des pics secondaires en plus du pic principal de l'espèce considérée. Ces pics sont appelés pics de perte d'énergie. Pour le zirconium, les pics du doublet Zr3d, 3/2 et 5/2, sont situés respectivement à 183.9 et 181.5 eV. Ils sont toujours accompagnés de deux pics de perte d'énergie respectivement situés à 197,8 et 208,9 eV comme le montre la Figure A.6.6. Or ce dernier vient recouvrir le doublet des orbitales 3d du Niobium dans les alliages ZrNb, d'où la difficulté rencontrée pour la reconstitution de ce doublet Nb3d.

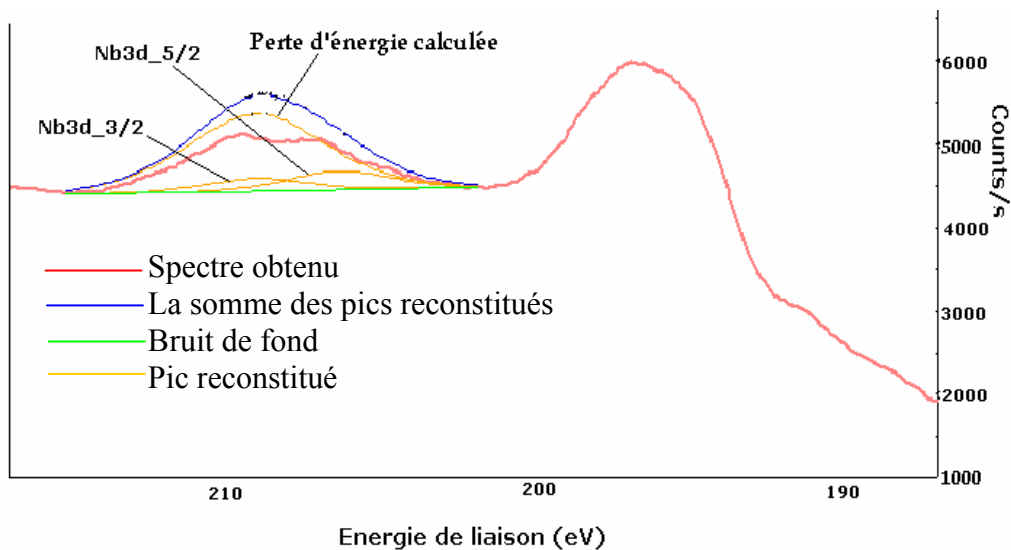


**Figure A.6.6:** Spectres du doublet Nb3d, Zr3d

Le chevauchement entre le pic de perte d'énergie du zirconium et le doublet Nb3d sur niobium ont rendu la recombinaison, la déconvolution et la quantification très délicate, deux approches ont été utilisées, une seule a été retenue :

**1<sup>ère</sup> approche :**

Les caractéristiques des pics de perte d'énergie du doublet Zr3d, en particulier l'énergie, la hauteur, la largeur et l'aire de ces pics sont extraites du spectre obtenu sur des couches formées sur zirconium pur et utilisées ensuite telles quelles lors de l'analyse des spectres de Zr-Nb. (figure A.6.7).



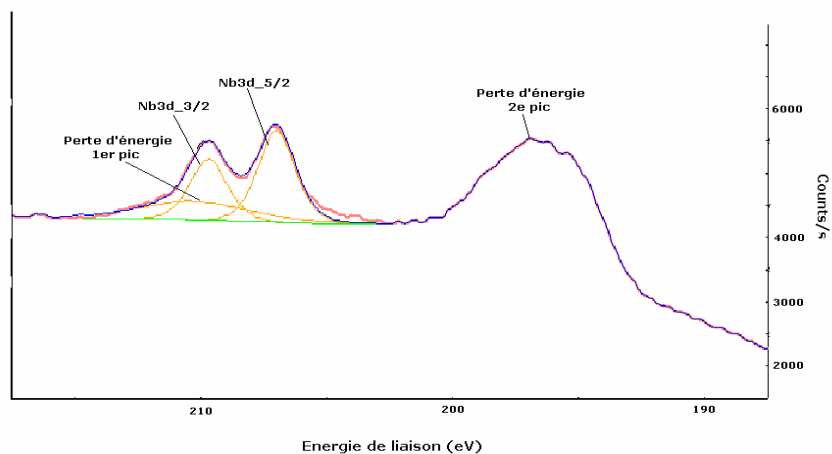
**Figure A.6.7 :** Exemple de déconvolution pour Nb3d (issu d'un échantillon Zr-1%Nb oxydé sous 10 bars pendant 12 h)

Avec cette méthode, on observe un pic de perte d'énergie dont la hauteur dépasse parfois celle du pic réel du spectre, comme l'illustre la figure A.6.7. Dans ce cas, le spectre reconstitué (pic bleu) est assez éloigné du spectre réel.

**2<sup>ème</sup> approche :**

Pour cette approche, le pic reconstitué du Nb3d<sub>5/2</sub> doit correspondre au pic expérimental à 207,3 eV. En d'autres termes, nous supposons que la contribution du pic de perte d'énergie du zirconium à

208,9eV est négligeable devant celle du pic du Nb3d<sub>5/2</sub> à 207,3 eV. La figure A.6.8. montre un exemple de reconstitution du spectre avec cette démarche.



**Figure A.6.8** : Exemple de reconstitution du spectre obtenu sur un échantillon de Zr-1%Nb oxydé sous 10 bars pendant 12 h.

C'est cette deuxième approche qui a été retenue pour analyser les spectres obtenus sur les alliages Zr-x%Nb.

---

# ANNEXE 7

*Microscopie en transmission*

---

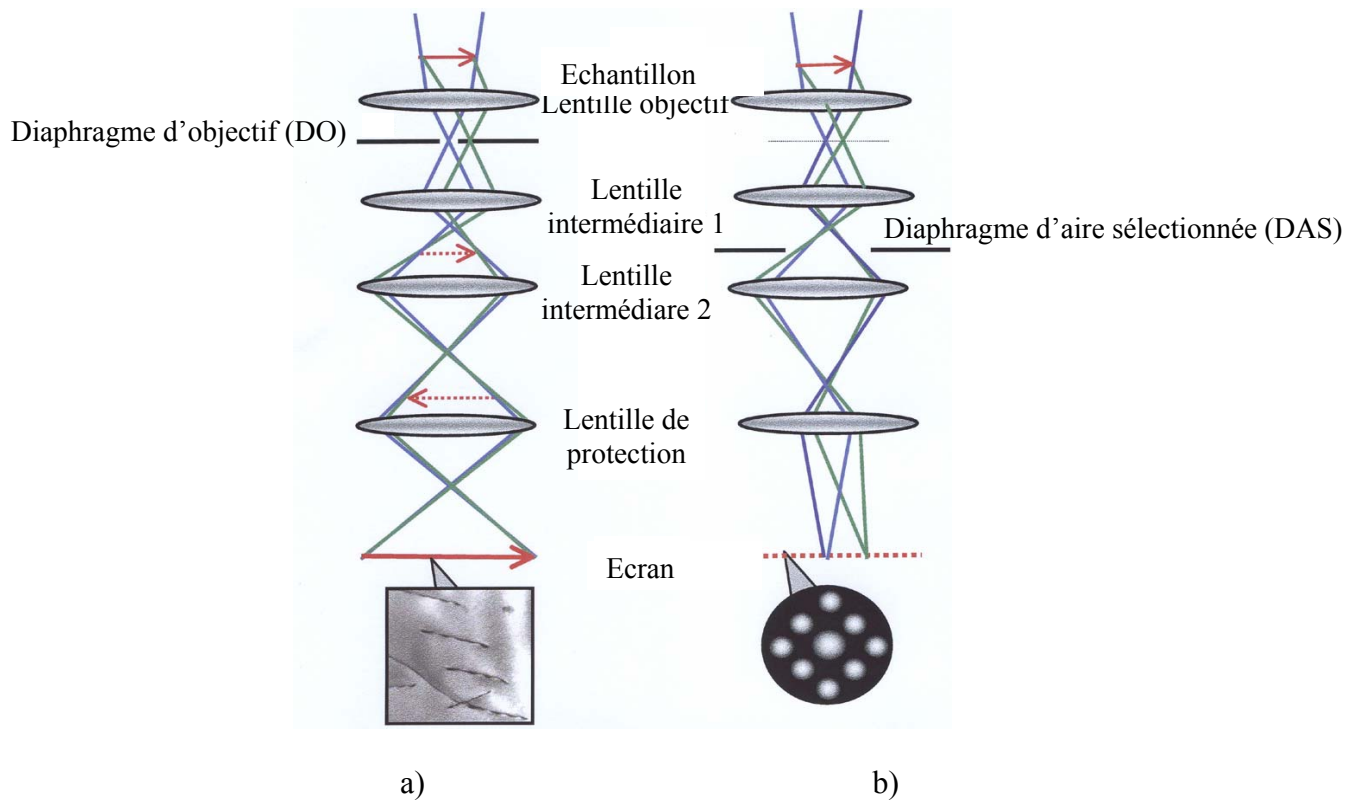
### **A.7.1. Principe de la microscopie en transmission et de l'imagerie en mode HAADF**

Cette technique reste l'un des outils les plus performants pour l'obtention d'informations sur le plan microstructural, grâce à la diffraction, sur la visualisation à l'échelle nanométrique, via l'imagerie et, sur le plan chimique par l'intermédiaire de détecteur spectroscopique appropriés. Le mode image et le mode diffraction sont présentés sur la figure A.7.1. Lorsqu'un objet est aminci et percé, les bords du trou sont assez minces pour être transparents aux électrons, c'est la transmission électronique. En utilisant les diaphragmes, une variation de la convergence du système de projection est possible, ce qui conduit à l'obtention sur l'écran d'une image ou d'un diagramme de diffraction.

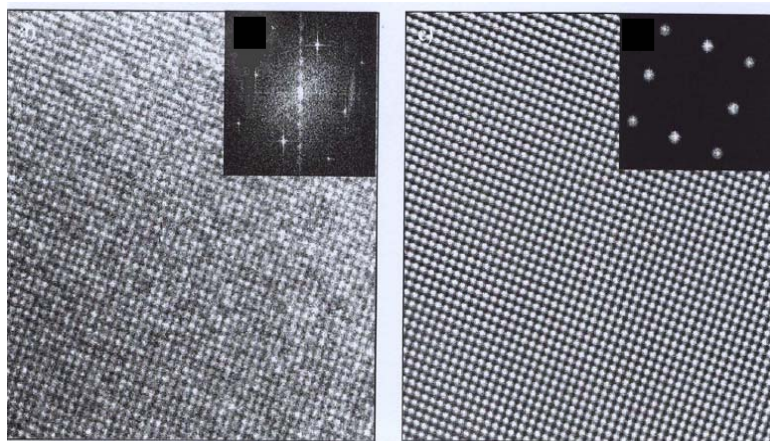
Dans le cas du mode diffraction, seules les ondes diffractées sous différents angles sont considérées. En effet, les interférences constructives des ondes diffusées dans un réseau cristallin obéissent à la loi de Bragg :  $\lambda = 2d \sin\theta$ , en formant des faisceaux diffractés à la sortie cristal. La région d'intérêt de l'échantillon est obtenue grâce au diaphragme d'aire sélectionnée (DAS), ce qui conduit à la formation d'un diaphragme de diffraction sur l'écran. C'est l'image agrandie d'une section plane du réseau réciproque, perpendiculaire à la direction du faisceau incident. L'indexation par la suite d'un diaphragme de diffraction nécessite la mesure des distances  $R_{hkl}$  entre la tache centrale et les taches voisines caractérisées par les indices hkl. La relation entre la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  liée au plan hkl et,  $R_{hkl}$  est la suivante :  $d_{hkl}R_{hkl} = L\lambda$ , L étant la longueur de caméra sélectionnée sur le microscope et  $\lambda$  la longueur d'onde. La comparaison entre les distances interréticulaires obtenues par cette relation et celle qui existent dans la base de données JC-PDF, nous permettrait d'identifier les composés qui peuvent correspondre à l'échantillon analysé. Ce dépouillement peut être appuyé par la mesure des angles de diffractions associés, qui correspondent aux angles entre les plans de diffractions, ce qui nous renseigne sur la structure du cristal à l'origine de la diffraction.

La visualisation des défauts microstructuraux est possible via le mode imagerie, il consiste en la formation d'images à résolution limitée (1 nm). Le diaphragme de contraste localisé dans le plan focal de la lentille objectif, appelé diaphragme objectif (DO), nous donne la possibilité de choisir entre une onde transmise (images en champ clair), ou une onde diffractée (image en champ sombre). C'est ce mode d'imagerie qui est utilisé dans la plupart des MET conventionnels.

Le mode avec lequel nous avons réalisé nos images est le mode imagerie de haute résolution. Ce mode d'imagerie est différent du mode d'imagerie classique ou conventionnel. Il est basé sur le principe de contraste des phases. En effet, lorsque les distances visualisées sont de l'ordre des paramètres du réseau cristallin, un nouveau contraste qui est lié à la structure apparaît et se superpose au contraste de diffraction.



a) b)  
**Figure A.7.1** : Modes de fonctionnement du MET :  
 a) Mode imagerie : DO placé dans le plan focal de l'objectif  
 b) Mode diffraction : DAS placé dans le plan d'une image intermédiaire



**Figure A.7.2** : Image expérimentale de haute résolution (à gauche) et son diffractogramme numérique obtenu par transformée de Fourier (à droite) [Ace-07]

Ce contraste est lié à la projection des colonnes d'atomes dans la direction du faisceau, un contraste de phase qui transforme en intensité le déphasage des ondes électronique en sortie du cristal, permet la visualisation de ces colonnes d'atomes. La répartition de l'intensité dans ce mode d'imagerie s'approche d'une convolution du potentiel projeté par la transformée de Fourier. L'intérêt pratique de cette constatation, c'est la possibilité via le calcul des transformées de Fourier de conserver seulement les détails périodiques de l'image. La résolution dans ce mode d'imagerie de haute résolution est de l'ordre de 0,19 nm. La figure A.7.2, montre un exemple d'image obtenue en mode haute résolution.

---

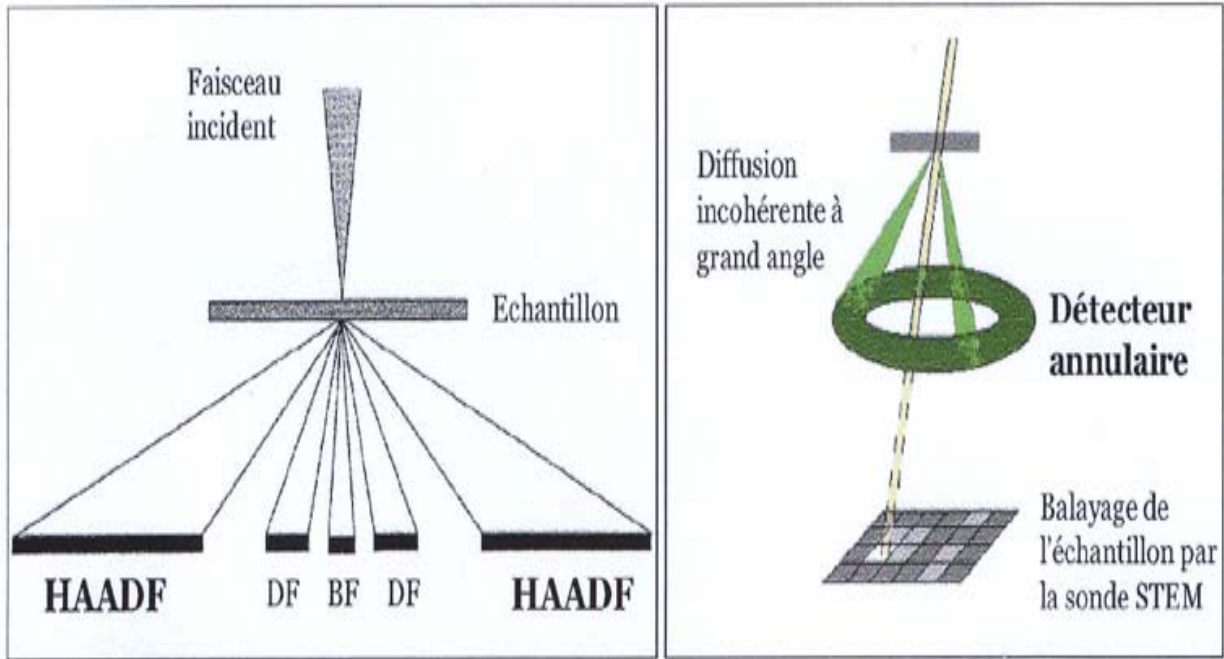
Une analyse chimique semi quantitative est possible via un détecteur de type EDX (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy). Le principe est basé sur la collecte des rayons X et la mesure de l'énergie des photons émis. La différence d'énergie des niveaux atomiques fondamentale et excitée des atomes  $\Delta E$ , est définie par la relation d'Einstein  $\Delta E = h\nu$ . Ainsi, il est facile de remonter aux atomes responsables de l'émission. La quantification est obtenue par le comptage du nombre de photons reçus par unité de temps pour chaque élément.

L'autre apport c'est la possibilité d'acquérir des images MET en mode balayage en transmission avec un détecteur annulaire à champ sombre à grand angle STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy-High Angle Annular Dark Field). Cette technique repose sur la détection des électrons diffusés de manière quasi-élastique mais incohérente, à des angles très supérieurs aux angles de Bragg, via un détecteur approprié. La figure A.7.3 montre le schéma de principe de cette technique. D'un point de vue théorique, l'intensité diffusée est proportionnelle au carré du facteur de diffusion de Rutherford [Lor-94] :

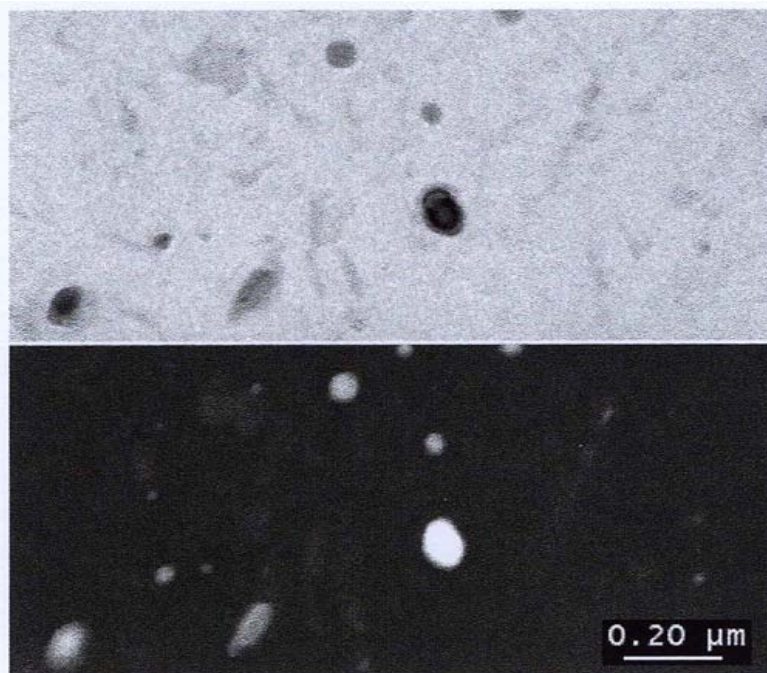
$$F_{\text{atome}}(q) = \frac{Z}{2\pi^2 a_0 q^2} \quad (\text{E.A.7.1})$$

Avec :  $q$  égal à  $2\sin\theta/\lambda$ ,  $a_0$  le rayon de Bohr, et  $Z$  le numéro atomique. Ce qui conduit à une dépendance en  $Z^2$  de l'intensité de l'intensité recueillie en mode HAADF. En d'autres termes, les images obtenues sont des images à contrastes chimique important, en s'affranchissant du contraste de diffraction parce que les angles de collections sont plus importants que les angles de diffraction de Bragg. L'intérêt de cette technique pour notre étude, c'est la révélation des précipités métalliques dans la couche d'oxyde, ce qui est très difficiles avec l'imagerie en MET classique. La figure A.7.4 montre une acquisition en mode MET classique et en mode HAADF, lors d'une étude de carbures métallique [Ace-07]. Le contraste est très satisfaisant et en plus de cela des particules qui à peine apparaissent en MET classique sont visibles est bien contrastées en mode HAADF.





**Figure A.7.3** : Schéma de principe de la détection des électrons en mode champ sombre annulaire à grand angle (HAADF), champ sombre simple (DF) ou champ clair (BF)



**Figure A.7.4** : Illustration de l'intérêt du mode HAADF pour le contraste dans l'étude de la précipitation [Ace-07]

## A.6.2. Préparation des lames minces (coupes transverses)

L'objectif étant de caractériser l'extrême surface, il a fallu réaliser une observation de la couche d'oxyde en section transverse. Les échantillons d'une surface de 1 cm<sup>2</sup> sont découpés en deux parties de 2,5 mm de longueur. Les deux surfaces d'oxydes sont en suite collées l'une contre l'autre par une résine epoxy (Araldite), ensuite un saucissonnage de films de 0,5 mm d'épaisseur précède le polissage mécanique qui va jusqu'à 10 µm, grâce à un dispositif tripod qui permet d'assurer l'horizontalité de l'échantillon. Enfin, un amincissement ionique à 4 KeV par un PIPS (precision ion polishing system), suivie d'une abrasion à 2 KeV à faible angle ( $\pm 7^\circ$ ) permettront d'avoir une lame de quelques nanomètres. Les étapes de cette préparation sont décrites dans la figure A.7.5.

### PREPARATION DES COUPES TRANSVERSES

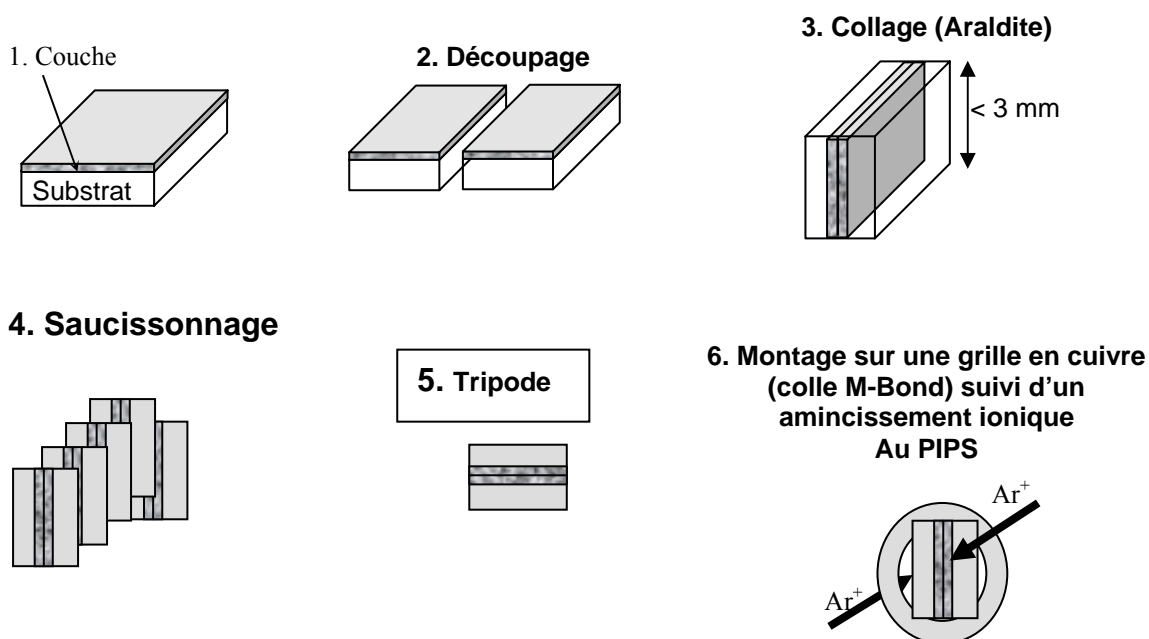


Figure A.7.5 : Préparation des lames minces

---

# ANNEXE 8

*Principe de la Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires.*

### A.8.1. Dispositif expérimental pour les analyses SIMS

Lors de notre étude, le dispositif utilisé est un analyseur SIMS IMS 3F Cameca. Il est composé d'une source d'ions primaires, d'un système optique, d'une lentille d'extraction d'ions secondaires, d'un spectromètre de masse, d'une chaîne de comptage et d'un système d'alimentation et de traitement de données.

La figure A.8.1 présente le schéma de principe de l'analyseur SIMS.

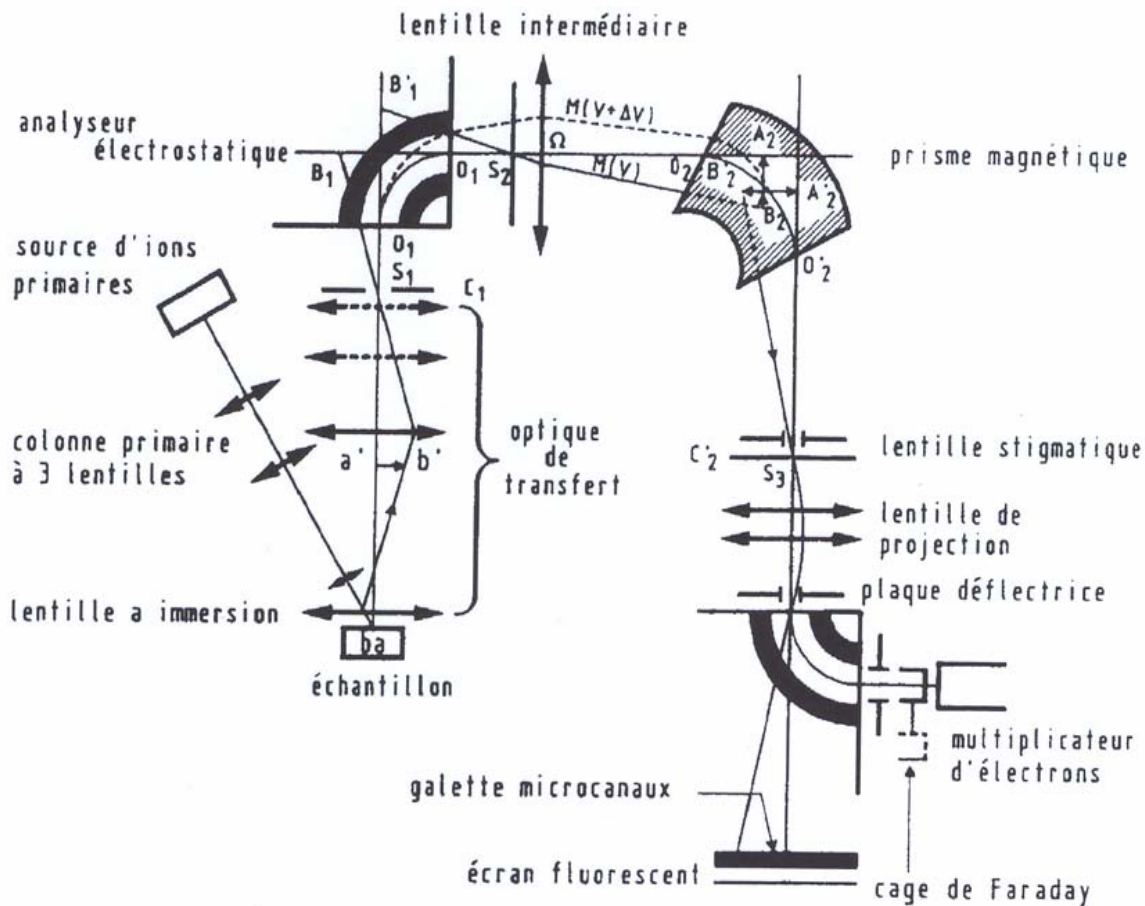


Figure A.8.1 : Schéma de principe d'un analyseur SIMS IMS 3F Cameca [Fav-93]

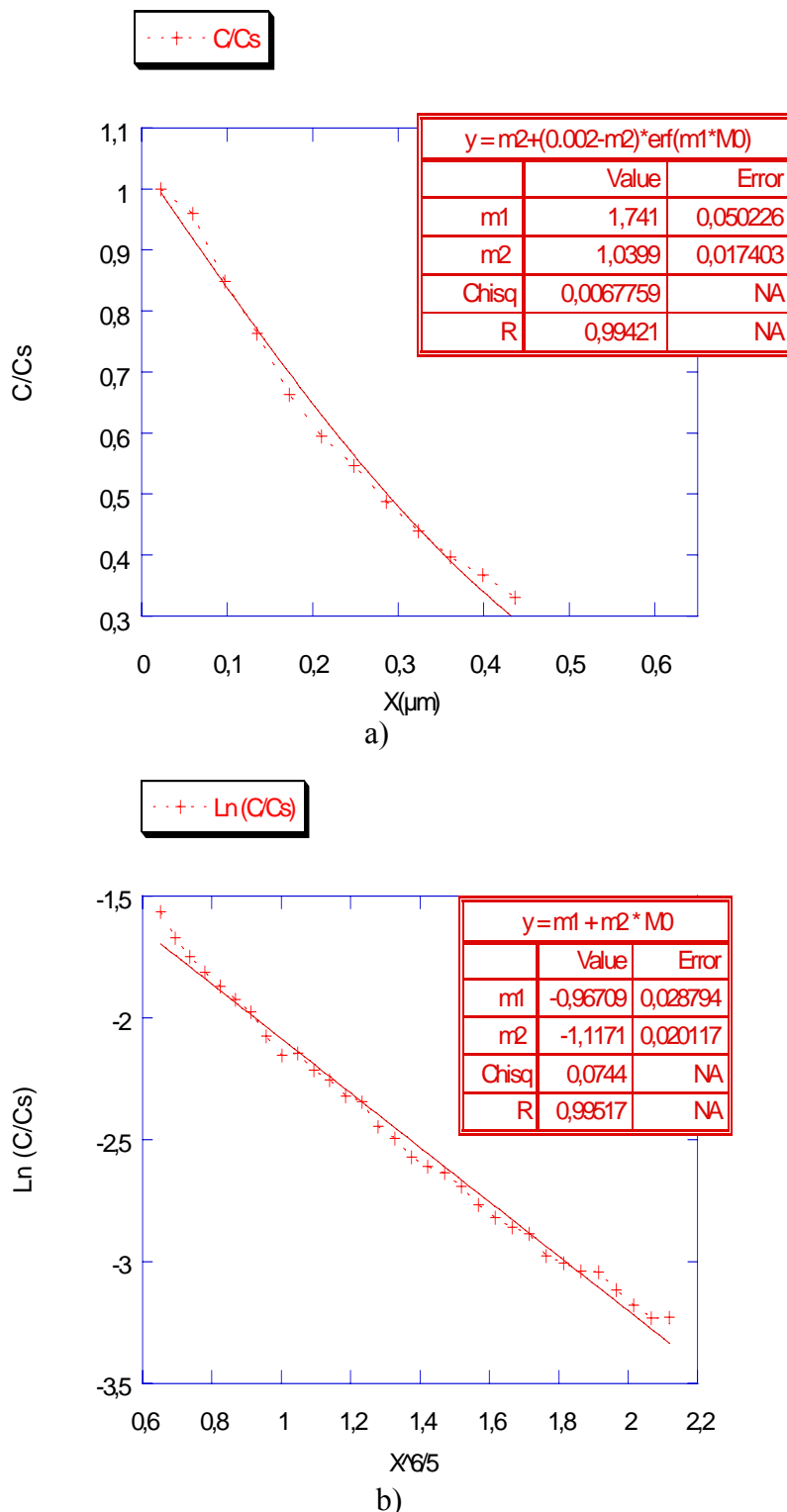
Le faisceau primaire de pulvérisation est en général constitué d'ions césium ( $\text{Cs}^+$ ), d'oxygène ( $\text{O}^{2+}$ ), d'argon ( $\text{Ar}^+$ ) ou de gallium ( $\text{Ga}^+$ ). L'énergie d'incidence peut varier entre 1 et 30 keV. Ce domaine énergétique permet d'analyser une surface sur une profondeur de 1 à 10 nm (résolution en profondeur).

La vitesse de pulvérisation de l'échantillon varie entre 0,5 et 5 nm/s. Elle dépend de l'intensité du faisceau incident, de la densité du matériau analysé et de son orientation. La profondeur analysée est limitée à une vingtaine de microns avec cette technique. Le temps d'abrasion peut être converti en épaisseur, si la profondeur du cratère final a été mesurée à l'aide d'un profilomètre (sous réserve que la vitesse d'abrasion reste constante lors de l'analyse).

La nature chimique des ions du faisceau incident a une influence non négligeable sur le rendement d'ionisation des éléments présents dans l'échantillon à analyser. Si l'on souhaite obtenir des rendements d'ionisation élevés pour les ions positifs, la pulvérisation est réalisée avec des ions électronégatifs. Si les ions d'intérêt sont chargés négativement, la pulvérisation s'effectue avec des ions positifs. Notre objectif lors de cette étude était d'étudier les profils de l'oxygène 18 dans différentes couches. Par conséquent, les échantillons ont été pulvérisés avec des ions césium ( $\text{Cs}^+$ ).

## A.8.2. Ajustement des profils (Résolution de Whipple et Le Claire) (Zr-1%Nb)

Nous avons décrit, dans le paragraphe IV.4, le principe d'exploitation des profils de l'oxygène 18 pour déterminer les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains. Dans cette annexe 8 sont présentés, respectivement, sur les figures A.8.2a et A.8.2b, les ajustements réalisés pour évaluer le coefficient de diffusion apparent et la pente,  $P_{jg}$ , de la courbe  $-\ln C$  vs  $x^{6/5}$  pour l'alliage Zr-1%Nb.



**Figure A.8.2 :** Ajustement des courbes expérimentales obtenues sur l'alliage Zr-1%Nb (traitement temps court) :

- a) détermination de  $D_{app}$
- b) détermination de  $P_{jg}$