



HAL
open science

Modélisation de la corrosion des alliages de zirconium par l'eau : application aux éléments de combustible nucléaire

Paul Buttin

► **To cite this version:**

Paul Buttin. Modélisation de la corrosion des alliages de zirconium par l'eau : application aux éléments de combustible nucléaire. Matériaux. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI041 . tel-00647292

HAL Id: tel-00647292

<https://theses.hal.science/tel-00647292>

Submitted on 1 Dec 2011

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Paul BUTTIN

Thèse dirigée par **Bernard BAROUX** et
codirigée par **Pierre BARBERIS**

préparée au sein du **Laboratoire SIMAP**
dans l'**École Doctorale IMEP-2**

Modélisation de la corrosion des alliages de zirconium par l'eau : application aux éléments de combustible nucléaire

Thèse soutenue publiquement le **31 août 2011**,
devant le jury composé de :

M. Bernard NORMAND

Professeur INSA Lyon, Président

M. Roland OLTRA

Directeur de recherche Université de Bourgogne Dijon, Rapporteur

Mme. Clara DESGRANGES

Ingénieur de recherche CEA Saclay, Rapporteur

M. Bernard BAROUX

Professeur INPG Grenoble, Membre

M. Pierre BARBERIS

Ingénieur de recherche CEZUS Ugine, Membre

M. Brahim MALKI

Ingénieur de recherche INPG Grenoble, Membre

M. Jean-Pierre BADIALI

Directeur de recherche ENSCP Paris, Membre



Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés. Je remercie Michel Pons de m'avoir accueilli dans ce laboratoire et Nathalie Teboul du groupe AREVA pour avoir permis le financement de cette thèse.

J'aimerais remercier Clara Desgranges et Roland Oltra pour avoir consacré une partie de leur temps afin de juger ce travail, ainsi que Bernard Normand pour avoir accepté de présider le jury de thèse. J'adresse également mes remerciements à Jean-Pierre Badiali pour sa participation au jury.

Je remercie Bernard Baroux, directeur de la thèse, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ses compétences scientifiques et le soutien sans faille qu'il m'a apporté tout au long de ce parcours.

Mes remerciements vont aussi à Pierre Barberis, co-directeur de la thèse et instigateur de cette étude, pour m'avoir accordé sa confiance, sa disponibilité et sa rigueur scientifique pour mener ce travail à son terme.

J'adresse également mes remerciements à Brahim Malki pour ses conseils dans les méthodes de simulation numérique et pour les discussions scientifiques que nous avons eues au cours de ces trois années et qui m'ont beaucoup apporté.

Je remercie également Damien Kaczorowski, Petra-Brit Hoffman et Jean-Jérôme Vermoyal pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour les discussions sur les aspects expérimentaux de la shadow corrosion.

Je voudrais aussi remercier Jacques Fouletier, qui a apporté son soutien à ce travail et Ricardo Nogueira qui m'a fait profiter de ses compétences scientifiques au commencement de cette étude.

Je remercie également Jérôme, Thomas, Ludovic, Minh-Thi, Ismael, Sylvain, Mathieu et Jochen pour les bons moments passés au laboratoire.

Mes remerciements et ma gratitude vont à ma famille pour son soutien et ses remarques, particulièrement pendant la fin de la rédaction.

Pour finir, je remercie Caroline pour sa patience, sa bonne humeur et sa présence.

Table des matières

Tableau récapitulatif des notations les plus utilisées	9
Introduction	13
Chapitre 1. Contexte de l'étude	19
1. Bref aperçu des réacteurs nucléaires	21
1.1 Conditions chimiques et thermodynamique dans la cuve d'un réacteur	21
1.2 Le zirconium : un élément essentiel des assemblages de combustible.....	22
1.2.1 L'assemblage de combustible dans les REB.....	22
1.2.2 Quelques éléments sur le zirconium.....	23
1.2.2.1 Propriétés physiques du zirconium	23
1.2.2.2 Le Zircaloy.....	24
1.2.2.3 La zircone	25
2. L'oxydation du zirconium.....	26
2.1 Oxydation du zirconium hors irradiation	27
2.1.1 Cinétique d'oxydation	27
2.1.2 Porteurs de charges dans le film.....	29
2.1.3 Effets de l'hydrogène	30
2.1.4 Effets des éléments d'alliage et des précipités	33
2.2 Oxydation du zirconium sous irradiation	35
3. La shadow corrosion du zirconium.....	37
3.1 Définition de la shadow corrosion.....	37
3.2 Expériences réalisées en réacteurs de recherche	38
3.2.1 Description générales des tests et des échantillons	39
3.2.1.1 Les trois réacteurs de recherche utilisés	39
3.2.1.2 Matériaux utilisés pour les électrodes.....	40
3.2.2 Réacteur de Studsvik.....	41
3.2.2.1 Conditions expérimentales.....	41
3.2.2.2 Résultats.....	41
3.2.3 Réacteur du MIT	41
3.2.3.1 Conditions expérimentales.....	41
3.2.3.2 Résultats.....	43
3.2.4 Réacteur de Halden	44
3.2.4.1 Conditions expérimentales.....	44
3.2.4.2 Résultats.....	45

3.2.5 Conclusion des tests	46
3.3 Mécanismes proposés pour la shadow corrosion	47
3.3.1 Couplage galvanique entre la gaine et la contre-électrode	47
3.3.2 Radiolyse locale	47
4. Objectifs et programme de travail	48
4.1 Problèmes à résoudre	48
4.2 Objectifs	50
4.3 Plan de travail.....	50
4.4 Méthodes utilisées	52
4.4.1 Éléments finis.....	52
4.4.2 Traitement des données de sorties.....	54
4.5 Plan du mémoire.....	55
Chapitre 2. Étude du couplage galvanique	57
1. Modélisation du couplage galvanique.....	59
2. Mise en équation du problème.....	61
2.1 Géométrie du système et équation pilote	61
2.2 Conditions aux limites.....	62
2.2.1 Définition du courant cathodique.....	62
2.2.2 Définition du courant anodique.....	63
2.3 Traitement et analyse de l'épaisseur d'oxyde	64
2.4 Conditions de simulation.....	65
3. Résultats.....	66
3.1 Choix d'un point de fonctionnement.....	66
3.2 Effets des paramètres de volume sur la shadow corrosion.....	68
3.2.1 Effet de la distance entre les électrodes	68
3.2.2 Effet de la conductivité de l'électrolyte	69
3.3 Effets des courants aux électrodes.....	71
3.3.1 Niveau du courant anodique.....	71
3.3.2 « Pente » du courant anodique	72
3.3.3 Niveau du courant cathodique.....	74
3.3.4 Effet de la présence d'un oxyde de surface.....	75
4. Discussion	78
4.1 Bilan des simulations	78
4.2 Limites des hypothèses utilisées.....	81

Chapitre 3. Modèle d'oxydation du zirconium	85
1. Contexte de la modélisation	87
2. Élaboration du modèle	88
2.1 Hypothèses de construction.....	88
2.2 Ensembles conservatifs	89
2.3 Correspondance expérimentale	91
3. Application à l'oxydation du zirconium	92
3.1 Réaction chimique dans le volume de l'oxyde.....	92
3.2 Détermination du coefficient de diffusion chimique.....	93
3.3 Équation pilote	95
3.4 Conditions aux limites.....	96
3.4.1 Interface interne	97
3.4.2 Interface externe.....	97
3.5 Conditions de simulation.....	98
4. Résultats.....	100
4.1 Effet du piégeage des électrons	100
4.1.1 Effet du piégeage sur les profils de concentration des défauts.....	100
4.1.2 Effet du piégeage sur le coefficient de diffusion chimique.....	101
4.1.3 Effet du piégeage sur les cinétiques d'oxydation.....	102
4.2 Effet du coefficient de transport des défauts	104
4.2.1 Effet du coefficient de diffusion des lacunes	104
4.2.2 Effet du rapport des coefficients de diffusion des lacunes	105
4.2.3 Effet du coefficient de diffusion des électrons.....	106
4.3 Effet de la stœchiométrie définie aux limites.....	109
4.4 Comparaison avec des points expérimentaux	111
5. Discussion	112
5.1 Bilan des simulations	112
5.2 Limites du modèle d'oxydation.....	113
Chapitre 4. Effets des interfaces sur la cinétique d'oxydation	117
1. Intégration des interfaces dans le modèle d'oxydation	119
2. Prise en compte des effets de la polarisation anodique à l'interface interne	121
2.1 Méthode d'extraction des courbes de polarisation du modèle d'oxydation	121
2.1.1 Obtention de l'énergie de formation des défauts.....	121
2.1.2 Rôle de la polarisation anodique	123
2.1.3 Détermination du courant net traversant l'oxyde	124

2.2 Effet de la charge d'espace sur les courbes de polarisation	125
2.2.1 Modification de la condition aux limites en fonction de la charge d'espace	125
2.2.2 Exemples de courbe de polarisation extraite du modèle d'oxydation.....	128
2.2.3 Distinction des effets de volumes et des effets d'interface	130
2.2.4 Effet du nombre de transport ionique.....	131
2.3 Effet des états de surface sur la barrière de potentiel	132
2.3.1 Modélisation de l'interface Métal/Oxyde	132
2.3.2 Effets des facteurs clés de l'interface	134
2.3.3 Barrière de Schottky	136
3. Prise en compte des effets de la polarisation anodique à l'interface externe.....	137
3.1 Ancrage du niveau de Fermi	137
3.2 Effet de l'ancrage du niveau de Fermi sur les états de surface à l'interface externe.....	139
4. Effet de l'hydrogène sur l'énergie de formation des lacunes d'oxygène	140
4.1 Méthode de calcul	141
4.1.1 Formule générale donnant l'énergie de formation	141
4.1.2 Potentiel chimique de l'oxygène et de l'hydrogène	142
4.1.3 Comparaison avec des résultats issus de la littérature.....	143
4.2 Énergies de formation des défauts.....	144
4.2.1 Atmosphère sèche	144
4.2.2 Milieu aqueux.....	146
4.3 Conséquences pour l'oxydation du zirconium	147
5. Discussion	149
5.1 Bilan des simulations	149
5.2 Limites des hypothèses utilisées.....	151
Chapitre 5. Synthèse et discussion.....	155
1. Modélisation élémentaire de la shadow corrosion.....	157
2. Mécanisme complémentaire	159
2.1 Hypothèses de travail	159
2.2 Simulation numérique	162
2.2.1 Conditions de simulation.....	162
2.2.2 Mise en équation du problème	163
2.2.3 Résultats	164
2.3 Limites du mécanisme complémentaire	166
2.4 Éléments pour la suite de cette étude	167
3. Discussion sur les effets métallurgiques.....	168
3.1 Modèle d'oxydation en deux dimensions.....	168
3.2 Perspectives pour l'étude de la composition de l'alliage	171

Conclusion.....	175
Annexes.....	181
Annexe A : Formulation faible	183
Annexe B : Au-delà des solutions idéales : concept de « building unit »	185
Annexe C : Notion de polarons.....	189
Annexe D : Théorie des ensembles conservatifs.....	191
Bibliographie.....	197

Tableau récapitulatif des notations les plus utilisées

Notation	Unité	Signification
R	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	Constante des gaz parfait
T	K	Température
F	$C \cdot mol^{-1}$	Constante de Faraday
N_a	mol^{-1}	Nombre d'Avogadro
k_B	$J \cdot K^{-1}$	Constante de Boltzmann
q	C	Charge élémentaire de l'électron
<i>Chapitre 2</i>		
ϕ	V	Potentiel électrostatique dans l'électrolyte
V	V	Potentiel d'électrode
σ	$S \cdot m^{-1}$	Conductivité de l'électrolyte
i_c	$\mu A \cdot cm^{-2}$	Densité de courant cathodique
i_a	$\mu A \cdot cm^{-2}$	Densité de courant anodique
V_{0c}	V	Potentiel du couple O_2/H_2O
b_c	V	Pente de Tafel pour le courant cathodique
V_{0a}, b_a	V	Paramètres de la loi anodique empirique
d	mm	Distance entre les électrodes
κ_{Zr}	$S \cdot m^{-1}$	Conductivité de la zirconie
<i>Chapitre 3</i>		
e_{ox}	μm	Épaisseur d'oxyde
μ_O	$J \cdot mol^{-1}$	Potentiel chimique de l'oxygène
c_O	cm^{-3}	Concentration en oxygène
J_O	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	Flux d'oxygène dans l'oxyde
V_m	$m^3 \cdot mol^{-1}$	Volume molaire de la zirconie
c_i	cm^{-3}	Concentration en espèce i dans la zirconie
D_i	$m^2 \cdot s^{-1}$	Coefficient de diffusion de l'espèce i dans la zirconie
D^δ	$m^2 \cdot s^{-1}$	Coefficient de diffusion chimique
$\delta_{int/ext}$	/	Écart à la stoechiométrie aux interfaces
E	eV	Énergie d'activation de la réaction chimique

Chapitre 4

E_{For}	eV	Énergie de formation d'un défaut
ε_F	eV	Niveau de Fermi
N_{sites}	cm ⁻³	Nombre d'atome par unité de volume
z_i	/	Charge de l'espèce i
j_{ext}	μA.cm ⁻²	Courant net traversant l'oxyde
ϕ_0	eV	Hauteur de la barrière de Schottky
ϕ_M	eV	Travail d'extraction du métal
χ_S	eV	Affinité électronique de l'isolant
ε_c	eV	Niveau de la bande de conduction de l'oxyde
ε_V	eV	Niveau de la bande de valence de l'oxyde
$\Delta\phi$	eV	Potentiel de charge d'espace
V_{int}	V	Potentiel appliqué
ϕ_B	eV	Barrière de Schottky généralisée
E_{CN}	eV	Point de charge nulle
N_{SS}	cm ⁻² .eV ⁻¹	Densité surfacique des états de surface
γ	/	Coefficient de partage
μ_H	J.mol ⁻¹	Potentiel chimique de l'hydrogène

Introduction

La première barrière de confinement du combustible dans les réacteurs nucléaires est assurée par les crayons dont la gaine est en alliage à base de zirconium. La corrosion de ces gaines de confinement limite la durée de vie des assemblages de combustibles. Cette étude, réalisée au sein d'une collaboration entre le laboratoire SIMAP de l'INPG de Grenoble et le groupe AREVA, se focalise sur un renforcement local de la corrosion de la gaine appelée la « *shadow corrosion* ». Ce phénomène, observé dans les réacteurs à eau bouillante (cf. Figure 1), consiste en une augmentation de l'épaisseur d'oxyde dans les zones de l'assemblage qui sont à proximité d'autres éléments de l'assemblage en Inconel.

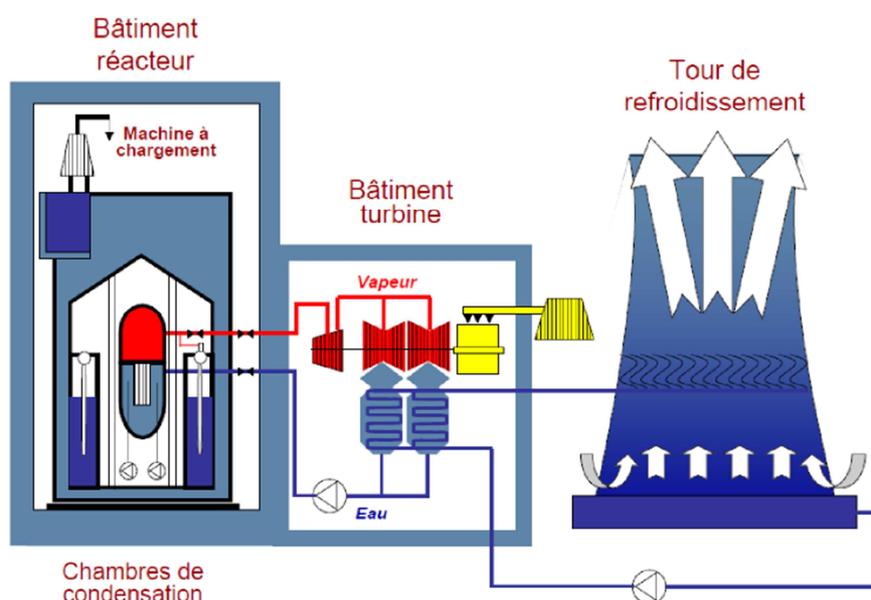


Figure 1 : Réacteur à Eau Bouillante

Des séries d'expériences réalisées à la fin des années 90 dans des réacteurs de recherche aux États-Unis, en Suède et en Norvège ont mis en évidence les principaux facteurs intervenant dans ce mécanisme. L'objectif de ce travail est de compléter l'analyse de ces expériences par le développement de modèles numériques et de dégager des pistes de réflexion détaillées des mécanismes de la *shadow corrosion*. Une meilleure compréhension de ce phénomène passe par la mise en place de deux études parallèles :

- Étude électrochimique du couplage galvanique
- Étude de l'oxydation du zirconium

À travers l'étude électrochimique, nous nous intéressons au couplage galvanique ayant lieu entre la gaine en Zircaloy et une contre électrode en contact avec celle-ci afin d'identifier des facteurs de contrôles de ce phénomène. L'étude de l'oxydation du zirconium consiste à approfondir la compréhension de la polarisation anodique par le développement d'un modèle de transport dans l'oxyde.

Le présent mémoire est composé de cinq chapitres au cours desquels sont détaillés les facteurs importants intervenant dans la shadow corrosion :

Le premier chapitre présente le contexte de cette étude. L'analyse bibliographique rappelle les principales connaissances concernant l'oxydation du zirconium et décrit les expériences réalisées en réacteur de recherche pour l'étude de la shadow corrosion et les résultats obtenus. L'analyse des conclusions de cette série d'expériences aboutit naturellement à une démarche de travail s'appuyant en parallèle sur l'électrochimie et sur la physique des matériaux.

La modélisation électrochimique du couplage galvanique dans l'assemblage de combustible est l'objet du deuxième chapitre. Ce modèle est fondé sur un mécanisme proposé dans la littérature. Les résultats, en accord avec les mesures expérimentales provenant de la série des expériences en réacteur de recherche, révèle des facteurs clés contrôlant les profils de corrosion de la gaine.

Une modélisation de l'oxydation du zirconium est proposée au troisième chapitre. Les équations sont écrites suivant les principes de la thermodynamique des processus irréversibles considérant le transport de plusieurs défauts dans la zircone. L'évolution de l'épaisseur dans le temps est déduite des flux ionique et électronique traversant l'oxyde. Ce modèle étudie notamment les effets de la réactivité chimique des défauts dans l'oxyde. Les cinétiques d'oxydations obtenues par le modèle correspondent aux ordres de grandeurs des mesures expérimentales existant dans la littérature.

Le quatrième chapitre se focalise sur les effets des interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte sur la cinétique d'oxydation du zirconium. L'étude des conditions aux limites du modèle de transport met en évidence le rôle de la polarisation et de l'hydrogène provenant de la dissociation de l'eau en surface. L'influence des charges d'espace et des états de surface électroniques sur les courbes intensités-potential est étudiée. Concernant l'hydrogène, des études thermodynamiques réalisées à partir de calcul ab initio montrent l'effet de l'hydrogène sur la stabilité des défauts dans la zircone.

Une synthèse des résultats obtenus est présentée au cinquième chapitre, un mécanisme pour la shadow corrosion est alors proposé. Ce chapitre contient également une discussion complémentaire sur l'effet possible de l'augmentation locale de la concentration en produits de la radiolyse de l'eau.

Chapitre 1

Contexte de l'étude

Dans ce chapitre nous précisons le contexte de l'étude et exposons les éléments importants pour la compréhension de l'approche utilisée. Après avoir rappelé les principales connaissances sur l'oxydation du zirconium, nous nous intéressons plus particulièrement à ce qui a trait à la shadow corrosion de ce métal. Ce phénomène de renforcement local de la corrosion dispose de sa propre littérature, décrite dans ce chapitre. En particulier, les différentes expériences réalisées en réacteur de recherche sont détaillées. La démarche expérimentale et les principaux résultats obtenus sont précisés. Suite à ces travaux, deux mécanismes différents ont été proposés pour expliquer ce phénomène. Nous explicitons ces mécanismes et une analyse critique de leurs hypothèses est établie.

L'examen de la bibliographie aboutit naturellement à notre plan d'étude de la shadow corrosion. La démarche de travail que nous avons adoptée est de mener en parallèle une étude électrochimique et une étude sur la physique des matériaux. Nous allons donc développer un modèle de couplage galvanique et un modèle d'oxydation du zirconium. L'objectif est de définir les facteurs clés impliqués dans la shadow corrosion et leurs liens avec les données de l'oxydation.

La simulation numérique étant le moyen d'étude de cette thèse, nous en rappelons les grands principes sans être exhaustif. Les équations différentielles décrivant les modèles physiques sont résolues par la méthode des éléments finis. Enfin, nous précisons quelles sont les données de sortie des modèles développés dans cette thèse. Parmi les principales, figurent des cinétiques d'oxydation, des profils d'épaisseur d'oxyde et des courbes de polarisation.

1 Aperçu des réacteurs nucléaires

1.1 Conditions chimiques et thermodynamiques dans la cuve d'un réacteur

Afin de situer le contexte de l'étude, rappelons les conditions chimiques et thermodynamiques régnant dans les cuves des réacteurs nucléaires. Les réacteurs à eau pressurisée (REP) et les réacteurs à eau bouillante (REB) sont actuellement les réacteurs les plus nombreux. Le Tableau 1.1 résume les principales différences physiques dans la cuve de ces deux réacteurs.

Dans un réacteur à eau bouillante, la pression est deux fois plus faible que dans un REP. Le réfrigérant et modérateur y est sous forme diphasique et non monophasique. La densité du fluide varie de façon très importante selon la cote axiale et la position radiale dans le cœur [1]. La température est constante dans un REB, alors qu'elle est un paramètre de contrôle dans les REP.

En ce qui concerne la chimie, la concentration en O_2 est subie et H_2 se trouve à l'état de trace dans un REB. Dans le cœur d'un REP, la concentration en H_2 peut être contrôlée. Les impuretés dans le réfrigérant, et des cations tels que le fer ou le lithium, peuvent modifier la chimie du milieu [2].

Tableau 1.1 : Quelques différences importantes pour cette étude dans les conditions chimiques et thermodynamiques entre un REB et un REP [3].

	T (°C)	P (MPa)	O ₂ (ppb)	H ₂ (ppm)	Flux neutroniques (n.cm ⁻² .s ⁻¹)	pH _{25°C}
REB	288	7	~200	0.02	8.10¹³	7
REP	310-330	15	5	2-5	10¹⁴	6.9-7.4

L'étude de la corrosion en réacteur des gaines de confinement se fait fréquemment par comparaison des couches d'oxyde dans ces deux types de réacteurs [4]. Cette couche d'oxyde varie sensiblement en fonction du réacteur. Par exemple, la shadow corrosion est un phénomène propre aux réacteurs à eau bouillante [4,5] et qui peut être supprimée par l'hydrogène ajouté en REP.

L'étude de la shadow corrosion étant un des objectifs de ce travail, nous considérerons pour les modèles développés, les conditions chimiques et thermodynamiques existant dans la cuve des réacteurs à eau bouillante.

1.2 Le zirconium : un élément essentiel des assemblages de combustible

1.2.1 L'assemblage de combustible dans les REB

Dans les assemblages de combustible, les pastilles d'oxyde d'uranium sont empilées dans le crayon. La Figure 1.1 représente un schéma d'un crayon classique fermé hermétiquement. La gaine isolant le combustible est principalement en alliage de zirconium appelé Zircaloy-2.

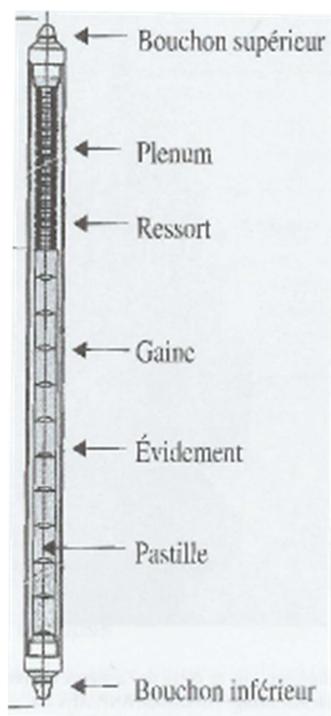


Figure 1.1 : Schéma d'un crayon. La gaine en Zircaloy isole le combustible du milieu extérieur, d'après [6].

Les variations de densité du fluide réfrigérant dans la cuve d'un REB obligent d'arranger l'assemblage de combustible sous une forme différente que pour les REP. Les crayons sont regroupés dans des boîtiers carrés placés aux quatre coins de la croix de contrôle. La Figure 1.2 illustre ce type d'assemblage de combustible. Les grilles d'espacement permettent d'assurer la cohésion des crayons dans l'ensemble. La croix de contrôle permet de contrôler la fission de l'uranium en absorbant les neutrons. Celle-ci peut coulisser, selon le besoin, le long des assemblages de combustible. La croix de contrôle et les grilles d'espacement sont les éléments de l'assemblage provoquant la shadow corrosion de la gaine en Zircaloy.

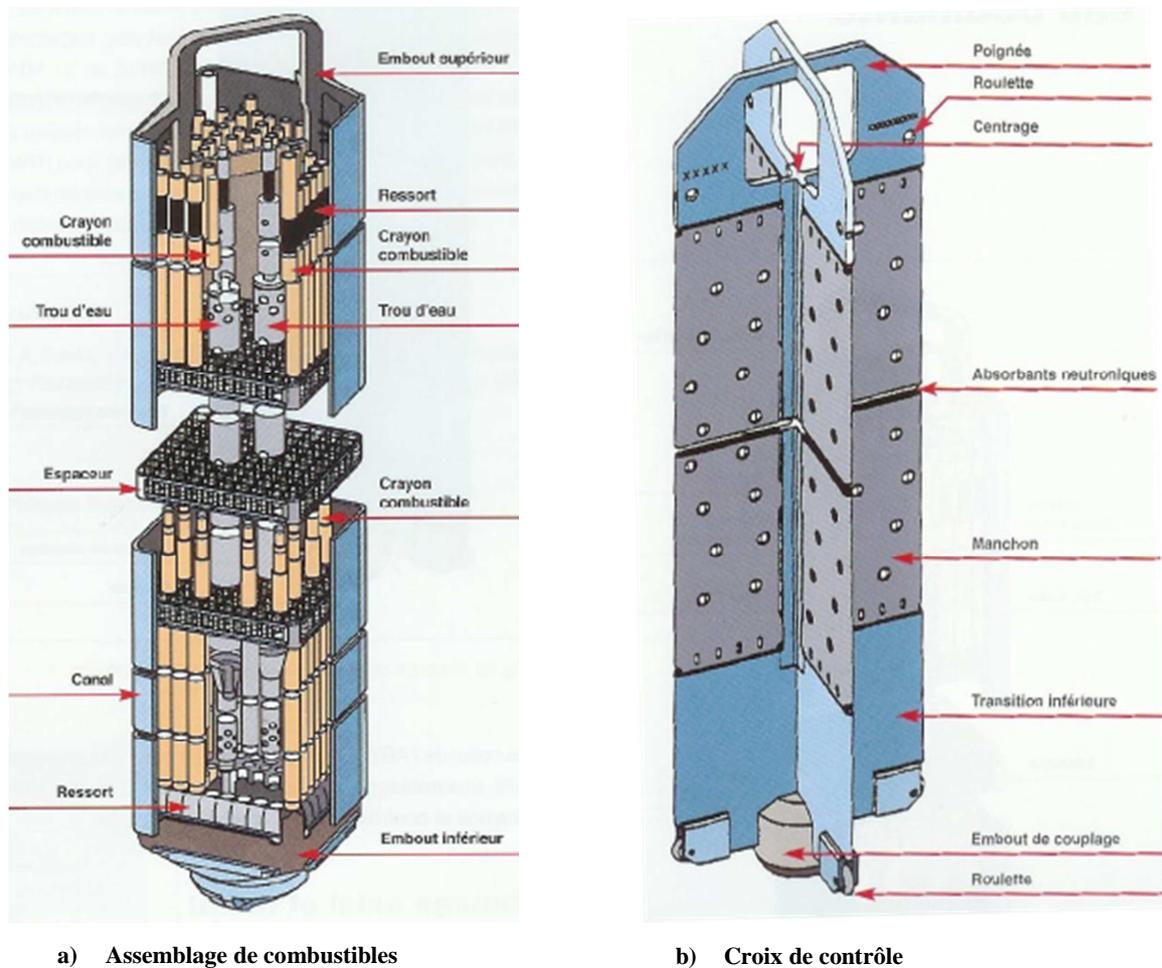


Figure 1.2 : Assemblage de combustibles pour réacteur à eau bouillante, d'après [1]. La shadow corrosion apparaît dans les parties des gaines en vis-à-vis des grilles d'espacement ou de la croix de contrôle.

1.2.2 Quelques éléments sur le zirconium

1.2.2.1 Propriétés physiques du zirconium

La gaine constitutive des crayons est la première barrière de confinement des produits radioactifs. Le zirconium et ses alliages doivent de plus assurer plusieurs fonctions dans l'assemblage de combustibles.

- Éviter la contamination du fluide caloporteur par les produits de fission.
- Assurer le transfert de l'énergie thermique produite par la fission vers le fluide caloporteur
- Être transparent pour les neutrons afin de ne pas freiner la réaction nucléaire

Le zirconium apporte un bon compromis par ses caractéristiques physico-chimiques pour la réalisation des gaines. En effet, il possède une bonne résistance à la corrosion dans l'eau à haute température, une relative bonne résistance mécanique dans les conditions d'utilisation en réacteur et une faible section efficace de capture des neutrons thermiques. C'est-à-dire que

ce métal est transparent au passage des neutrons dans la cuve du réacteur. À température ambiante, le zirconium est sous forme hexagonale compacte. Le Tableau 1.2 résume ses propriétés physiques.

Tableau 1.2 : Quelques ordres de grandeur des propriétés physiques du zirconium [5]. A température ambiante le zirconium est sous la forme allotropique hexagonale compacte.

	Moyenne	Direction [1120]	Direction [0001]
Masse volumique (kg.m ⁻³)	6500		
Dilatation thermique (K ⁻¹)	6.7x10 ⁻⁶	5.2x10 ⁻⁶	10.4x10 ⁻⁶
Module d'Young (GPa)		99	125
Paramètre de réseau (nm)		a = 0.323	c = 0.515
Conductivité th. (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	22		
Chaleur spécifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	276		
Section de capture de neutron (1 barn = 10 ⁻²⁸ m ²)	0.185		

Une différence notable avec le hafnium, composé chimique très proche et composant du minerai d'extraction, est la section efficace de capture des neutrons thermiques. A titre de comparaison, l'ordre de grandeur de la section efficace pour ce métal se situe autour de 100 barns [7]. Ainsi, en absorbant les neutrons créés lors de la fission des atomes d'uranium, le hafnium réduit le rendement de la réaction nucléaire.

1.2.2.2 Le Zircaloy

Les alliages de zirconium sont utilisés pour renforcer la résistance de ce métal à la corrosion en réacteur [5]. Les différentes nuances de cet alliage sont développées en fonction des conditions existant dans les cuves des réacteurs nucléaires.

Le Tableau 1.3 indique les spécifications ASTM pour les compositions massiques des nuances Zr-2 et Zr-4. Dans les réacteurs à eau bouillante, on utilise principalement le Zr-2 alors que l'on trouve essentiellement du Zr-4 dans les REP. Désormais, cet alliage est remplacé par de nouvelles nuances. Le Nb est ajouté comme dopant pour des alliages de zirconium comme le M5TM, développé par AREVA ou le ZIRLOTM développé par Westinghouse.

Tableau 1.3 : Composition massique des Zircaloy Zr-2 et Zr-4 [8]

	Sn	Fe	Cr	Ni	O
Zr-2	1.2-1.7	0.07-0.20	0.05-0.15	0.03-0.08	0.1-0.14
Zr-4	1.2-1.7	0.18-0.24	0.07-0.13	/	0.1-0.14

Dans les conditions standard, l'étain se trouve en solution solide dans la phase α -Zr du zirconium. L'oxygène se dissout également dans la matrice métallique.

Les autres éléments de l'alliage forment des précipités dans la matrice métallique. La micrographie réalisée par P. Rudling et G. Wikmark, représentée sur la Figure 1.3, montre la distribution et la taille des précipités [9]. La taille des précipités varie de 70 nm à 200 nm et sont distant de 1µm environ. Le traitement thermique de l'alliage permet de contrôler leurs tailles et leurs distributions.

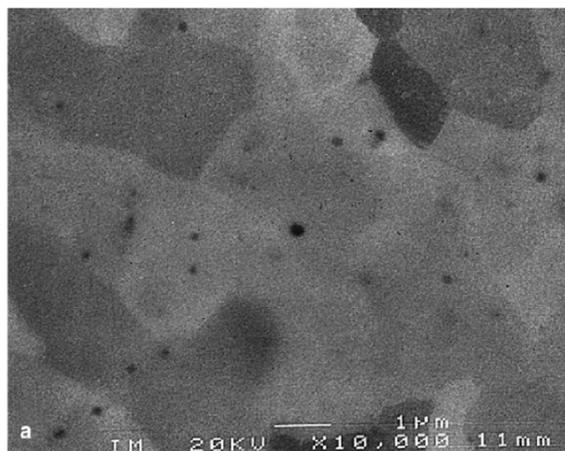


Figure 1.3 : Micrographie de précipités dans la matrice de zirconium [9]. La taille des précipités varie de 70 nm à 200 nm, ils sont dispersés environ tous les µm.

Dans les Zircaloy, il existe suivant les nuances deux compositions chimiques de précipités. Les fer-chrome, appelés phases de Laves, se trouvent à la fois dans le Zr-4 et le Zr-2. Les précipités fer-nickel, appelés phases de Zintl, sont propres au Zr-2. La stoechiométrie de ces phases est indiquée ci-dessous :

- Zr-4 : $Zr (Fe, Cr)_2$
- Zr-2 : $Zr (Fe, Cr)_2$; $Zr_2 (Fe, Ni)$

La phase de Zintl est importante pour la compréhension du gain en résistance à la corrosion sous vapeur. En effet, le Zircaloy-2 présente un très bon comportement à la corrosion sous vapeur à 500°C [5].

1.2.2.3 La zircone

La couche d'oxyde formée à la surface de la gaine est la zircone ZrO_2 . Selon les conditions de température, il existe trois formes allotropiques. Sur le Tableau 1.4 sont indiqués les paramètres de maille de ses différentes phases suivant leurs domaines d'existence en température.

Tableau 1.4 : Domaines de validité en température et paramètre de maille des différentes phases allotropiques de la zircone [10]

Structure	Température (°C)	Paramètre de maille (nm)
Monoclinique	$T < 1127$	$a = 0.510 ; b = 0.516 ; c = 0.527 ; \beta = 99^{\circ}21'$
Quadratique	$1127 < T < 2297$	$a = 0.502 ; c = 0.509$
Cubique	$2297 < T < 2707$	$a = 0.503$

Ces différentes phases sont illustrées sur la Figure 1.4. Dans un réacteur nucléaire, la phase la plus stable de la zircone est la forme monoclinique ($T < 1127$ °C). Le volume de la maille de la zircone monoclinique est plus grand que celui de la maille de zirconium. Ce rapport est quantifié par le nombre de Pilling-Bedworth qui s'élève à 1.56 dans le cas de la zircone monoclinique. Cette différence de volume des mailles élémentaires génère des contraintes mécaniques au niveau de l'interface.

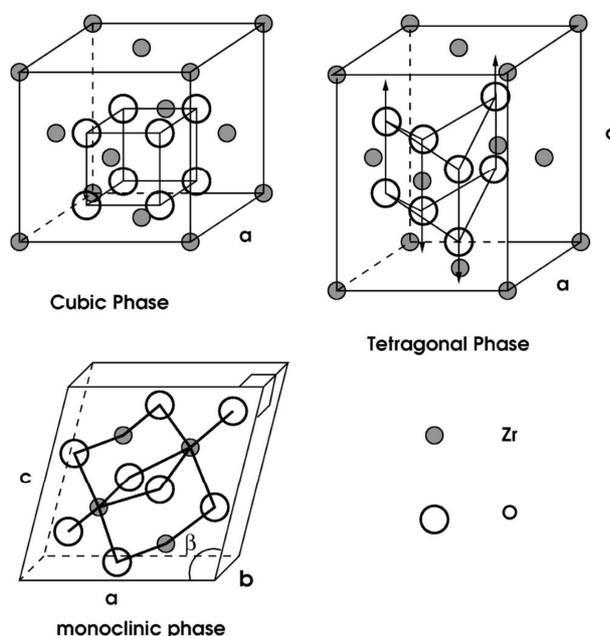


Figure 1.4 : Les différentes phases allotropiques de la zircone [10]. Pour la phase quadratique (« tetragonal phase ») les flèches indiquent les distorsions du réseau par rapport à la phase cubique. Aux conditions régnant dans la cuve d'un réacteur la phase la plus stable est la monoclinique.

Les conditions d'oxydation en réacteur créent de multiples facteurs stabilisant localement la phase quadratique. Parmi les principaux facteurs stabilisant cette phase allotropique, on trouve les contraintes mécaniques. Mais, comme nous le verrons par la suite, les précipités et l'irradiation stabilisent aussi la phase quadratique autour des défauts de structure de l'oxyde.

2 L'oxydation du zirconium

Dans cette partie, nous distinguerons l'oxydation du zirconium en autoclave hors irradiation, de l'oxydation du zirconium sous irradiation.

2.1 Oxydation du zirconium hors irradiation

2.1.1 Cinétique d'oxydation

Le zircaloy s'oxyde très lentement en autoclave. Comme l'illustre la Figure 1.5, l'épaisseur d'oxyde obtenue s'élève à quelques microns pour un an d'oxydation en autoclave à 275°C (un micron correspond à environ 15 mg.dm^{-2} de gain de masse en oxygène). Cette température est légèrement plus basse que celle du réfrigérant dans la cuve d'un REB qui se situe autour de 285°C.

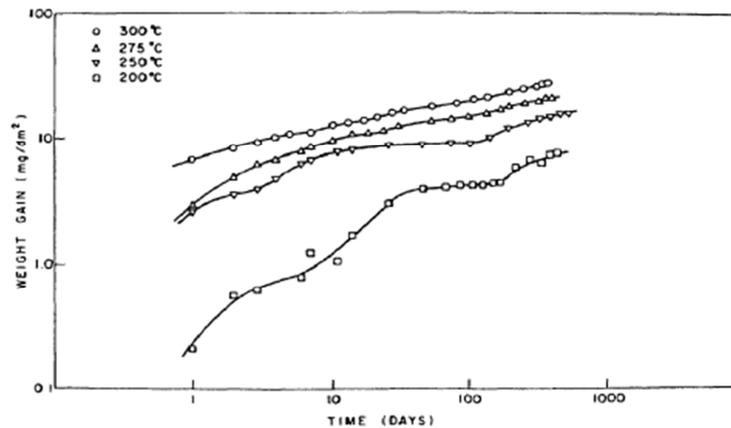


Figure 1.5 : Cinétique d'oxydation du zircaloy 2, d'après [5]. En supposant l'oxyde homogène et considérant que tout l'oxygène absorbé se convertit en oxyde, un gain de masse de 15 mg.dm^{-2} correspond à $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Pour 350 jours d'oxydation à 275 °C on obtient donc environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur d'oxyde.

La cinétique de croissance de la couche d'oxyde comporte deux phases séparée par une transition : une phase de pré-transition et une phase de post-transition. Sur la Figure 1.6 est illustrée la représentation schématique de l'oxydation du zirconium en autoclave.

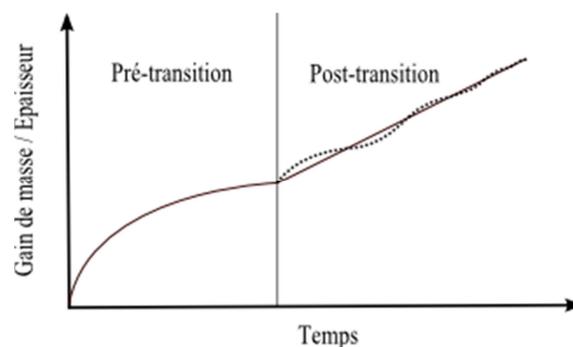


Figure 1.6 : Cinétique d'oxydation du zirconium. Le régime sous parabolique et le régime linéaire sont séparés par une phase de transition.

La couche d'oxyde formée en pré-transition est dense, alors que la couche formée en post-transition est poreuse. Les courbes expérimentales représentées sur les Figure 1.7 et Figure 1.8 illustrent ces trois phases de l'oxydation du zirconium. Cependant, les conditions d'oxydation influent sur la durée de la phase de pré-transition. La transition cinétique

s'effectue généralement pour une épaisseur d'oxyde comprise entre 1 et 4 μm . La présence de Niobium dans l'alliage rend la transition moins nette et peut la déplacer jusqu'à 10 μm [11].

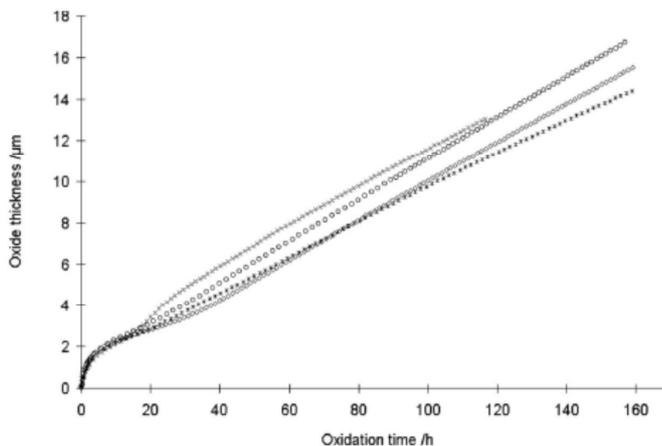


Figure 1.7 : Courbe d'oxydation expérimentale du zircaloy 4 obtenue à 500°C sous air sec, d'après [12].

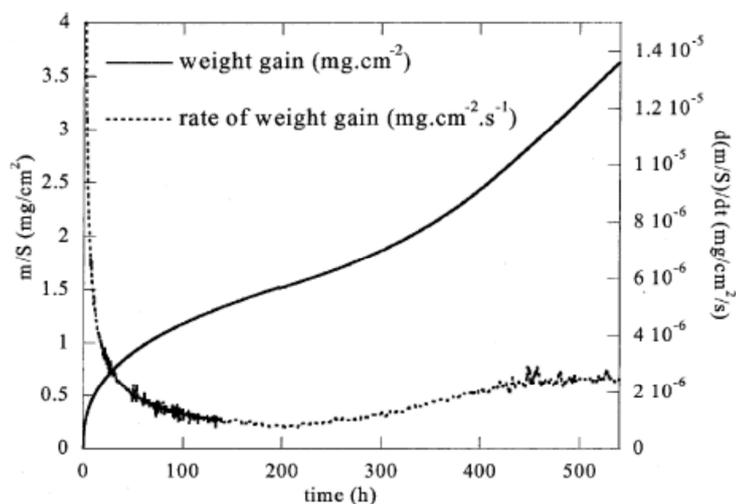


Figure 1.8 : Courbe de gain de masse obtenue pour du ZrNbO à 530°C, à 13 hPa de vapeur d'eau et 10hPa d'hydrogène, d'après [11].

Plusieurs lois cinétiques ont été proposées pour la phase de pré-transition. Y. Dali résume dans sa thèse l'ensemble de ces lois [13]. Chacune d'entre elles s'appuie sur des hypothèses correspondant à des descriptions mécanistiques particulières. Les vérifications se font par ajustement sur des courbes expérimentales. On peut citer par exemple Smeltzer qui propose une loi cinétique basée sur la diffusion de l'oxygène aux joints de grains [14], ou encore Eloff qui a établi un modèle où la vitesse est contrôlée par une diffusion sous champ [15] dans le cadre de la théorie de Fromhold [16]. Vermoyal a proposé un modèle de cinétique d'oxydation basé sur un régime mixte de diffusion et de réaction d'interface [17].

En ce qui concerne la transition cinétique, trois théories existent dans la littérature pour expliquer sa présence. D'abord, les contraintes mécaniques générées à l'interface entre le métal et l'oxyde sont dues à la différence de volume molaire. L'ordre de grandeur des

contraintes générées atteint le GPa [18]. La relaxation de ces contraintes serait la première explication pour la transition cinétique [19]. Pétigny a par ailleurs obtenu des relations entre la teneur en phase quadratique et la transition cinétique [20]. A noter cependant que la phase quadratique est stabilisée par les contraintes mécaniques. Il est encore difficile de savoir si ce sont les contraintes mécaniques qui provoquent directement la transition ou si celle-ci se fait par le biais de la stabilisation de la phase quadratique. Une autre explication de la transition fait intervenir la présence de régions craquelées dans l'oxyde provoquée par les précipités [21].

Enfin, la phase de post transition est, suivant les auteurs, soit une succession de phases paraboliques dont l'amplitude diminue avec le temps [22], soit une loi linéaire [23]. La différence entre ces deux profils dépend des conditions d'oxydation et des nuances d'alliage considérées. D'après les travaux de M. Tupin, la phase de post transition est très sensible à la pression de vapeur d'eau et le Niobium retarde l'apparition de cette phase [24].

2.1.2 Porteurs de charges dans le film

En ce qui concerne les porteurs de charges dans le film, les observations expérimentales de B. Cox ont montré qu'il n'y a quasiment pas de diffusion cationique dans l'oxyde [25]. Des expériences de suivi par radio traceurs ont permis de confirmer la quasi immobilité des cations dans la zirconite [26]. C'est l'oxygène qui diffuse sous la forme anionique O^{2-} [27]. La conservation de l'électroneutralité globale dans l'oxyde impose un flux en sens inverse d'électrons.

La bande interdite de la zirconite a été évaluée à 5.4 eV [28]. Le transport dans l'oxyde est de type lacunaire, les lacunes sont créées à l'interface interne et migrent vers la surface. Foster, à partir de calculs ab initio effectués avec la méthode DFT, a décrit les propriétés des défauts dans la zirconite [29]. Suite à cette étude, J. X. Zheng et G.Ceder ont étudié l'influence du niveau de Fermi et du potentiel chimique de l'oxygène sur l'énergie de formation des défauts [30]. Autrement dit, il a étudié l'influence de l'environnement sur la formation des défauts. Comme indiqués sur la Figure 1.9, ses calculs ont été faits pour trois cas différents de potentiel chimique d'oxygène et de métal : μ_M élevé/faible μ_O ; intermédiaire ; faible μ_M/μ_O élevé. Le premier cas est intéressant car il correspond aux conditions thermodynamiques à l'interface interne entre le métal et l'oxyde. Le graphique (a) de cette figure confirme qu'au niveau de cette interface les lacunes d'oxygènes sont les défauts majoritaires. Inversement, sous un μ_O plus élevé, l'oxygène est sous forme interstitiel.

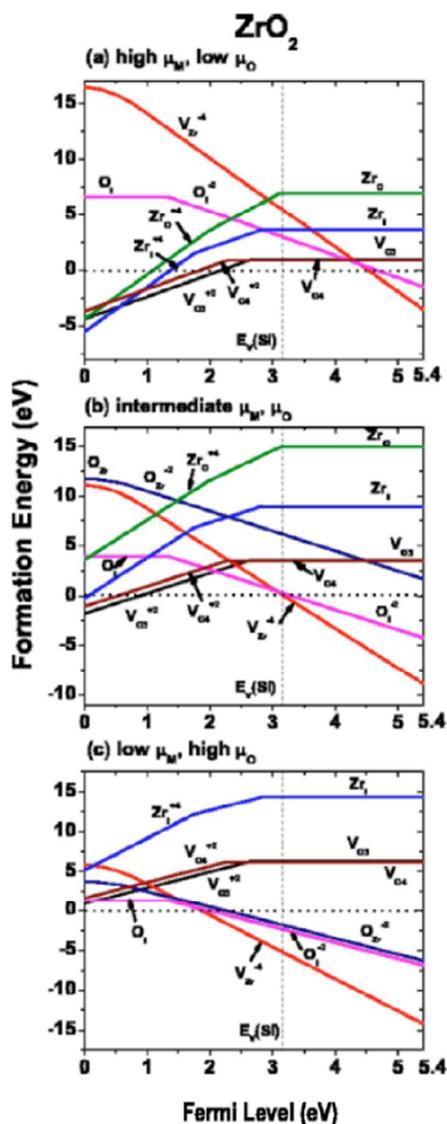


Figure 1.9 : Energies de formation pour différentes conditions de potentiel en fonction du niveau de Fermi, d'après [30]. Au niveau de l'interface interne (conditions représentées par le premier graphique), les lacunes d'oxygène sont majoritaires pour une large gamme de polarisation.

Ces valeurs seront à la base de notre étude des effets de polarisation sur le modèle d'oxydation. Nous reviendrons plus en détails sur l'étude et l'exploitation de ces courbes au Chapitre 4.

2.1.3 Effets de l'hydrogène

Lors de l'oxydation sous vapeur d'eau, la gaine en zircaloy absorbe de l'hydrogène [31]. L'hydrogène provient de la dissociation de H₂O à la surface de l'oxyde. La fraction d'hydrogène absorbée varie entre 40 et 60 % pour le Zircaloy-2. Par des observations SIMS et des caractérisations par diffraction des neutrons, Lelièvre a pu montrer que l'hydrogène se localise principalement au niveau de l'interface entre le métal et l'oxyde, où il forme des hydrures ZrH₂ [32].

La Figure 1.10 illustre la cinétique d'absorption de l'hydrogène. Les trois phases distinguées correspondent aux trois phases de l'oxydation du zirconium.

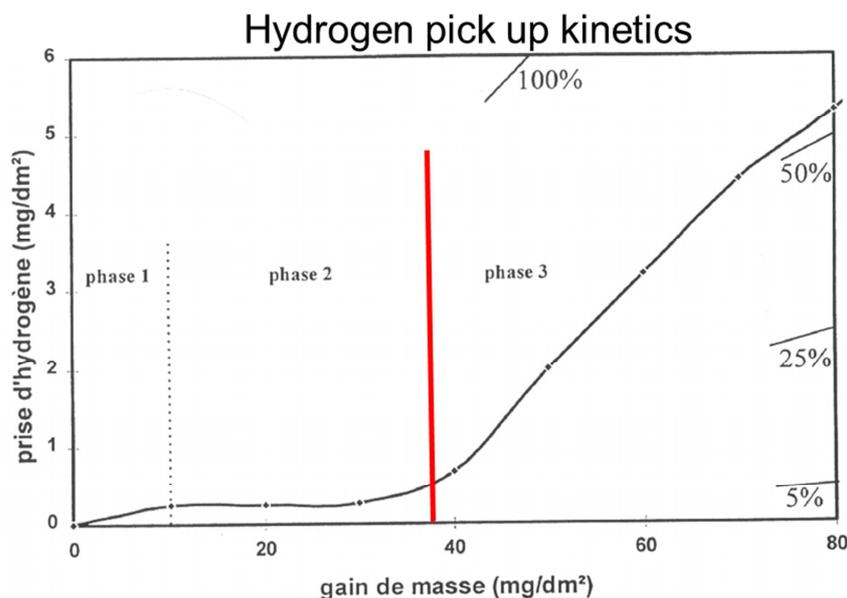


Figure 1.10 : Cinétique d'absorption de l'hydrogène, d'après [33].

Pour expliquer la présence d'hydrogène dans le métal, Lelièvre propose que les précipités métalliques agissent comme court-circuit de diffusion lorsque ceux-ci sont encore en contact avec le métal [33]. Il n'y a pas d'accumulation d'hydrogène dans les précipités. Ses résultats montrent par ailleurs que l'absorption d'hydrogène augmente avec la fraction volumique de précipités. Norby a par ailleurs proposé un mécanisme de transport dans l'oxyde, basé sur le mécanisme de Grotthuss pour prédire théoriquement les taux d'absorption d'hydrogène dans les oxydes [34]. C'est-à-dire que l'hydrogène diffuse dans un oxyde de façon équivalente à la diffusion du proton en solution aqueuse. Kreuer et Maier proposent pour leurs parts la diffusion couplée des lacunes d'oxygène et des interstitiels OH dans les oxydes [35,36,37].

Ces hydrures, que l'on trouve en milieu REP et en milieu REB, affectent la gaine au niveau de la résistance mécanique et de la résistance à la corrosion. Par exemple, les hydrures fragilisent la gaine car ils sont peu ductiles [5]. Dans le cadre de cette synthèse bibliographique, on s'intéresse plus particulièrement aux effets de l'hydrogène sur les cinétiques de corrosion du Zircaloy.

M. Tupin montre que l'oxydation du zirconium en post-transition est très sensible à la pression en vapeur d'eau (pour une gamme de température de 500°C-550°C et une gamme de pression de 13-80 hPa) [24,11]. Il propose, suite à ses résultats expérimentaux, un mécanisme limité par le transport de l'oxygène dans la phase poreuse de l'oxyde. Les expériences réalisées par P. Barberis montrent également que la pression en vapeur a une influence importante sur la corrosion du zirconium [38].

Le Zr hydruré est moins résistant à la corrosion que le Zr non hydruré [39,40]. La Figure 1.11 illustre l'effet d'un pré-chargement cathodique en hydrogène sur la cinétique d'oxydation du zirconium. Les échantillons contenant les hydrures s'oxydent plus rapidement.

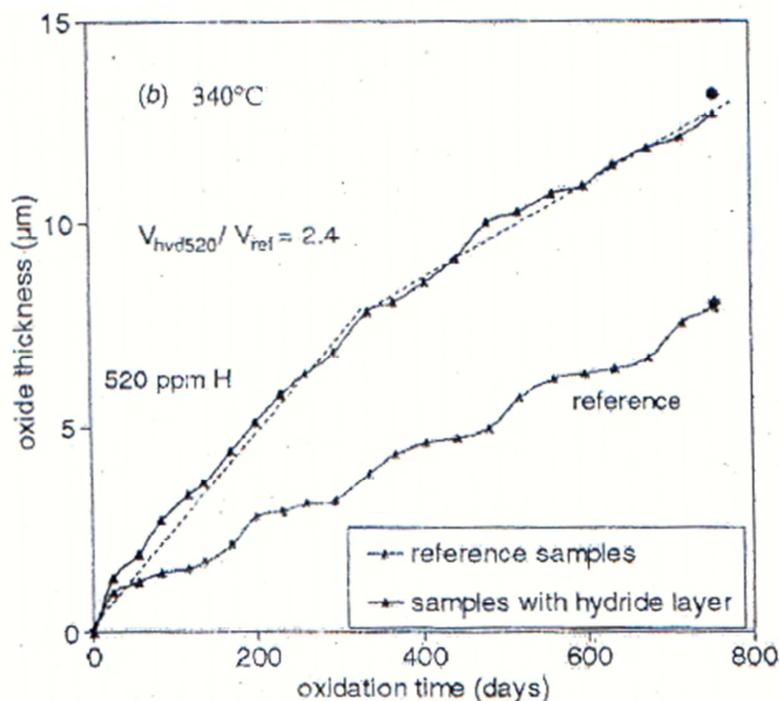


Figure 1.11 : Effet des hydrures sur la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4, d'après [39]

Enfin, l'étude réalisée par Eder a mis en évidence que l'hydrogène en atmosphère réductrice dissout la zircone en créant des lacunes d'oxygène au niveau de sa surface [41].

Globalement, des questions sont encore en suspens, tant sur le mode de transport de l'hydrogène dans l'oxyde, que sur ses effets pour la corrosion du zirconium. Des controverses existent encore sur son mode d'action dans les oxydes. Par exemple, l'impact de la présence des hydrures sur la formation des lacunes d'oxygène n'est pas encore établi.

Les effets de l'hydrogène peuvent être multiples. Selon qu'il provient de la réduction de l'eau à la surface de la zircone ou du dihydrogène dilué dans l'électrolyte les conséquences seront différentes pour la corrosion du zirconium. Le dihydrogène dissous dans l'eau va réduire les espèces oxydantes et limitera ainsi les effets de couplage galvanique dans la cuve [4]. Il est donc important pour l'étude des effets de l'hydrogène de distinguer son origine.

2.1.4 Effets des éléments d'alliage et des précipités

Les différents éléments d'alliage que contient le Zircaloy ont chacun leurs effets dans le comportement de la gaine en corrosion [5]. L'étain favorise l'oxydation de l'alliage. Il influence particulièrement le temps à la transition, l'augmentation de sa teneur dans la matrice diminue le temps à la transition. L'étain figure cependant dans la composition du Zircaloy car cet élément participe au renforcement des propriétés mécaniques de la gaine [42]. L'effet du niobium sur la cinétique dépend de sa teneur dans l'alliage et des conditions de préparation de l'alliage [43,44,45]. La concentration en Niobium doit être proche de la limite de solubilité pour avoir un effet optimal contre l'oxydation de la gaine. Dans le cas contraire il favorise l'oxydation du Zircaloy.

Le fer, le chrome et le nickel précipitent dans la matrice du Zircaloy. P. Barberis a montré que le zirconium sans les précipités n'avait aucune résistance à la corrosion sous eau, par rapport au zirconium contenant des précipités (pour une température de 688 K et une gamme de pression allant de 0.2MPa à 10.5 MPa) [38]. Reportés sur la Figure 1.12, ces résultats montrent que la résistance à la corrosion du Zircaloy augmente avec la fraction volumique des précipités. En oxydation sèche, les précipités perdent leur influence et aucune différence n'est perçue dans les cinétiques d'oxydation des matériaux.

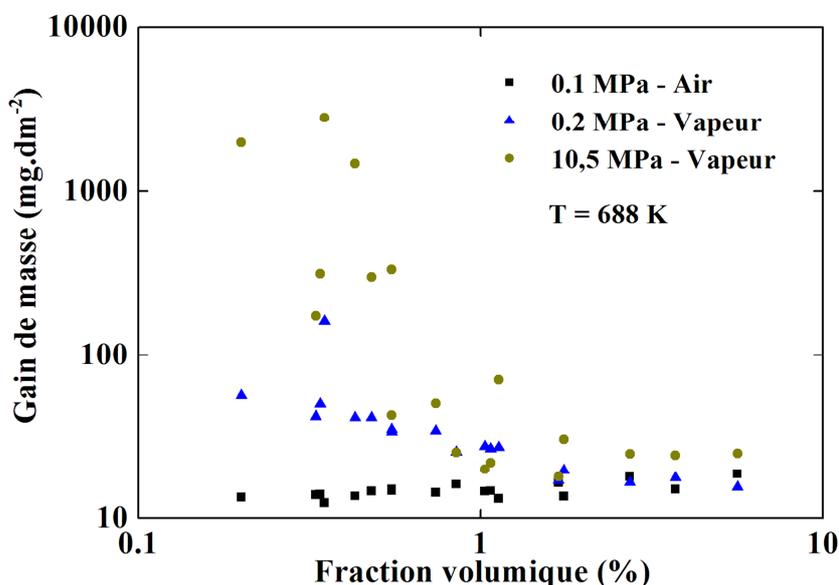


Figure 1.12 : Effet de la fraction volumique des précipités d'après P. Barberis, [38]. En phase vapeur, augmenter la fraction volumique des précipités diminue de façon nette le gain de masse.

Dali a proposé un mécanisme d'oxydation des précipités $Zr(Fe,Cr)_2$ [13]. Son mécanisme est représenté sur la Figure 1.13. Durant l'oxydation des précipités, le Fer se dissout dans la matrice métallique [46]. Les précipités fer-chrome s'oxydent en retrait du front d'oxydation

du zirconium [47]. Les précipités stabilisent par ailleurs localement la phase quadratique de la zircone et génèrent ainsi des contraintes mécaniques dans l'oxyde.

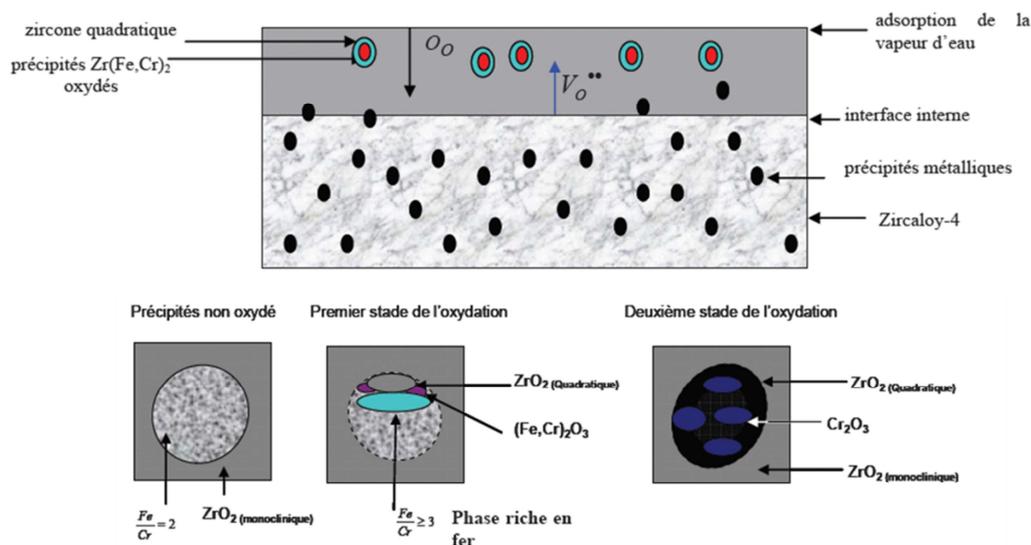


Figure 1.13 : Oxydation du zircaloy-4 en pré-transition et mécanismes d'oxydation des précipités, d'après [13]. L'oxydation des précipités se fait en retard du front d'oxydation de la matrice.

Les précipités ont par ailleurs un rôle électrochimique dans la zircone [48]. Murai et Isobe ont montré par des courbes de polarisation que les intermétalliques contenant du fer, peuvent servir de site cathodique dans l'alliage. Le chrome permet quant à lui d'améliorer la résistance à la corrosion des précipités [49,50], comme indiqué sur la Figure 1.14.

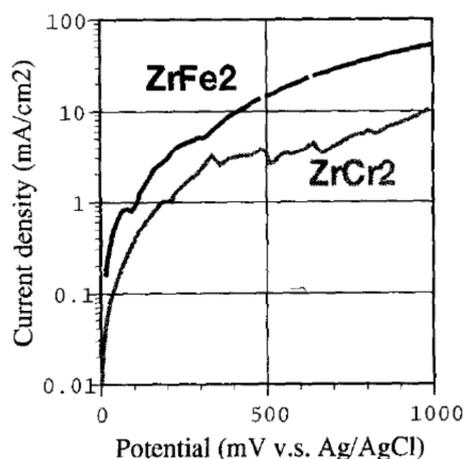


Figure 1.14 : Courbe de polarisation de $ZrFe_2$ et $ZrCr_2$ d'après [49]. La densité de courant est plus faible pour $ZrCr_2$ que pour $ZrFe_2$.

Ces auteurs ont par la suite montré que le couplage entre la matrice en zirconium et le précipité $Zr(Fe,Cr)_2$ conférait une protection anodique au zirconium [48]. C'est-à-dire que les précipités augmenteraient la passivité du film d'oxyde, augmentant ainsi la protection du métal contre la corrosion. Cependant, B. Cox dans son article général sur la corrosion du

zirconium, remet en cause le terme de protection anodique car dans le cadre de cette expérience les deux métaux ont été oxydés [4].

Ainsi, les précipités favorisent l'absorption de l'hydrogène mais protègent la gaine contre la corrosion, les différentes expériences réalisées montrent bien la relation étroite entre ces deux éléments. Mais il manque encore de données pour lever les controverses et expliquer l'origine de leurs relations.

2.2 Oxydation du zirconium sous irradiation

Les effets de l'irradiation sur l'oxydation du zirconium sont de plusieurs types. Celle-ci peut agir dans le volume de l'oxyde, sur les coefficients de transport ou la stabilité des phases, comme au niveau des interfaces, ou de l'électrolyte par la radiolyse de l'eau.

Tout d'abord l'irradiation augmente la diffusion des espèces dans le film. N. Bererd a montré pendant sa thèse que les coefficients de transport peuvent gagner plusieurs ordres de grandeur [2,51]. Le coefficient de diffusion effectif, D^* , s'écrit comme la somme d'un coefficient de diffusion thermique, D_{th} , et d'un coefficient de diffusion sous irradiation D_{irr} . La Figure 1.15 représente la variation de ces deux coefficients avec la température. Le coefficient D_{irr} est proportionnel au nombre de déplacements par atome. Pour les basses températures, le coefficient thermique D_{th} est négligeable devant le coefficient sous irradiations D_{irr} .

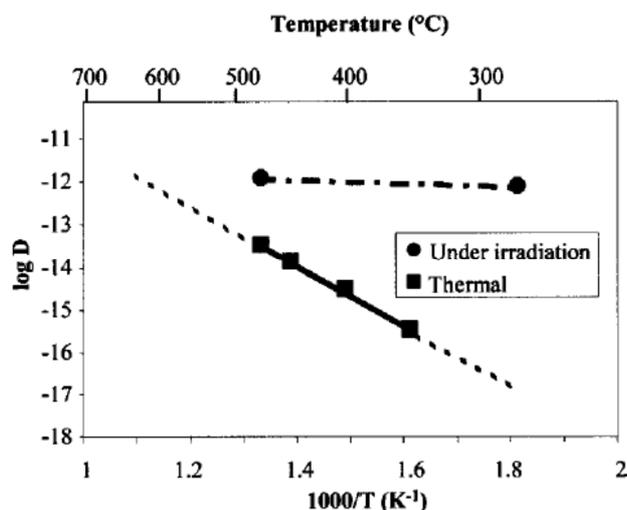


Figure 1.15 : Courbe d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone, d'après [51]. Le coefficient de diffusion s'écrit sous la forme $D^* = D_{irr} + D_{th}$.

Ensuite, l'irradiation peut provoquer des changements de phase locaux, stabilisant ainsi la phase quadratique autour de défauts linéaires [52,53,54]. L'apparition de cette phase dans la matrice provoque des contraintes mécaniques.

Par ailleurs, des expériences de caractérisation par diffraction aux rayons X ont permis de mettre en évidence que les irradiations provoquent la dissolution des précipités dans la matrice [55]. L'irradiation par neutrons rapides provoque des redistributions des éléments d'alliages, par déplacement des atomes, des précipités intermétalliques vers la matrice. Les précipités les plus petits sont totalement dissous et la taille des plus gros est significativement réduite. La Figure 1.16 montre que lorsque la fluence de neutrons augmente, la fraction volumique des précipités diminue et le gain de masse augmente.

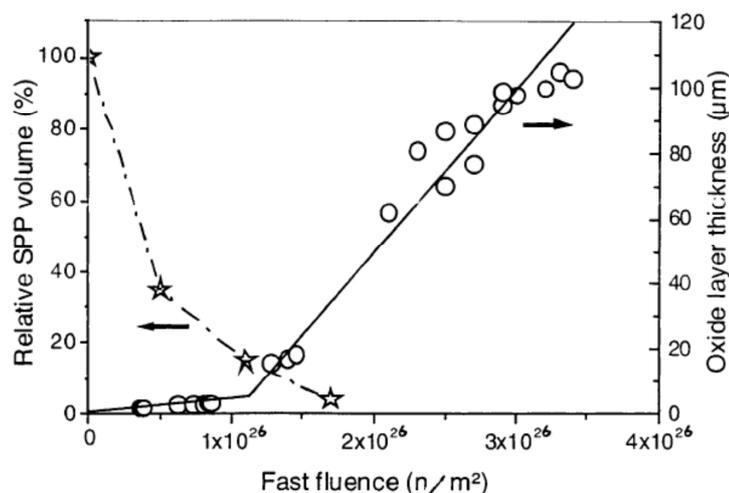


Figure 1.16 : Effet des neutrons rapides sur la fraction volumique des précipités et sur l'épaisseur d'oxyde à 290°C, d'après [56].

La dissolution du film d'oxyde est un facteur accélérant la corrosion de la gaine [57]. Parmi les composés chimiques présents dans le réfrigérant pouvant provoquer la dissolution du film d'oxyde, on trouve le LiOH [4].

Enfin, la radiolyse de l'eau provient de l'interaction de la molécule d'eau avec les radiations γ et apporte une série d'espèces très oxydantes en solution. Les réactions chimiques existantes entre les produits de radiolyse sont nombreuses [5]. Parmi les produits de radiolyse primaires, c'est-à-dire ceux qui ont une durée de vie assez longue pour réagir chimiquement, on trouve les espèces e^-_{aq} , HO^\bullet , H^\bullet , HO_2^\bullet , H_2O_2 . Le peroxyde d'hydrogène est l'espèce qui a la durée de vie la plus longue, celle-ci pouvant atteindre plusieurs heures [58]. Les travaux de Salot ont montré que l'adsorption des espèces radiolytiques à la surface de la zircone favorise l'injection d'oxygène dans le film [59]. L'hydrogène en solution, en intervenant dans les réactions de recombinaison, annule les effets des produits de radiolyse.

3 La shadow corrosion du zirconium

Il existe principalement deux formes de corrosion locale en réacteur, la corrosion nodulaire et la shadow corrosion.

La première forme a été étudiée en autoclaves [60]. Dans le but de se rapprocher des conditions thermodynamiques en réacteur REP et REB et de distinguer l'effet de la vapeur d'eau, deux cas de figure ont été testés. Dans le premier cas, la température était de 360°C et la pression de 15 MPa. Dans le deuxième, la température atteignait 500°C et la pression 10 MPa. La couche d'oxyde était uniforme dans le cas eau liquide et nodulaire dans le cas avec de la vapeur. Un meilleur contrôle de la taille des précipités a cependant permis de résoudre ce problème de corrosion nodulaire [61].

Dans le cadre de ce travail, nous nous concentrerons sur l'étude de la shadow corrosion.

3.1 Définition de la shadow corrosion

La shadow corrosion est un phénomène de renforcement local de la corrosion. Ce phénomène apparaît dans des zones de la gaine en vis-à-vis d'autres éléments de l'assemblage de combustibles. Il est visible notamment sur les parties des crayons au niveau des grilles d'espacement et sur la plaque en Zircaloy qui est située face à la croix de contrôle.

L'épaisseur de la couche d'oxyde est alors multipliée par un facteur qui peut atteindre 10. En condition normale, pour un cycle en réacteur, l'épaisseur de la couche d'oxyde est de l'ordre de 10 µm. La shadow corrosion provoque alors des couches d'oxyde pouvant atteindre la centaine de microns. L'épaisseur d'oxyde est telle que la plaque en Zircaloy qui confine l'assemblage subit une déformation, c'est le « channel bow ». Cela peut provoquer un remplacement prématuré des boîtiers.

Ce phénomène n'est observé qu'en réacteur et principalement en réacteur à eau bouillante. Un ajout adéquat de H₂ dans le réfrigérant permet d'annuler la shadow corrosion dans les REP [4].

Observée depuis une cinquantaine d'années dans les réacteurs commerciaux, l'étude de la shadow corrosion a commencé au début des années 90 [62]. J.S.F. Chen a réalisé la première observation expérimentale [63], dont le résultat est illustré sur la Figure 1.17. L'ombre de la contre-électrode apparaît sur la plaque en zircaloy par l'accroissement de l'épaisseur d'oxyde sous la contre-électrode.

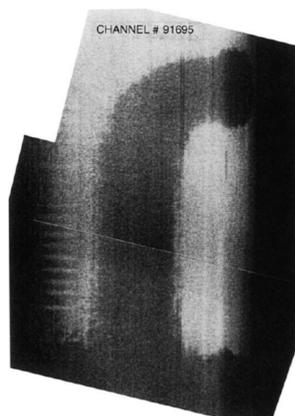


Figure 1.17 : Ombre de la contre électrode visible sur la gaine, d'après [63]. La largeur de la zone d'ombre s'étend sur 0.45 cm.

La Figure 1.18 représente une photo de shadow corrosion obtenue en réacteur commercial. On peut distinguer la gaine en zircaloy entourée par la grille d'espacement. La partie en blanc indique les zones où est apparue la shadow corrosion. Le flux du réfrigérant est orienté vers le haut.



Figure 1.18 : Shadow corrosion observée en réacteur. La partie en blanc correspond à un accroissement de la corrosion de la gaine par un facteur 10. Photo AREVA NP.

Ce cliché est intéressant car il montre un déplacement de la shadow corrosion dans le sens du flux de matière. On suppose que des éléments présents dans le réfrigérant ont un rôle dans le mécanisme de ce phénomène de corrosion locale.

3.2 Expériences réalisées en réacteurs de recherche

Trois séries d'expériences ont été effectuées en réacteur de recherche de 1997 à 2000, afin d'étudier les mécanismes de la shadow corrosion. Dans ces réacteurs sont simulées les conditions de fonctionnement d'un réacteur REB, en température, pression, flux de neutrons et chimie de l'eau. La principale donnée de sortie est l'épaisseur d'oxyde obtenue pour chaque configuration expérimentale. Par comparaison des épaisseurs obtenues, les auteurs ont dégagé

les éléments essentiels intervenant dans la shadow corrosion. Les résultats de ces expériences constituent un socle expérimental pour les simulations à venir.

Les conditions expérimentales et les résultats, décrits ci-dessous, sont repris des études d'Andersson et de Lysell [64,65]. Ces auteurs ont décrit les expériences, interprété les résultats, et proposent des éléments de réflexion pour la shadow corrosion.

3.2.1 Description générale des tests et des échantillons

3.2.1.1 Les trois réacteurs de recherche utilisés

A chaque série d'expériences correspondent des objectifs précis sur la compréhension de la shadow corrosion. Les trois réacteurs de recherche utilisés sont le réacteur R2 de Studsvik, le réacteur MITR-II du MIT et le réacteur de Halden.

- Réacteur de Studsvik (Suède)

Ce premier test a pour objectif d'étudier la possibilité de reproduire la shadow corrosion dans le cadre d'expériences courtes en réacteur de recherche.

- Réacteur du MIT (USA)

L'objectif principal de ce test est l'étude de la contre-électrode. Le traitement thermique de la gaine et les traitements de surface sont aussi étudiés. Les détails de cette étude peuvent être consultés dans des rapports écrits par A.R. Châtelain [66,67].

- Réacteur de Halden (Norvège, expériences IFA-590 et IFA-631)

Deux séries de tests sont réalisées dans ce réacteur. La première étudie d'une part, la composition et le traitement thermique de la gaine et d'autre part la composition de la contre-électrode. Au cours de ce test est aussi étudié l'effet du flux de neutron. La deuxième série s'intéresse au traitement de surface de la gaine.

Les conditions expérimentales pour chacun de ces tests sont décrites sur le Tableau 1.5. Ces paramètres permettent de reproduire les conditions existantes dans la cuve d'un réacteur REB.

Tableau 1.5 : Conditions expérimentales des différents tests réalisés pour la shadow corrosion.

Test	Température (°C)	Pression (MPa)	Flux d'eau (kg/h)	Durée	Flux de neutron (n/cm ² /s)
Studsvik	285-300	8.5	50	818 h	0.7-0.9 · 10 ¹⁴
MIT	288	10.3	0.24	1166 h	0.4 · 10 ¹⁴
IFA-590	270-274	7.9	0.18	240 j	0.12-0.16 · 10 ¹⁴
IFA-631	271-280	7.3-7.6	0.29-0.65	289 j	0.6-0.7 · 10 ¹⁴

3.2.1.2 Matériaux utilisés pour les électrodes

Les nuances de Zircaloy-2 utilisées pour ces trois expériences diffèrent par leurs compositions chimiques et par leurs traitements thermiques. N'ayant pas le détail des différents recuits avant l'essai, on utilise le paramètre de recuit cumulé [64]. Défini par l'Équation (1.1), ce paramètre permet de comparer les gaines entre elles au niveau de leurs traitements thermiques. Ce paramètre est lié à la taille des précipités.

$$A = \sum t_i \exp\left(\frac{-Q}{RT_i}\right) ; Q = 263 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1.1)$$

Où i représente le i -ième traitement, T la température, t le temps et Q l'énergie d'activation. Le Tableau 1.6 indique les compositions des nuances.

Tableau 1.6 : Traitements thermiques et composition chimiques des gaines échantillons, d'après [64].

Gaines	A	B	C	D	E	F
Test	MIT	Halden6	Halden6 &Studsvik	Halden5 &MIT	Halden6	Halden6
Log A (h)	-16.0	-15.4	-14.2	-14.2	-13.9	-15.4
Sn (m%)	1.50	1.30	1.30	1.50	1.50	1.23
Fe (m%)	0.10	0.18	0.18	0.18	0.19	0.24
Cr (m%)	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.15
Ni (m%)	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.03
O ppm	NA	1260	1245	1320	1155	1400
Si ppm	NA	90	90	90	90	100
C ppm	NA	110	110	110	110	125

Les alliages C et D subissent deux recuits après extrusion dans la région d'existence de la phase α . Les alliages A, B, E, F subissent un recuit dans la région d'existence de la phase β . Ensuite, A, B, F sont recuits dans la phase α et E reçoit deux recuits dans la région α . La différence entre A et B réside dans la durée des recuits et leur température. F reçoit le même traitement thermique que B. Ces deux gaines diffèrent par la composition chimique de leurs alliages. Toutes les gaines reçoivent un recuit final à 565°C pendant 1.5h. Afin d'étudier l'influence de la contre-électrode sur l'épaisseur d'oxyde obtenue, plusieurs matériaux sont utilisés pour la contre-électrode. Leurs compositions sont indiquées sur le Tableau 1.7.

Tableau 1.7 : Composition des contre-électrodes [64].

	Ni	Cr	Fe	Ti	Mn	Ta	Pt	N	Si	C
Inconel X-750	72	16	7	2.5	0.6	0.1	/	/	/	/
Nitronic 32	67	18	1.6	/	12	/	/	0.4	0.5	0.1
Platine	/	/	/	/	/	/	99.99	/	/	/

L'inconel X-750 est le même alliage de nickel que celui utilisé pour les grilles d'espacement dans les assemblages de combustibles. Le Nitronic 32 est étudié car il contient du Manganèse qui est un émetteur de radiation β quand il est activé. Le platine pur est utilisé pour ses bonnes propriétés électrochimiques.

3.2.2 Réacteur de Studsvik

3.2.2.1 Conditions expérimentales

L'objectif de ce test est de vérifier la faisabilité de l'étude expérimentale d'apparition de la shadow corrosion sur une gaine en Zircaloy-2 à proximité d'une grille d'espacement en Inconel durant une courte période d'irradiation. Sur les 10 échantillons testés, 7 sont placés dans le cœur et 3 hors du cœur. Les gaines des échantillons sont toutes de la même nuance, la gaine C du Tableau 1.6. Différents traitements de surface de la gaine sont testés. Sur les 10 échantillons, 4 sont pré-oxydés avec une épaisseur de 1 μm et deux avec une épaisseur de 2 μm . Les contre-électrodes sont toutes en Inconel X-750.

3.2.2.2 Résultats

On retrouve le même phénomène que dans les réacteurs commerciaux. Les échantillons placés dans le cœur du réacteur ont une épaisseur de couche d'oxyde de 10 μm , alors que pour les échantillons placés hors du cœur, celle-ci reste à 1 μm , l'épaisseur initiale avant irradiation. Il n'y a pas pour ce test d'effets visibles des traitements de surface.

3.2.3 Réacteur du MIT

3.2.3.1 Conditions expérimentales

L'objectif principal de ce test est d'étudier la shadow corrosion avec différentes contre-électrodes. Quatre matériaux différents sont utilisés : l'inconel X-750, le platine pur, le Nitronic 32 et le Zircaloy-2.

Afin de pouvoir étudier le rôle des espèces radiolytiques en solution sur la shadow corrosion, le flux d'eau forme une boucle dans l'ensemble de l'expérience. Le schéma de ce test est représenté sur Figure 1.19. L'eau du réfrigérant passe d'abord dans le cœur, joue le rôle d'électrolyte pour les échantillons présents, puis sort du réacteur et joue le rôle d'électrolyte pour les échantillons hors cœur. Ensuite, l'eau est analysée, retraitée et réinjectée dans le circuit. Les échantillons hors cœur sont placés en aval de celui-ci par rapport au flux d'eau. Ces échantillons ne sont donc pas sous l'effet des irradiations mais subissent l'effet des produits de la radiolyse de l'eau.

Enfin, deux gaines avec des traitements thermiques et des compositions différentes sont utilisées, celles appelées A et D dans le Tableau 1.6. Dans cette série, on teste aussi l'effet d'un traitement de surface de la gaine. En particulier, on regarde l'effet de pré-oxyder la gaine avant l'expérience. Pour quatre échantillons, l'épaisseur d'oxyde avant le test est de 2 μm .

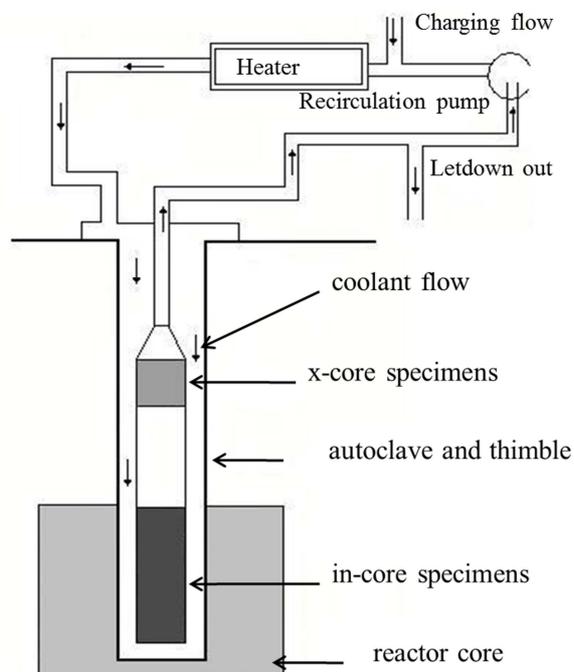


Figure 1.19 : Flux d'eau dans le réacteur du MIT, d'après [64].

Dans cette série de tests, il y a deux types d'échantillons. Ceux où les électrodes sont en contact électrique et ceux où elles sont séparées par de l'alumine. La photo représentée sur la Figure 1.20 représente ce dernier cas de figure. Le tube est entouré de quatre barrettes pour les contre-électrodes. Le design des échantillons permet par ailleurs de faire varier la distance entre la gaine et le contre matériaux de 0.5mm à 5mm.



Figure 1.20 : Echantillons utilisés pour l'expérience réalisée dans le réacteur de recherche du MIT. La gaine en zircaloy (le tube) et les contre-électrodes sont séparés par de l'alumine, d'après [66]. La distance minimale entre la gaine et les contre-électrodes est de 0.5 mm.

3.2.3.2 Résultats

Sur la Figure 1.21 est représenté le profil d'épaisseur d'oxyde, pour des échantillons placés dans le cœur de la gaine. L'angle représente la position des contre-électrodes. L'isolation de la gaine et de la contre électrode par de l'alumine n'a pas empêché la shadow corrosion de se produire.

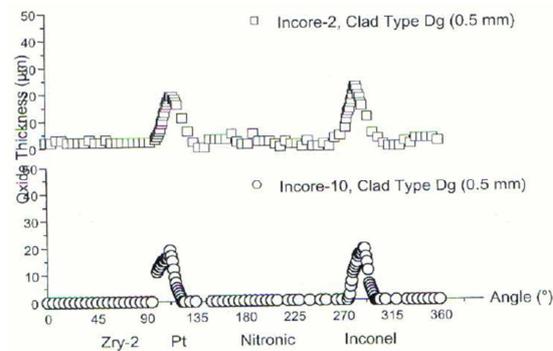


Figure 1.21 : Profil d'épaisseur d'oxyde le long de la gaine en zircaloy, d'après [67].

Il apparaît clairement sur la Figure 1.21 que la shadow corrosion est liée au matériau constituant la contre-électrode. Le phénomène ne se développe que lorsque la contre-électrode est faite dans un métal plus noble que le zircaloy, c'est-à-dire le Platine et l'Inconel. Quelles que soient les configurations expérimentales concernant la gaine ou le réacteur, la shadow corrosion apparaît uniquement dans les cas de figure où la contre-électrode est en Inconel ou en Platine.

Pour une analyse des autres facteurs, on peut se reporter sur la Figure 1.22, dans laquelle sont représentées les épaisseurs maximales mesurées pour différentes configurations expérimentales. Sur ces graphiques, on distingue les échantillons suivant la nuance de l'alliage (cf. Tableau 1.6) et par l'initiale du traitement de surface utilisé (*ground* et *ground and oxidized* pour l'échantillon pré-oxydé).

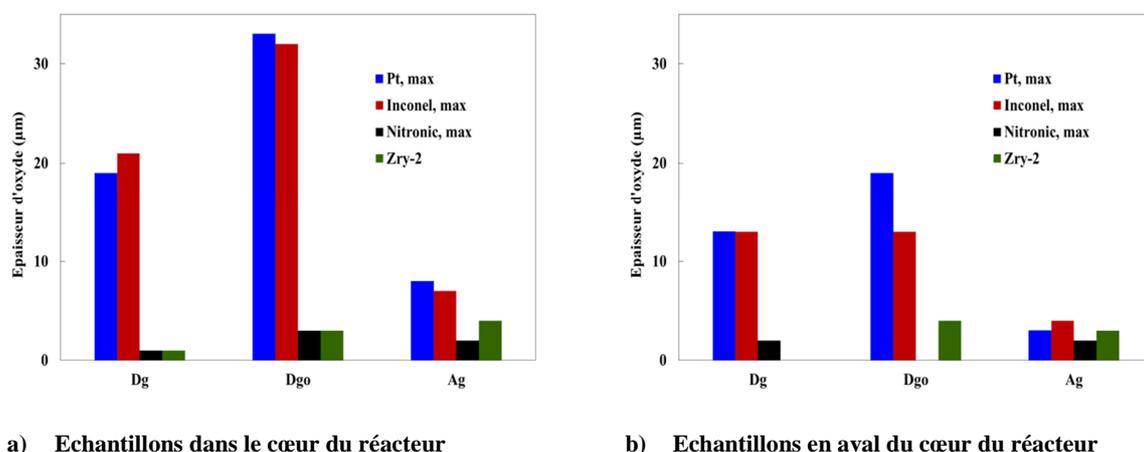


Figure 1.22 : Epaisseurs maximales d'oxyde obtenues selon leurs positions dans le système [64].

Plusieurs enseignements peuvent être tirés de ces deux graphiques. Tout d'abord, le résultat le plus marquant concerne la radiolyse et le fait qu'elle suffise seule (c'est-à-dire en l'absence de flux neutronique) à produire de la shadow corrosion. L'épaisseur maximale reste cependant inférieure à celles des échantillons placés dans le cœur du réacteur. L'effet des produits de la radiolyse de l'eau peut ainsi être découplé de celui de l'irradiation.

La contre électrode contenant du manganèse n'a pas produit de shadow corrosion sur les gaines Zr-2. Cet élément étant un émetteur de radiations β lorsqu'il est activé par les neutrons, on peut en conclure que les radiations β ne provoquent pas la shadow corrosion.

La gaine D a un bilan thermique plus élevé en température que la gaine A et présente une épaisseur maximale plus élevée. Le traitement thermique a donc bien un rôle important pour la shadow corrosion. Cependant, les profils de corrosion montrent que la corrosion uniforme est plus importante pour la gaine A que pour les gaines Dg et Dgo. Ce résultat peut être interprété par la taille des précipités. En augmentant le paramètre A (cf. Tableau 1.6), la taille des précipités augmente. Il semble donc, d'après ce résultat, que des précipités plus petits diminuent l'effet de la shadow corrosion, mais augmentent la corrosion uniforme. On remarque aussi, en comparant les gaines Dg et Dgo, que lorsque la gaine est pré-oxydée, l'épaisseur maximale obtenue par shadow corrosion est plus grande.

3.2.4 Réacteur de Halden

3.2.4.1 Conditions expérimentales

Chacune des deux séries de tests réalisées dans ce réacteur de recherche a ses propres conditions expérimentales.

Test IFA-631 : Quatre types de gaines différentes sont testés, qui diffèrent par leurs compositions chimiques et par leurs traitements thermiques. La contre-électrode est en INCONEL X-750, excepté pour deux échantillons pour lesquels celle-ci est un manchon de ZrSnFe dans un cas, et de ZrSnFeCrNi dans l'autre cas. Les échantillons subissent un flux de neutrons plus ou moins fort suivant leurs placements dans le cœur. Le flux de neutrons en fonction de la position des échantillons est indiqué sur la Figure 1.23. Un échantillon est pré-oxydé à $1\mu\text{m}$.

Test IFA-590 : Un seul type de gaine est utilisé, la contre-électrode est en Inconel X-750. Cette série de tests est dédiée à l'étude du traitement de surface. Un échantillon n'est pas pré-oxydé, un autre est pré-oxydé avec une épaisseur de $1\mu\text{m}$ et un troisième échantillon avec une épaisseur de $2\mu\text{m}$.

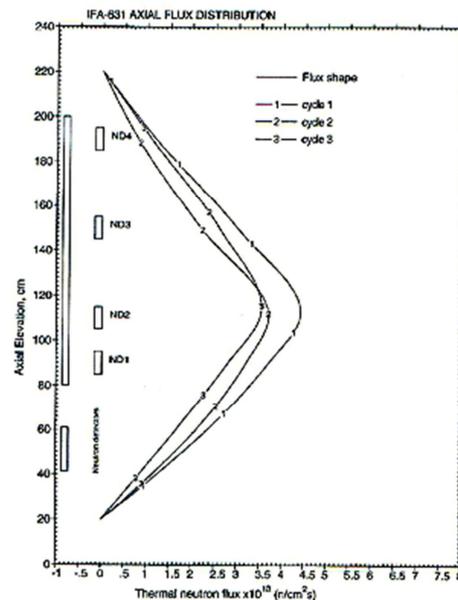


Figure 1.23 : Distribution du flux de neutrons dans le cœur d'après [64].

3.2.4.2 Résultats

Test IFA-631 : Les échantillons qui reçoivent le plus de neutrons sont ceux qui l'épaisseur d'oxyde la plus importante. Sur la Figure 1.24, il apparaît que l'épaisseur maximale d'oxyde dépend de la position de l'échantillon dans le réacteur et donc, d'après le profil du flux de neutron (cf. Figure 1.23), du flux de neutron.

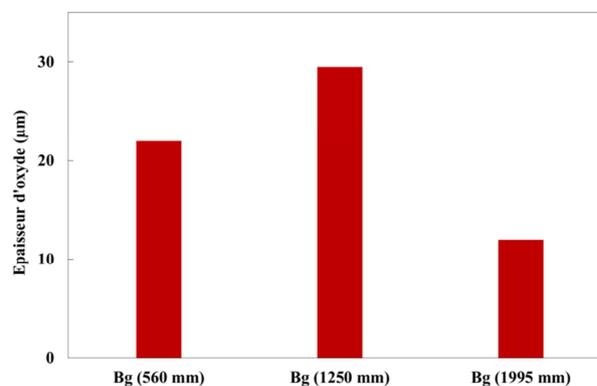


Figure 1.24 : Epaisseur du film en fonction du placement de l'échantillon dans le cœur, d'après [64].

L'analyse des profils de corrosion pour différentes nuances d'alliage montre qu'un traitement thermique plus élevé diminue la résistance à la shadow corrosion. Encore une fois, on peut lier le traitement thermique à la taille des précipités. En augmentant la taille des précipités, la résistance de l'alliage à la shadow corrosion diminue. Par ailleurs, l'échantillon qui a été pré-oxydé à 1 μ m montre une meilleure résistance à la shadow corrosion que le même alliage non pré-oxydé.

Pour le test avec la contre électrode en ZrSnFeCrNi, on observe clairement de la shadow corrosion sur la gaine bien que la couche d'oxyde soit plus faible. L'échantillon avec la contre électrode en ZrSnFe ne présente pas de shadow corrosion. Cependant, la couche d'oxyde sur le manchon ZrSnFe est plus épaisse que celle sur le manchon ZrSnFeCrNi. Andersson parle alors d'apparition de shadow corrosion, non sur la gaine, mais sur la contre-électrode ZrSnFe.

Test IFA-590 : L'effet des traitements de surface est difficile à interpréter par cette série de tests. Certains échantillons montrent une meilleure résistance à la shadow corrosion en étant pré-oxydé à 1 μ m, alors que d'autres voient leur résistance diminuée.

3.2.5 Conclusion des tests

Ces trois séries d'expériences ont permis de dégager des faits expérimentaux importants pour l'étude de la shadow corrosion :

- La shadow corrosion est reproductible. Ce phénomène peut être étudié dans les réacteurs de recherche.
- La shadow corrosion apparaît uniquement lorsque la contre-électrode est en Inconel, Platine ou en ZrSnFeCrNi. Dans le cas où la contre-électrode est ZrSnFe, la shadow corrosion apparaît non pas sur la gaine mais sur la contre-électrode.
- Les produits de radiolyse permettent l'apparition de la shadow corrosion.
- Les radiations β ne provoquent pas la shadow corrosion.
- Le traitement thermique des gaines joue un rôle. Des alliages avec des petits précipités résistent mieux à la shadow corrosion mais la corrosion normale à long terme est alors plus importante.
- Les neutrons ont un rôle dans l'épaisseur d'oxyde obtenue. Plus le flux est important, plus l'épaisseur d'oxyde est élevée.
- Le traitement de surface peut avoir un rôle, mais n'est pas bien mis en évidence dans le cadre de ces expériences (certains résultats sont contradictoires).

Ces séries de tests nous permettent de dégager les principaux facteurs impliqués dans la shadow corrosion. Des questions demeurent cependant sur les mécanismes régissant ce phénomène. On peut encore mentionner l'étude de Garzarolli [68]. En se basant sur l'ordre de grandeur entre la gaine et la contre électrode, qui est du millimètre, il montre que la shadow corrosion n'est pas un phénomène de corrosion caverneuse. En effet, pour ce type de corrosion locale, la distance entre les deux matériaux est de l'ordre du micromètre.

3.3 Mécanismes proposés pour la shadow corrosion

3.3.1 Couplage galvanique entre la gaine et la contre-électrode

A partir des résultats obtenus par la série de tests dans le réacteur du MIT, Lysell propose un mécanisme pour la shadow corrosion [65]. Nous reviendrons plus en détails sur ce mécanisme qui sera la base de notre premier modèle dans le Chapitre 2.

La différence de potentiel entre les métaux est à l'origine du couplage galvanique entre la gaine en Zircaloy et la contre-électrode en Platine ou Inconel. Ce couplage nécessite que les deux métaux soient en contact électrique. Or, l'alumine placée dans les échantillons de l'expérience réalisée au MIT ne peut pas être considérée comme isolante sous irradiation, l'effet photoélectrique rendant cet oxyde conducteur. Les deux électrodes sont donc bien en contact électrique [5,69]. Sur la Figure 1.25 est représenté le schéma de ce mécanisme.

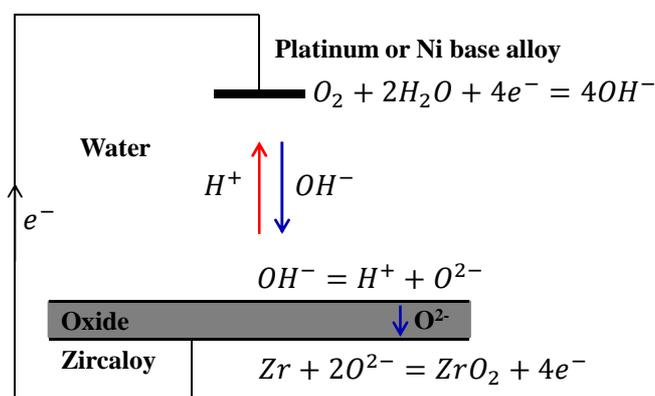


Figure 1.25 : Mécanisme proposée par Lysell, d'après [65].

Ce mécanisme permet d'expliquer la diminution d'épaisseur de l'oxyde en fonction de la distance entre les électrodes. En effet la chute de potentiel dans l'électrolyte augmente lorsqu'augmente la distance entre les électrodes. Les radiations, en accélérant le processus, permettent de mettre en évidence la shadow corrosion. Dans ce mécanisme, les effets de la radiolyse de l'eau ne sont pas pris en compte.

Le couplage galvanique a été récemment étudié expérimentalement par Kim [70]. Le rôle des paires électrons-trous provoquées par rayonnement UV a été mis en évidence comme facteur aggravant pour la shadow corrosion.

3.3.2 Radiolyse locale

Ramasubramanian propose quant à lui un mécanisme basé sur la radiolyse locale, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en produits de radiolyse autour de la contre électrode [71]. En effet, la radiolyse est un facteur important pour la shadow corrosion et il considère

que le contact électrique nécessaire n'est pas assuré. Il base son étude sur la comparaison des niveaux énergétiques de la zircone et du platine pour montrer que des réactions, impliquant des produits de radiolyse, peuvent avoir lieu sur leurs surfaces. Le schéma de son mécanisme est représenté sur la Figure 1.26. L'idée de son mécanisme est que l'oxydation des espèces radiolytiques sur la surface de la zircone crée un appel d'électrons qui accélère l'oxydation de la gaine. La concentration en espèces radiolytiques est augmentée par l'oxydation du peroxyde d'hydrogène à la surface du platine. L'ensemble est initié par la différence de potentiel entre l'électrode et la contre électrode qui provoque la migration de H^+ sous le champ électrique.

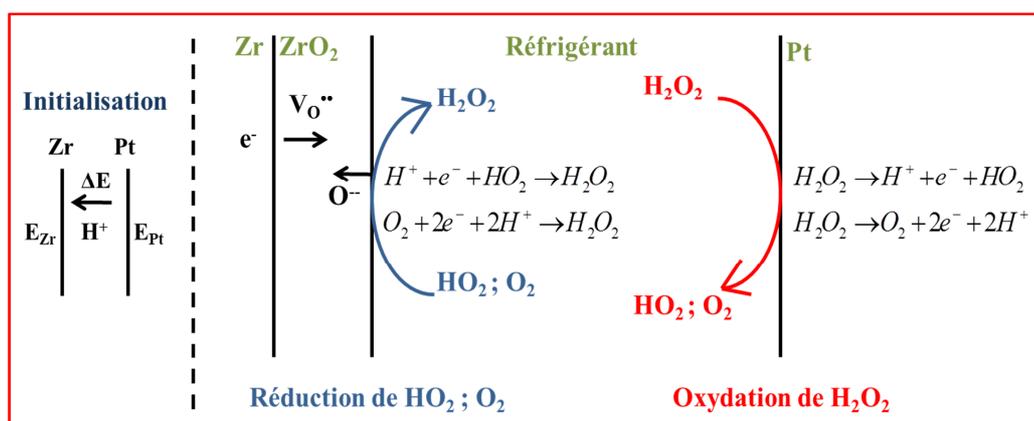


Figure 1.26 : Mécanisme proposé par Ramasubramanian.

Ramasubramanian propose un mécanisme intéressant basé sur la radiolyse, mais qui ne prend pas en compte le trajet des électrons. Le bilan global des électrons est conservé via les réactions chimiques mettant en jeu les espèces radiolytiques. Cependant, ces électrons chargent le platine sans que l'auteur nous en montre les conséquences. Par ailleurs, si le contact est établi, ce mécanisme ne fonctionne plus car le court-circuit ainsi créé empêche les électrons de jouer leurs rôles dans les réactions chimiques. Or, il est observé que la shadow corrosion a lieu dans les réacteurs commerciaux pour lesquels les deux métaux sont bien en contact électrique.

4 Objectifs et programme de travail

4.1 Problèmes à résoudre

La revue bibliographique nous a permis de dégager les principaux éléments de l'oxydation du zirconium en général et de la shadow corrosion en particulier. Arrêtons-nous désormais sur

les problèmes que pose aujourd'hui la compréhension de ce phénomène de renforcement local de la corrosion.

Les mécanismes proposés par Lysell et Ramasubramanian sont intéressants et initient des pistes de réflexions. Le premier se focalise sur les aspects électrochimiques et le second sur la radiolyse locale. Cependant, de nombreuses insuffisances persistent dans la prise en compte de l'ensemble des données expérimentales pour une vision globale de la shadow corrosion.

Tout d'abord, le mécanisme de couplage galvanique n'est basé sur aucune information précise quant au fonctionnement des électrodes. Les relations liant les densités de courant et de potentiels sont pourtant essentielles dans la compréhension des aspects électrochimiques. En outre, alors que la radiolyse de l'eau apparaît comme un facteur pouvant déclencher le phénomène, elle n'est pas prise en compte dans le cadre de cette hypothèse.

En ce qui concerne le mécanisme basé uniquement sur la radiolyse locale, plusieurs lacunes ont été repérées. L'absence de clarté dans le bilan des électrons rend difficile sa validité. Cependant il présente l'avantage de prendre en compte les produits de la radiolyse de l'eau. Ce mécanisme peut alors constituer une base de départ pour faire intervenir la radiolyse dans un modèle électrochimique.

Par ailleurs, on note que ces deux mécanismes ne sont pas étayés par des applications numériques. Les auteurs s'assurent que leurs hypothèses sont plausibles, mais on ne trouve pas de calcul s'appuyant sur celles-ci. Cela permettrait pourtant de vérifier ces conjectures et de trouver des facteurs de contrôle.

Concernant la physique des matériaux, les expériences réalisées ont montré le rôle que jouaient les précipités. La taille des précipités permet d'agir sur les épaisseurs obtenues par shadow corrosion. Néanmoins, leurs mécanismes d'action restent inconnus. Pour comprendre le rôle des précipités, il faudrait avoir une meilleure connaissance de l'interaction des défauts de l'oxyde avec ceux-ci. Il devient nécessaire alors d'affiner la connaissance du comportement des défauts dans l'oxyde.

Globalement, il manque aujourd'hui de moyens d'action pour réduire les risques ou atténuer les effets de ce phénomène. On pense notamment à un contrôle par le matériau constituant la gaine des assemblages de combustible. Pour finir, le matériel nécessaire pour l'étude expérimentale est lourd. En effet, son apparition passe par un procédé capable de générer de l'irradiation. Il n'y a pas encore de moyen expérimental simple permettant d'étudier la shadow corrosion hors irradiation.

4.2 Objectifs

Considérant cet inventaire des problématiques actuelles, des choix doivent être faits en termes d'objectifs à atteindre. On se propose, à l'aide de la simulation numérique, d'apporter des précisions sur les aspects suivants :

- Hypothèse du couplage galvanique
- Oxydation du zirconium

Dans un premier temps, sera analysée l'hypothèse du couplage galvanique. Nous aurons recours aux concepts connus de l'électrochimie pour une analyse plus fine de ce système, en s'intéressant particulièrement aux caractéristiques des électrodes, notamment l'anode en Zircaloy-2. Puis, sera proposé un mécanisme d'action des produits de la radiolyse de l'eau dans le couplage galvanique. Cela nous permettra de découpler les effets des irradiations. On étudiera d'une part l'effet possible du flux de neutrons, et d'autre part l'impact possible de la radiolyse.

Dans un deuxième temps, sera présenté un modèle original pour l'oxydation du zirconium. Ce modèle est développé grâce au concept des ensembles conservatifs élaboré par J. Maier [72]. Les flux de ces ensembles sont définis à partir de la thermodynamique des processus irréversibles. On considérera le transport dans la zircone de trois types de défauts : les lacunes d'oxygène, chargées une fois et deux fois positivement, et les électrons. En outre, ce modèle prendra en compte une réaction chimique dans le volume de l'oxyde : le piégeage des électrons par les lacunes chargées deux fois positivement.

Par la suite, on étudiera, à travers le modèle d'oxydation adopté, les effets de l'environnement. On se concentrera d'abord sur la polarisation du système. Cette analyse permettra de distinguer les effets de volume des effets de surface sur la courbe de polarisation du zirconium. Cet examen nous permettra d'apporter des éléments de réflexions sur les conclusions de notre analyse électrochimique du couplage galvanique. Puis, on développera une analyse thermodynamique des effets de l'hydrogène sur la stabilité des défauts à l'interface entre le métal et l'oxyde.

4.3 Plan de travail

La shadow corrosion constitue un problème multiphysique mettant en jeu à la fois la physique des matériaux, la métallurgie et l'électrochimie. La logique de la démarche proposée est illustrée sur la Figure 1.27.

La revue bibliographique, première tâche de ce travail, aboutit naturellement à dégager deux axes d'études. Chacun correspond au développement d'un modèle qui mettra en

évidence des facteurs importants pour le système considéré. L'analyse du couplage galvanique constitue ainsi la deuxième tâche à réaliser.

En ce qui concerne l'oxydation du zirconium, des modèles initiaux ont déjà été élaborés au centre de recherche de CEZUS [73]. Un modèle simple de diffusion dans l'oxyde présentait l'avantage de comprendre certains aspects particuliers des éléments finis. Puis, a été développé un modèle prenant en compte la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et sa dissolution dans le métal. Ces modèles de « double diffusion » de l'oxygène permettent d'avoir un complément numérique des résolutions déjà existantes [74,75,76]. Cette étude incluait en outre une première étape dans l'approche par la TPI de l'oxydation du zirconium. La troisième tâche de ce travail a pour but de finaliser cette voie par l'obtention d'un modèle d'oxydation fonctionnel.

L'étude des effets de l'environnement viendra compléter le modèle d'oxydation. L'examen des effets de la polarisation, constituant le but de la tâche 4, sur l'oxydation du zirconium ouvrira la possibilité de coupler les deux modèles. Puis la tâche 5 apportera quelques éléments de réflexion concernant l'effet de l'hydrogène sur la stabilité des défauts dans la zircone. L'effet des précipités sur la cinétique d'oxydation sera en outre esquissé ultérieurement dans une septième tâche.

Enfin, le couplage des deux modèles développés sera l'objet de la tâche 6. Cette analyse, qui n'est pas encore terminée, aboutit à des premiers résultats sur le rôle possible de l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la contre-électrode.

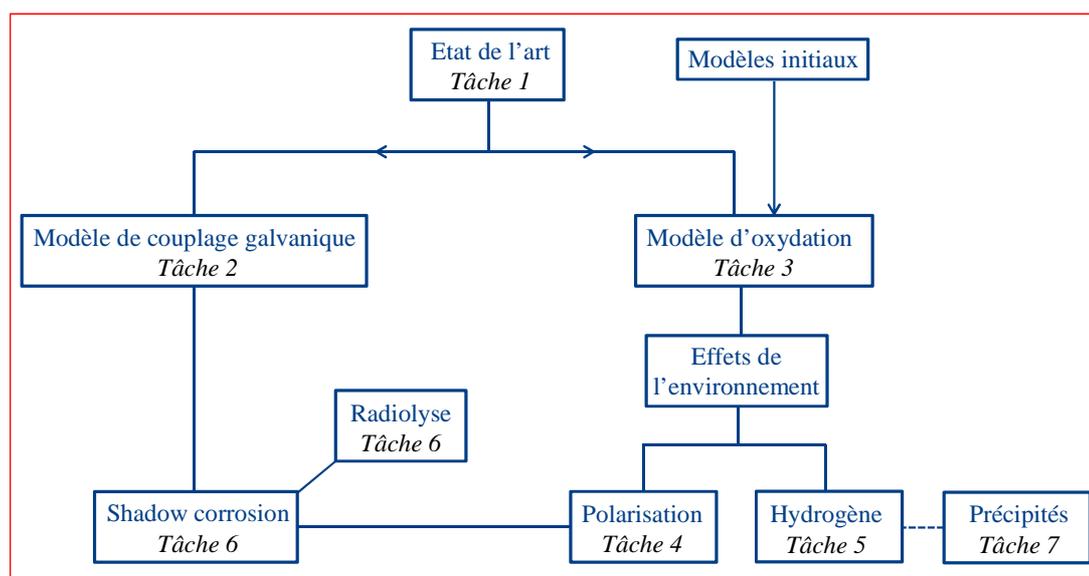


Figure 1.27 : Organigramme de travail.

Au cours de cette étude, les résultats produits à partir des modèles développés permettront de valider ou non les hypothèses proposées. Les résultats des expériences réalisées pour la

shadow corrosion constituent un socle de données dans le cadre duquel seront discutés les résultats des simulations.

4.4 Méthodes utilisées

4.4.1 Éléments finis

Le moyen d'étude de cette thèse est la simulation numérique. Les équations écrites pour les différents modèles sont résolues par éléments finis. Ici, nous ne détaillons pas la méthode des éléments finis abondamment décrite dans la littérature [77,78], mais rappelons simplement les principes importants.

Soit un problème physique défini dans un domaine Ω dont la frontière est Γ , illustré sur la Figure 1.28. On suppose que la recherche de la solution se ramène à la recherche de la fonction $u(x)$ définie sur Ω .

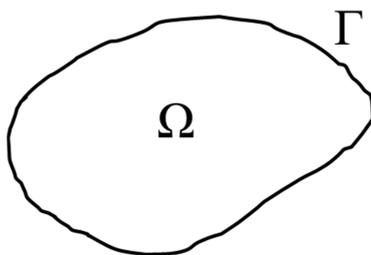


Figure 1.28 : Domaine d'étude

La fonction $u(x)$ est solution du système d'équation différentielle suivant :

$$\begin{cases} \mathbf{L}(u) = g ; & \forall x \in \Omega \\ \mathbf{B}(u) = h ; & \forall x \in \Gamma \end{cases} \quad (1.2)$$

\mathbf{L} et \mathbf{B} étant des opérateurs différentiels qui peuvent être scalaires ou vectoriels. \mathbf{B} peut correspondre à plusieurs conditions aux limites de natures différentes appliquées sur des morceaux différents de la frontière.

Le système d'équation différentielle (1.2) peut s'écrire sous forme intégrale, c'est la formulation variationnelle du problème. On peut montrer en analyse fonctionnelle que la résolution de ce système est équivalent à chercher $\mathbf{L}(u)$ tel que :

$$\int_{\Omega} \psi(x) \cdot \mathbf{L}(u) dx = 0 \quad \forall \psi(x) \quad (1.3)$$

Où $\psi(x)$ est la fonction dite test. L'intégration par partie de cette formulation intégrale et l'utilisation de la formule de Green font intervenir la fonction inconnue $u(x)$ à des dérivées inférieures. La fonction $u(x)$ est alors écrite sous forme faible (cf. Annexe A). Les conditions aux limites sont prises en compte dans les termes de bord de cette formulation. Les conditions

d'équivalences entre le système (1.2) et la formulation variationnelle (1.3) sont décrites par le théorème de Lax-Milgram.

L'objet des éléments finis est de discrétiser le domaine Ω et de résoudre le problème uniquement aux nœuds du réseau. Après discrétisation du domaine Ω en N éléments disjoints, une expression approchée de la fonction solution s'écrit sous la forme :

$$u(x) = \sum_{i=0}^N q_i \psi_i(x) \quad (1.4)$$

Les composantes scalaires q_i deviennent les inconnues du problème, dans un problème transitoire ces composantes dépendent du temps. Le choix des fonctions de base $\psi_i(x)$ doit conduire à un système algébrique à solution unique. Le principe est d'utiliser des fonctions à variations simples, linéaires ou quadratiques, définies par morceaux et à valeur non nulle autour de certains points particuliers, les points d'interpolation.

La Figure 1.29 représente un cas où les fonctions tests sont linéaires. Dans ce cas de figure, la valeur de ψ_i vaudra 1 au point i , et 0 dans tous les autres points. La valeur de $u(x)$ au point x_i est donc $u(x) = q_i$. Sur chaque élément, l'intégrale est plus simple à calculer et, en connaissant les valeurs de $u(x)$ en chaque point du maillage la solution approchée est déterminée en juxtaposant les interpolations.

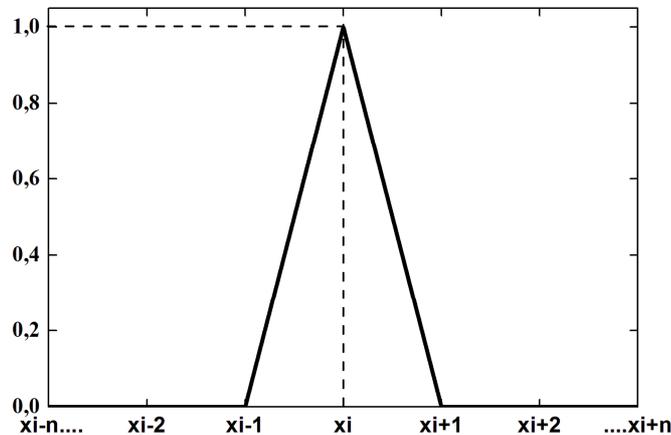


Figure 1.29 : Valeurs de la fonction ψ_i au point i .

L'écriture de la forme variationnelle en chaque point du maillage amène à résoudre globalement le système linéaire suivant :

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{q} = \mathbf{f} \quad \text{avec} \quad k_{ij} = \int_{\Omega} \psi_i \mathbf{L}(\psi_j) d\Omega \quad (1.5)$$

Où \mathbf{q} est le vecteur solution et \mathbf{f} un vecteur écrit en fonction des conditions définies aux limites. Les termes de la matrice de raideur \mathbf{K} et du vecteur \mathbf{f} sont associés aux fonctions de base choisies pour l'interpolation. En conséquence de la localisation des fonctions de bases

nulles en dehors d'un nombre limité d'éléments, la matrice \mathbf{K} est creuse. Dans le cas d'une fonction test quadratique, le système linéaire est de la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} k_1 & -k_1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -k_1 & k_1+k_2 & -k_2 & & & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & k_2+k_3 & & & & 0 \\ \vdots & & & \ddots & & & \vdots \\ 0 & & & & k_{N-2}+k_{N-1} & -k_{N-1} & 0 \\ 0 & 0 & & & -k_{N-1} & k_{N-1}+k_N & -k_N \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -k_N & k_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_N \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

La résolution du problème sous forme intégrale associé à un maillage donné revient donc à inverser la matrice de raideur \mathbf{K} .

Aujourd'hui, toutes ces étapes de résolution des équations différentielles par la méthode des éléments finis sont gérées par des logiciels de simulation numérique comme COMSOL Multiphysique™ [79].

4.4.2 Traitement des données de sorties

Les deux modèles développés ont chacun leurs propres données de sortie. Des études paramétriques sur les paramètres d'entrées des modèles permettent de comprendre leurs effets sur les valeurs de sorties.

Pour le modèle de couplage galvanique, les simulations permettront d'obtenir des profils d'épaisseur le long de la gaine. Les études paramétriques aboutiront à une meilleure compréhension des effets des paramètres du système sur la shadow corrosion. On se concentrera sur la définition des courants aux électrodes.

En ce qui concerne le modèle d'oxydation, nous aurons deux types de données de sortie. Au cours du Chapitre 3, nous étudierons d'abord les cinétiques d'oxydation. On pourra par exemple voir l'effet du piégeage des électrons sur la vitesse d'oxydation du zirconium. L'étude réalisée dans le Chapitre 4 permettra ensuite de compléter le modèle d'oxydation par l'effet de l'environnement, comme la polarisation ou l'hydrogène. Des courbes de polarisation pourront alors être extraites du modèle d'oxydation. On distinguera les effets des paramètres du modèle d'oxydation sur ces courbes de polarisation en faisant le lien avec les conclusions tirées de l'exploitation du modèle de couplage galvanique.

4.5 Plan du mémoire

Le plan de ce mémoire se conforme dans une large mesure à la démarche de travail détaillée dans la Figure 1.27. Après cette première partie bibliographique qui a mis en place le contexte de l'étude, le mémoire s'organise selon le plan suivant :

- Le **Chapitre 2** traite de l'analyse électrochimique et de ces conséquences en termes de facteurs clés pour la shadow corrosion.
- Le **Chapitre 3** développe le modèle d'oxydation du zirconium et présente les résultats des simulations numériques.
- L'examen des effets de l'environnement sur l'oxydation est réalisé au cours du **Chapitre 4**. L'effet de la polarisation et l'effet de l'hydrogène sur la stabilité des défauts sont traités dans ce chapitre.
- Une synthèse des résultats obtenus mettant en évidence un mécanisme élémentaire pour la shadow corrosion est développée au **Chapitre 5**. Le couplage des deux modèles permet en outre de proposer un mécanisme complémentaire considérant les effets de la radiolyse locale. Les effets des précipités et des éléments d'addition sont esquissés.

Chapitre 2

Étude du couplage galvanique

Dans ce chapitre nous développons un modèle fondé sur l'hypothèse du couplage galvanique. Nous cherchons à comprendre l'influence de différents facteurs sur la shadow corrosion en étudiant les distributions de potentiel et de courant dans l'électrolyte. Après avoir rappelé les principes de ce mécanisme, nous opérons des simplifications qui facilitent la mise en équation du problème.

L'équation de Laplace est résolue dans le volume de l'électrolyte séparant la gaine en Zircaloy et la contre-électrode. Les conditions aux limites sont définies par des relations reliant les densités de courant au potentiel électrostatique. Nous supposons une loi de Tafel pour la réduction de l'oxygène à la surface de la cathode. En ce qui concerne la loi anodique, deux approches sont réalisées. D'une part nous ajustons une loi expérimentale provenant de la littérature, et d'autre part nous utilisons une loi exponentielle afin de faire ressortir l'effet de la pente de la loi de polarisation.

Le modèle est calibré sur un point expérimental issu des expériences réalisées au réacteur de recherche du MIT. À partir de ce point de fonctionnement, l'influence des différents facteurs intervenant dans le système est étudié de façon paramétrique. Nous retenons de cette étude le rôle du courant anodique. La pente de la courbe de polarisation anodique est un facteur de contrôle de l'aspect local de la shadow corrosion. Par ailleurs, la concentration en oxygène pourrait ne pas être suffisante pour alimenter la réaction électrochimique à la cathode. Les produits de la radiolyse de l'eau seraient alors susceptibles de révéler la shadow corrosion en apportant la quantité nécessaire d'espèces oxydantes pour élever suffisamment le courant cathodique.

1 Modélisation du couplage galvanique

Le principal argument en faveur du couplage galvanique a été mis en évidence par les résultats obtenus lors de la série d'expériences réalisée dans le réacteur du MIT [64]. La shadow corrosion apparaît uniquement lorsque le métal constituant la contre-électrode est le Platine ou l'Inconel, c'est-à-dire lorsque le métal est plus noble que le Zircaloy-2. Rappelons également que l'épaisseur d'oxyde obtenue augmente lorsque la distance entre les électrodes diminue.

Dans la série des tests réalisés au réacteur du MIT, les épaisseurs maximales d'oxyde étaient d'environ 20 μm pour une durée de corrosion de 1166 h et pour une distance entre les électrodes de 0.5mm [64]. Ces expériences ont par ailleurs montré que l'épaisseur d'oxyde obtenue était la même lorsque la contre-électrode était en platine ou en alliage à base de nickel. La contre-électrode doit donc assurer la fonction de cathode pour le couplage. Connaissant le potentiel standard de la réaction de réduction de l'oxygène sur du platine, ce matériau est retenu dans le cadre de cette étude.

Le modèle développé s'inspire largement du mécanisme proposé par Lysell [65], schématisé sur la Figure 2.1. Une contre électrode en platine est disposée face à une anode en zircaloy. La production d'électrons au niveau de l'anode est compensée par leur consommation au niveau de la cathode.

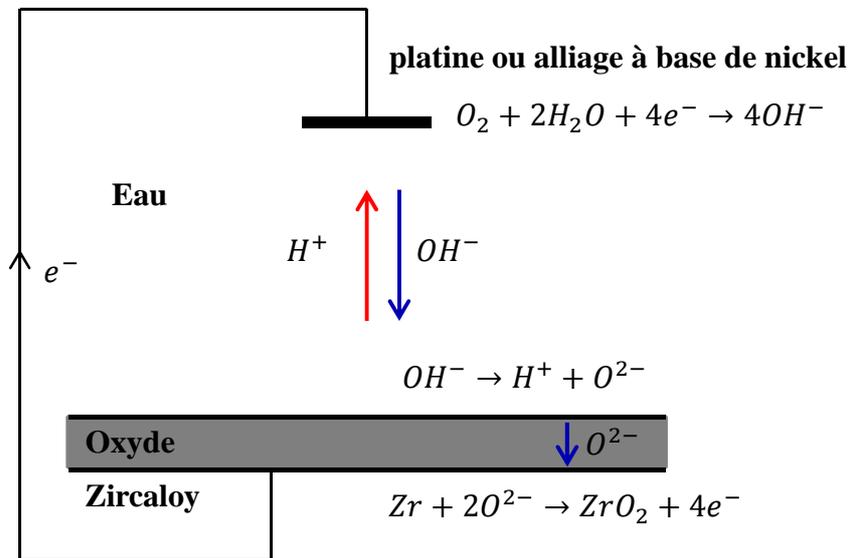


Figure 2.1 : Mécanisme électrochimique proposé par Lysell pour la shadow corrosion [65]. Une contre-électrode en platine est placée face à la gaine en Zircaloy.

Afin de faciliter la mise en équation du problème, trois hypothèses de travail sont considérées :

- 1) Le transport dans le volume de l'oxyde n'est pas pris en considération (cela sera l'objet du Chapitre 3). La réaction anodique se résume alors en une seule équation chimique :



Par cette hypothèse, la chute de potentiel qui a lieu à travers l'épaisseur d'oxyde n'est pas considérée. Cet effet sera évalué a posteriori lors des études paramétriques, la chute de potentiel dans l'oxyde sera ajoutée au potentiel à l'anode.

- 2) La production des électrons à l'anode est compensée par la consommation des électrons au niveau de la cathode par une réaction de réduction. La réaction de réduction de l'oxygène peut se décomposer en plusieurs étapes [80], mais on la résumera ici en une seule :



- 3) Le transport des espèces chimiques dans le volume de l'électrolyte n'est pas pris en compte. Par cette hypothèse, la diffusion des espèces est supposée suffisamment rapide dans l'électrolyte pour que leurs concentrations restent constantes. Autrement dit, la vitesse de transfert des électrons aux électrodes est l'étape limitante de ce système.

Les électrodes apparaîtront comme des conditions aux limites pour le bilan des électrons dans ce modèle électrostatique. Le système étant conservatif, le courant est identique à l'anode et à la cathode.

Des analyses numériques ont déjà été établies pour des phénomènes de couplage galvanique [81,82,83,84] ou pour l'étude d'expériences de micro-électrochimie SVET [85,86]. Ces analyses numériques ont permis d'examiner les distributions de potentiel et de courant dans l'électrolyte pour différentes configurations expérimentales. Nous avons adapté cette méthode pour l'étude de la shadow corrosion.

2 Mise en équation du problème

2.1 Géométrie du système et équation pilote

La géométrie et les dimensions du système sont représentées sur la Figure 2.2. Afin de concentrer notre étude sur le rôle des électrodes, nous conserverons cette géométrie pour l'ensemble des simulations. Seule la distance entre les électrodes sera étudiée car des résultats expérimentaux existent sur l'effet de ce paramètre [65].

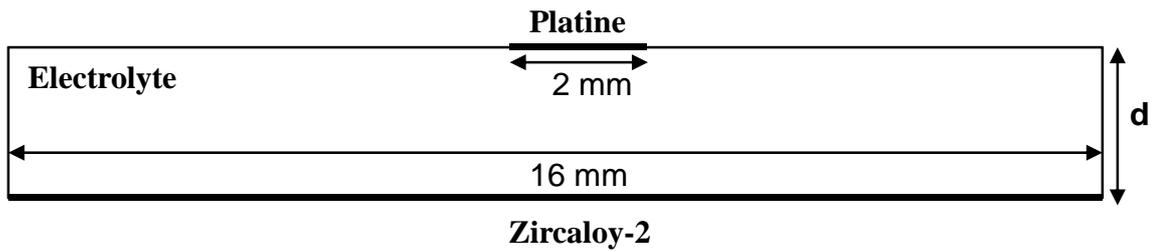


Figure 2.2 : Géométrie du système. Une contre-électrode en Platine est placée en face de la gaine en Zircaloy-2. On s'attend à obtenir une hétérogénéité du potentiel électrostatique au voisinage de l'anode, qui provoquera le renforcement local de l'oxydation.

Pour cette étude électrostatique, l'équation de Laplace est résolue dans le volume de l'électrolyte :

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2.3)$$

La grandeur scalaire ϕ représente le potentiel électrique dans l'électrolyte. Le potentiel initial est pris égal à 0 V. Les distributions de courant sont quant à elles déterminées à partir de l'équation suivante :

$$j = -\sigma \nabla \phi \quad (2.4)$$

Le paramètre j représente la densité de courant. D'après Lysell, la conductivité de l'électrolyte σ en conditions de réacteur est de $3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [65]. L'ordre de grandeur de cette valeur est confirmé par une étude parallèle sur la conductivité de l'eau en fonction de la température et de la pression [87]. Nous prendrons cette valeur pour la conductivité de l'électrolyte dans le modèle.

La réactivité chimique interne de l'électrolyte n'étant pas prise en compte, la conductivité de l'électrolyte reste constante. Cependant, une étude paramétrique sur sa valeur permettra de voir l'influence de ce paramètre sur les profils d'oxydation.

2.2 Conditions aux limites

En dehors des électrodes, aucun courant ne traverse les limites, les parois sont dites isolantes. La condition aux limites s'écrit alors sous la forme : $\vec{n} \cdot \vec{j} = \vec{0}$ (condition de Neumann, où \vec{n} est le vecteur normal sortant et \vec{j} le flux).

Pour les deux électrodes, la densité de courant dépend du potentiel dans la cellule. Considérant l'origine des potentiels au potentiel du métal, la relation entre le potentiel d'électrode V et le potentiel dans l'électrolyte est donnée par : $V = -\phi$.

Dans un premier temps, on explicite la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène, noté i_c . Puis, dans un deuxième temps, on expose les deux axes que nous avons suivis pour décrire la cinétique d'oxydation du Zircaloy-2, notée i_a .

2.2.1 Définition du courant cathodique

Au niveau de la cathode s'établit la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène, décrite par l'Équation (2.2). La cinétique de cette réaction est supposée suivre une loi de Tafel, la relation liant la densité de courant avec le potentiel s'écrit alors sous la forme :

$$i_c = -i_c^0 \exp\left(-\frac{V - V_{0c}}{b_c}\right) \quad (2.5)$$

Où i_c^0 est la densité de courant d'échange, b_c la pente de Tafel, V_{0c} le potentiel du couple O_2/H_2O et V le potentiel d'électrode. Les paramètres de la loi sont donnés dans le Tableau 2.1. Le potentiel standard du couple O_2/H_2O pour la réduction de l'oxygène en milieu neutre (Équation 2.2) est de 0.401 V/SHE [88]. On utilise la relation de Nernst pour avoir une estimation de ce potentiel en condition de réacteur. Le produit ionique de l'eau à 561 K et 10 MPa s'élève à 10^{-11} [89], le pH neutre dans ces conditions est égal à 5.5 [90]. Le potentiel du couple O_2/H_2O peut alors être estimé par la relation suivante :

$$V_{0c} = 0.401 + \frac{2.303RT}{F} [pH - 11] \quad (2.6)$$

R étant la constante de gaz parfait ($8.314 \text{ J.K.mol}^{-1}$), F la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}) et T la température. Dans ces conditions de température et de pression, la valeur du potentiel du couple O_2/H_2O est estimée à -0.21 V/SHE.

La pente de Tafel b_c est prise égale à 120 mV (correspondant à un coefficient de transfert de charge $\alpha = 0.4$). Le coefficient pré-exponentiel i_c^0 est obtenu en calibrant le modèle pour un point de fonctionnement précis. Ce paramètre dépend de la concentration en espèces impliquées dans la réaction électrochimique. En l'occurrence, la concentration en oxygène

dissous limite la consommation des électrons. En considérant que le paramètre i_c^0 est constant, on suppose qu'il y a assez d'oxygène dissous dans l'électrolyte pour alimenter la réaction cathodique. Cette hypothèse sera discutée à la suite des résultats des simulations.

2.2.2 Définition du courant anodique

Le Zircaloy-2 s'oxyde au niveau de l'anode. Celui-ci ne se dissout pas mais forme une couche d'oxyde homogène à la surface du métal. La courbe de polarisation du zirconium présente donc un plateau dans un graphique logarithmique [91]. Afin de mettre en évidence les facteurs clés de la shadow corrosion propres à la partie anodique, deux lois vont être utilisées.

Dans un premier temps, on ajuste une courbe de polarisation expérimentale obtenue par Cox [4] à 295°C pour le Zircaloy-2. La courbe de polarisation expérimentale et la loi ajustée sont représentées sur la Figure 2.3.

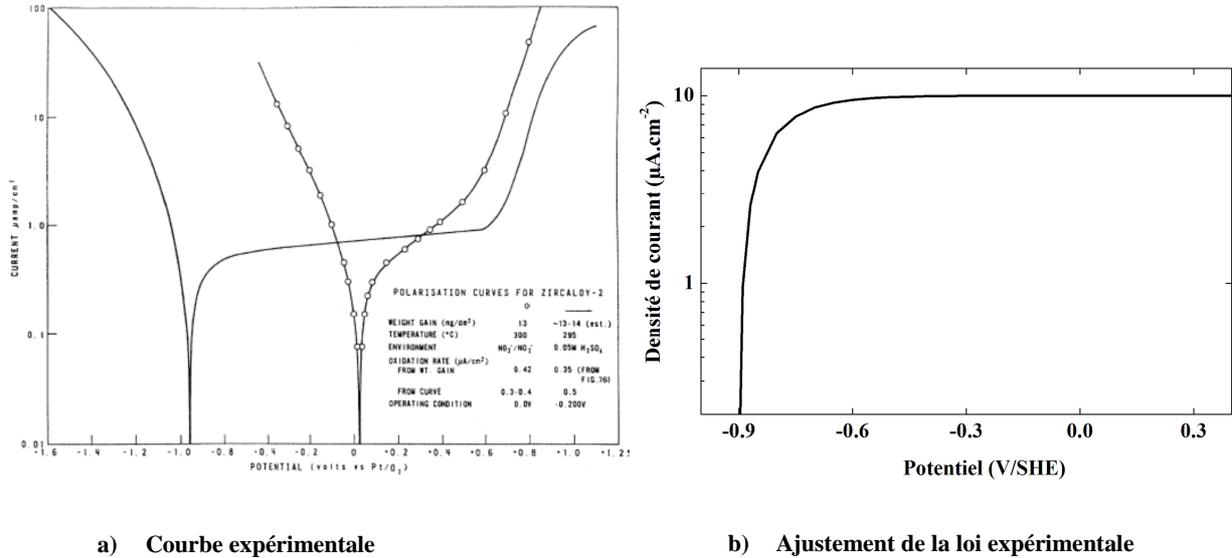


Figure 2.3 : Courbe de polarisation expérimentale obtenue à 275°C, d'après [4]. La loi définie à l'anode est ajustée sur la courbe expérimentale, excepté la hauteur du palier. Celui-ci est donné par l'analyse de Lysell pour la shadow corrosion.

La fonction d'ajustement est donnée par l'équation suivante :

$$i_a = i_a^0 \left(1 - \exp \left(- \frac{V - V_{0a}}{b_a} \right) \right) \quad (2.7)$$

Les paramètres de la loi sont donnés dans le Tableau 2.1. Le paramètre i_a^0 représente la hauteur du palier. D'après Cox, cette valeur se situe autour de $0.7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une courbe de polarisation obtenue en autoclave sans irradiations. La valeur prise par défaut pour les simulations est celle donnée par Lysell en situation de shadow corrosion, c'est-à-dire $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [65]. Des études paramétriques permettront d'étudier l'effet de ce paramètre. Sauf

mention contraire, on prendra la loi définie par l'Équation (2.7) pour la définition du courant anodique.

Dans un deuxième temps, afin d'apprécier l'influence de la pente de la courbe de polarisation sur le caractère local de la shadow corrosion nous utilisons une loi exponentielle :

$$i_a = i_0 \exp(K(V - V_{0a})) \quad (2.8)$$

Le paramètre K (en V^{-1}) correspond au taux de variation du courant avec le potentiel et i_0 (en $\mu A.cm^{-2}$) représente la hauteur de cette droite. Les paramètres de cette loi sont définis arbitrairement, sans considération des conditions expérimentales. Cette relation n'a pas pour objectif de s'ajuster à une courbe de polarisation expérimentale, mais de découpler les différents effets de la loi anodique sur les profils d'épaisseur d'oxyde. L'étude paramétrique sur ses valeurs permettra de comprendre leurs influences respectives dans le phénomène de shadow corrosion. Cette loi est utilisée uniquement pour les simulations sur l'effet des caractéristiques de la loi anodique. Dans tous les autres calculs, la condition aux limites reste la loi ajustée définie par l'Équation (2.7).

2.3 Traitement et analyse de l'épaisseur d'oxyde

La relation de Faraday, rappelée ci-dessous, permet d'obtenir directement l'épaisseur d'oxyde de zirconium produit en fonction de la valeur du courant à l'anode. Dans la mesure où tous les termes de cette loi sont indépendants du temps, l'épaisseur est une fonction linéaire du courant anodique. Cela ne sera plus le cas lorsque sera pris en compte la chute de potentiel dans l'oxyde.

$$e_{ox} = \frac{M_{Zr}}{4F \rho_{Zr}} i_a t \quad (2.9)$$

Le paramètre M_{Zr} se rapporte à la masse molaire de la zircone (123 g.mol^{-1}), ρ_{Zr} à la masse volumique de la zircone (5840 kg.m^{-3}) et F à la constante de Faraday. L'épaisseur de l'oxyde, notée e_{ox} , est donnée en μm . Cette relation liant l'épaisseur d'oxyde et la densité de courant fait intervenir le temps. Le temps d'oxydation est pris à $t = 1166 \text{ h}$. Les résultats de la simulation numérique pourront ainsi être comparés aux épaisseurs d'oxyde obtenues lors de la série d'expériences réalisée au MIT.

Les résultats des simulations sont analysés à l'aide de l'analyse électrochimique du couplage galvanique définie par Wagner [92]. L'évolution des lignes de courant peut être évaluée qualitativement par le nombre de Wagner. Il caractérise le rapport entre la résistance interfaciale (ou résistance de polarisation) et la résistance ohmique. Dans le cadre de notre étude, ce rapport s'écrit sous la forme :

$$W_a = \frac{\sigma}{L} \frac{dV}{di_a} \quad (2.10)$$

Où L est un facteur qui dépend de la géométrie du système, σ est la conductivité de l'électrolyte, et le rapport dV/di_a représente l'inverse de la résistance de polarisation. Une faible valeur du nombre de Wagner caractérise des densités de courant variant beaucoup au-dessus de la surface des électrodes. À l'inverse, les valeurs élevées de ce nombre définissent des densités de courant plutôt uniformes au-dessus de l'électrode.

2.4 Conditions de simulation

Les simulations numériques effectuées à partir de ce modèle physique sont réalisées en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics. Ce logiciel permet de résoudre les équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis. Les équations sont résolues en utilisant le solveur UMFPACK, le solveur standard pour la résolution des systèmes linéaires. L'équation de Laplace dans le volume de l'électrolyte est écrite en utilisant le mode d'application « *Conductive Media* ».

Le maillage de la géométrie, ainsi que les différentes conditions aux limites définies pour le système, sont représentés sur la Figure 2.4. Dans le but d'augmenter la précision du calcul dans les zones actives, le maillage est resserré au niveau des électrodes.

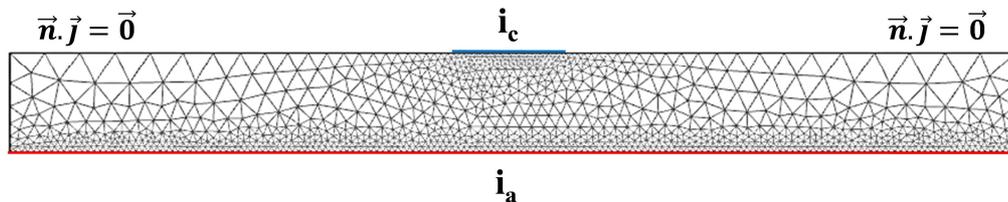


Figure 2.4 : Maillage du domaine et conditions aux limites. Afin d'augmenter la précision de la simulation, des nœuds sont ajoutés dans les parois du système correspondant aux électrodes.

Le Tableau 2.1 donne les valeurs des paramètres utilisés lors des simulations. Ce tableau correspond au point de fonctionnement défini pour le cas où la distance entre les électrodes est de 0.5 mm, la condition aux limites utilisée à l'anode étant la loi définie par l'Équation (2.7). La condition initiale pour le potentiel dans l'électrolyte est : $\phi(t = 0) = 0$.

Tableau 2.1 : Valeurs utilisées pour les simulations.

Variables	Values
V_{0c} (V)	-0.211
b_c (V)	0.12
i_c^0 ($\mu A.cm^{-2}$)	0.8
V_{0a} (V)	-0.9
i_a^0 ($\mu A.cm^{-2}$)	10
b_a (V)	0.1
R ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	8.314
T (K)	561
σ ($S.m^{-1}$)	3.10^{-4}
d (mm)	0.5

3 Résultats

3.1 Choix d'un point de fonctionnement

On utilise le paramètre i_c^0 pour calibrer le modèle sur les épaisseurs d'oxyde mesurées expérimentalement. La valeur de ce paramètre est définie de sorte à obtenir une épaisseur maximale d'oxyde d'environ 20 μm pour une distance de 0.5 mm entre les électrodes. Cette valeur correspond aux résultats expérimentaux lorsque que la contre électrode est en platine ou en alliage à base de nickel pour une durée de 1166 h [64].

La Figure 2.5 représente la distribution du potentiel électrostatique dans l'électrolyte au voisinage de la cathode.

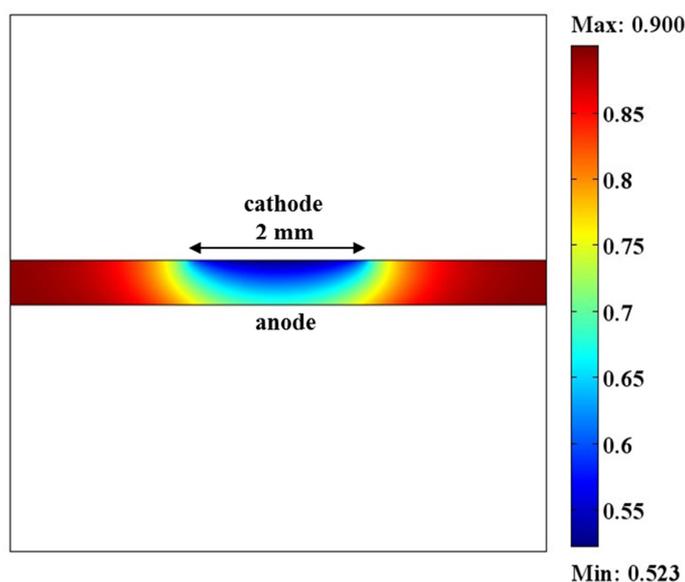


Figure 2.5 : Distribution du potentiel dans l'électrolyte au voisinage de la cathode. La chute de potentiel provoque l'hétérogénéité du courant anodique le long de l'anode. Celui-ci augmente dans la partie de la gaine située sous la cathode.

La chute de potentiel qui s'établit entre les électrodes provoque une distribution non homogène du potentiel électrostatique au-dessus de l'anode. La variation résultante du potentiel le long de cette électrode implique une variation de la densité de courant. Comme l'épaisseur d'oxyde et le courant anodique sont liés par la relation de Faraday, on a une distribution non homogène de l'oxydation le long de l'anode.

On représente sur la Figure 2.6 l'épaisseur d'oxyde le long de l'anode. Pour rappel, le centre de la contre-électrode cadre avec l'abscisse $x=8 \text{ mm}$ au niveau de l'anode. Cette coordonnée correspond exactement au maximum du profil de l'épaisseur d'oxyde. L'oxyde généré par ce modèle provient uniquement du couplage galvanique. Les autres phénomènes de corrosion sont négligés dans ce modèle, il n'y a pas d'oxydation du zirconium loin de la cathode. Avec la simulation numérique on retrouve une augmentation de l'épaisseur d'oxyde sous la cathode. Autrement dit, l'ombre de la cathode se projette sur la gaine en Zircaloy-2 par l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde. C'est le phénomène de shadow corrosion.

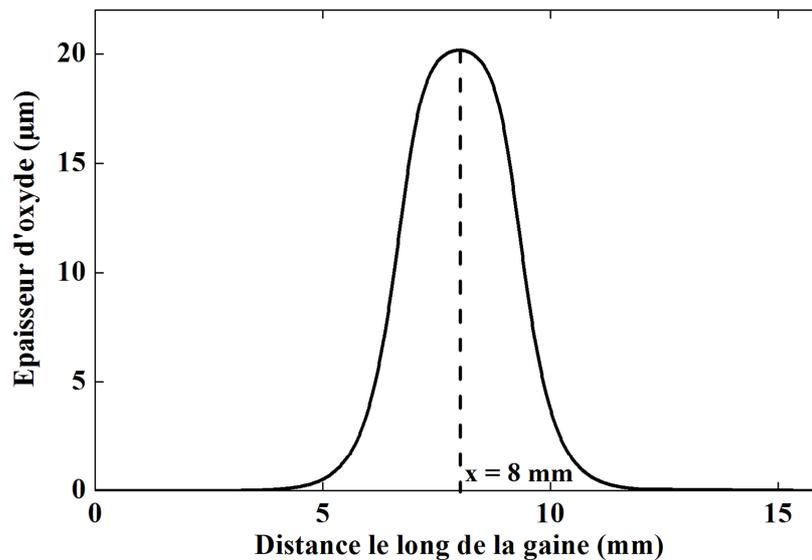


Figure 2.6 : Profil d'oxydation le long de la gaine. L'ombre de la contre-électrode se projette sur la gaine en Zircaloy par l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde. C'est le phénomène de shadow corrosion. Ce résultat correspond au point de fonctionnement.

A partir de ce point de fonctionnement, les différentes études paramétriques vont nous permettre de comprendre l'influence des facteurs impliqués dans le système sur les profils d'oxydation à l'anode.

3.2 Effets des paramètres de volume sur la shadow corrosion

La distance entre les électrodes et la conductivité de l'électrolyte sont des paramètres de volume pour le système considéré. Ces deux paramètres sont similaires car ils mettent en jeu la résistance effective qui sépare les deux électrodes.

3.2.1 Effet de la distance entre les électrodes

Sur la Figure 2.7 on représente les profils d'oxydation pour plusieurs valeurs de la distance entre les électrodes. Lorsque la distance augmente entre les électrodes, l'épaisseur d'oxyde diminue et les profils d'oxydation ont tendance à s'homogénéiser. Ce résultat est attendu pour un mécanisme basé sur le couplage galvanique. En effet, en augmentant la distance entre les électrodes, on augmente la chute de potentiel entre celles-ci.

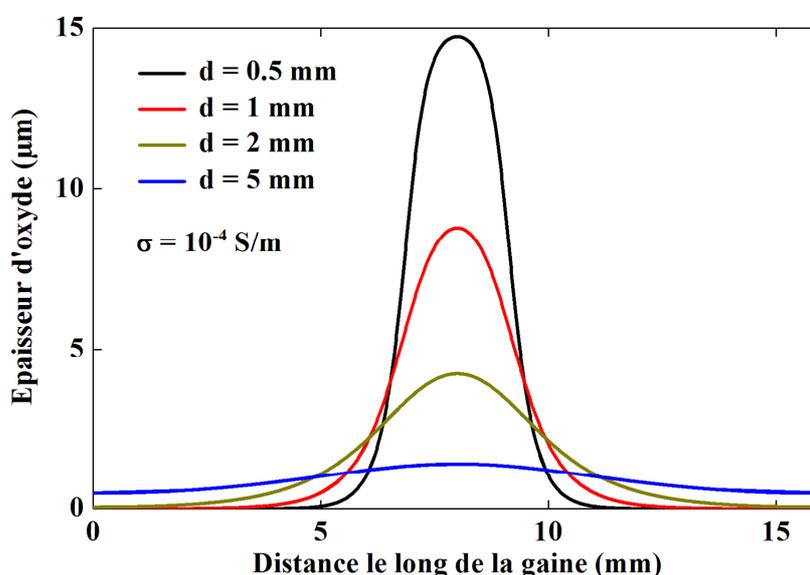


Figure 2.7 : Profils d'oxydation pour plusieurs valeurs de la distance entre les électrodes.

On représente ensuite sur la Figure 2.8 l'épaisseur d'oxyde maximale obtenue en fonction de la distance entre les électrodes. Les valeurs provenant de la simulation numérique sont comparées aux épaisseurs d'oxyde mesurées expérimentalement [64]. Les résultats de la simulation correspondent aux résultats expérimentaux obtenus lors de la série d'expériences réalisée au réacteur du MIT [65]. Une valeur légèrement plus faible de la conductivité de l'eau ($\sigma = 10^{-4} \text{ S/m}$) permet de retrouver les valeurs expérimentales.

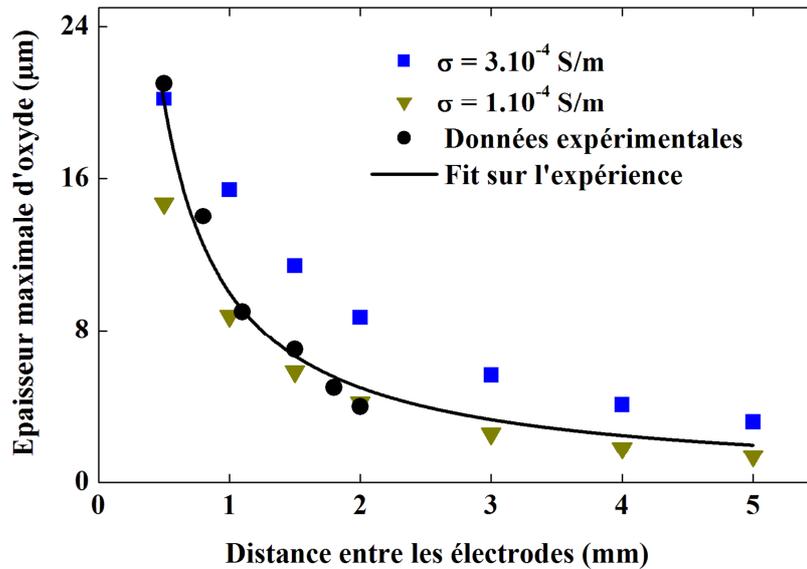


Figure 2.8 : Effet de la distance entre les électrodes sur l'épaisseur maximale d'oxyde avec $\sigma = 1.10^{-4}$ S/m ou $\sigma = 3.10^{-4}$ S/m. Les résultats de la simulation numérique donnent des valeurs en accords avec les points expérimentaux [65].

Les travaux expérimentaux d'Andersson montrent en outre qu'il y a une distance minimale entre les électrodes pour laquelle il n'y a plus de gain d'épaisseur provoqué par la shadow corrosion [64]. Cela se justifie également dans le cadre d'un couplage galvanique. En effet, en deçà d'une certaine distance, fonction de la géométrie globale du système, la résistance interfaciale devient importante par rapport à la résistance ohmique (le nombre de Wagner augmente).

3.2.2 Effet de la conductivité de l'électrolyte

La composition chimique du réfrigérant peut varier sensiblement suivant les réacteurs et la mesure de la conductivité électrique est difficile à réaliser en fonctionnement. On s'intéresse alors aux effets de la valeur de ce paramètre sur la shadow corrosion. Cette étude est représentée sur la Figure 2.9 où sont exposés des profils d'oxydation pour plusieurs valeurs de la conductivité de l'électrolyte.

On remarque que la diminution de cette valeur provoque la diminution de l'épaisseur d'oxyde et confine l'oxyde sous la cathode. Une fois de plus, ce résultat est à mettre en relation avec la chute de potentiel dans l'électrolyte : lorsque la conductivité de l'électrolyte diminue, la résistance effective entre les électrodes augmente.

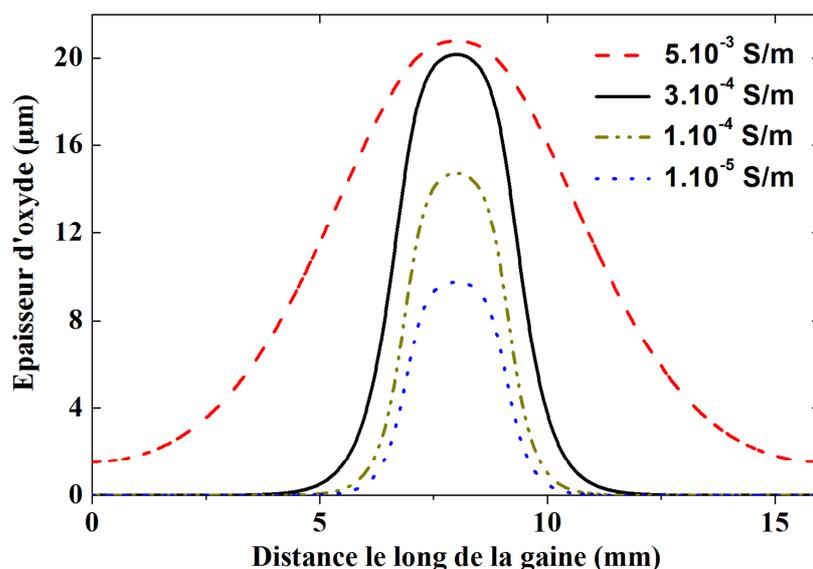


Figure 2.9 : Effet de la conductivité de l'électrolyte sur les profils d'oxydation. Cette étude est proche de celle sur la distance entre les électrodes. On agit dans les deux cas sur la chute de potentiel dans l'électrolyte.

On représente ensuite sur la Figure 2.10 la distribution de potentiel autour de la cathode pour les différentes valeurs de κ .

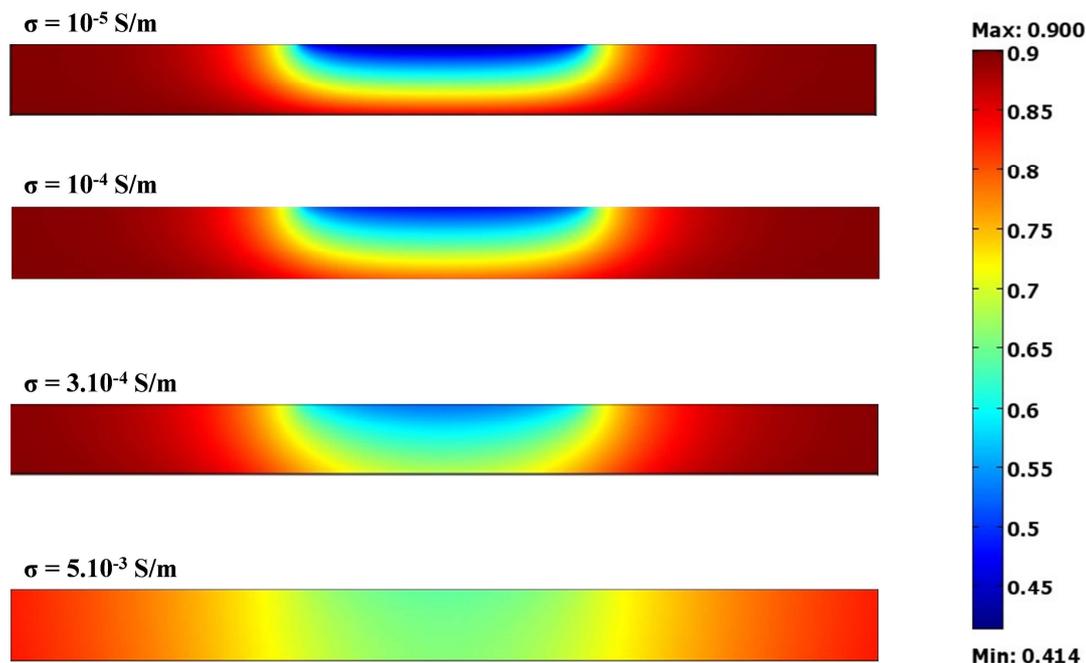


Figure 2.10 : Distribution du potentiel dans l'électrolyte pour plusieurs valeurs de σ . L'augmentation de la valeur de σ amène le potentiel à s'homogénéiser.

Lorsque la conductivité de l'électrolyte diminue, la chute de potentiel se confine autour de la contre électrode. Inversement, pour des valeurs élevées de κ , la distribution de potentiel devient homogène.

Par ailleurs, ce résultat peut aussi être analysé à la lumière du nombre de Wagner. Augmenter la conductivité de l'électrolyte augmente le nombre de Wagner, les lignes de

courant s'homogénéisent alors au-dessus de l'électrode. Inversement, l'oxydation se confine sous la cathode lorsque ce nombre caractéristique diminue.

3.3 Effets des courants aux électrodes

3.3.1 Niveau du courant anodique

Rappelons que la valeur du courant anodique choisie pour les simulations est celle donnée par Lysell lors de l'analyse du mécanisme de couplage galvanique, à savoir une densité de courant de $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [65]. Le graphique présenté sur la Figure 2.11 montre l'effet de la hauteur du palier de la courbe de polarisation (le paramètre i_a^0 de l'Équation 2.7) sur l'épaisseur d'oxyde.

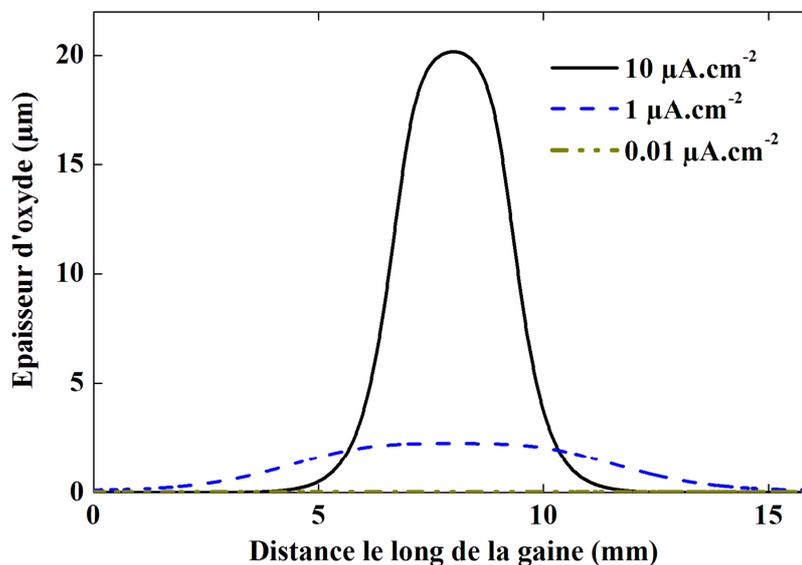


Figure 2.11 : Effet du niveau du courant anodique sur les profils d'oxydation. La hauteur du courant anodique a une influence sur les profils d'oxydation. Pour des valeurs de courant mesuré en autoclave, la shadow corrosion devient négligeable.

Comme attendu, ce paramètre est important pour la shadow corrosion. Rappelons que les courbes de polarisation pour le Zircaloy-2 établies en autoclave hors irradiation donnent des densités de courant inférieures à $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [4]. Il est intéressant de noter que pour des densités de courant inférieures à cette valeur, l'épaisseur d'oxyde produite par la shadow corrosion devient négligeable. On peut supposer que les irradiations par les neutrons augmentent la valeur du courant anodique et ainsi participent à augmenter les profils d'oxydation.

3.3.2 « Pente » du courant anodique

Pour cette étude, on prend la relation exponentielle définie par l'Équation (2.8) comme condition aux limites au niveau de l'anode. Pour rappel, le paramètre K correspond à la pente de la droite dans un graphique semi-logarithmique et le paramètre i_0 correspond à la hauteur de la courbe. Les autres paramètres du modèle étant toujours donnés par le Tableau 2.1.

Sur la Figure 2.12 est représentée une étude paramétrique sur le paramètre K . Cette étude montre que la pente de la courbe de polarisation a un effet très important sur le profil d'épaisseur d'oxyde. Lorsque la valeur de K diminue, l'épaisseur maximale d'oxyde produite diminue également, jusqu'à devenir négligeable.

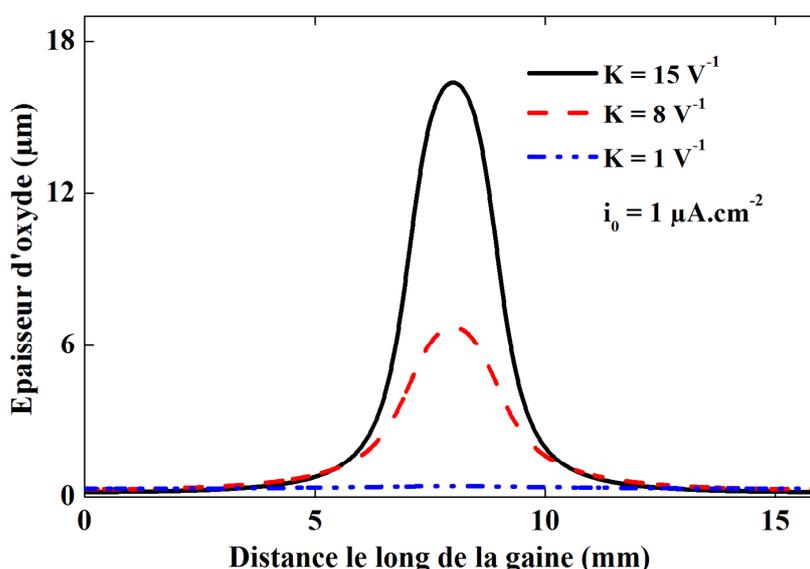


Figure 2.12 : Effet de la pente de la courbe de polarisation sur les profils d'oxydation. La pente de la courbe de polarisation anodique apparaît comme étant un facteur important pour la shadow corrosion.

Ce résultat peut être mis en perspective par le nombre de Wagner. En diminuant la valeur de K , on augmente la valeur du nombre de Wagner. Ce faisant, la résistance interfaciale (ou résistance de polarisation) devient prépondérante sur la résistance ohmique et l'épaisseur d'oxyde diminue. La pente de la courbe de polarisation a aussi une influence sur la shadow corrosion.

On représente sur la Figure 2.13 la distribution de potentiel pour les différentes valeurs du paramètre K . On retrouve des valeurs de potentiel raisonnables. Lorsque le paramètre K augmente, la dépendance du courant en potentiel augmente également.

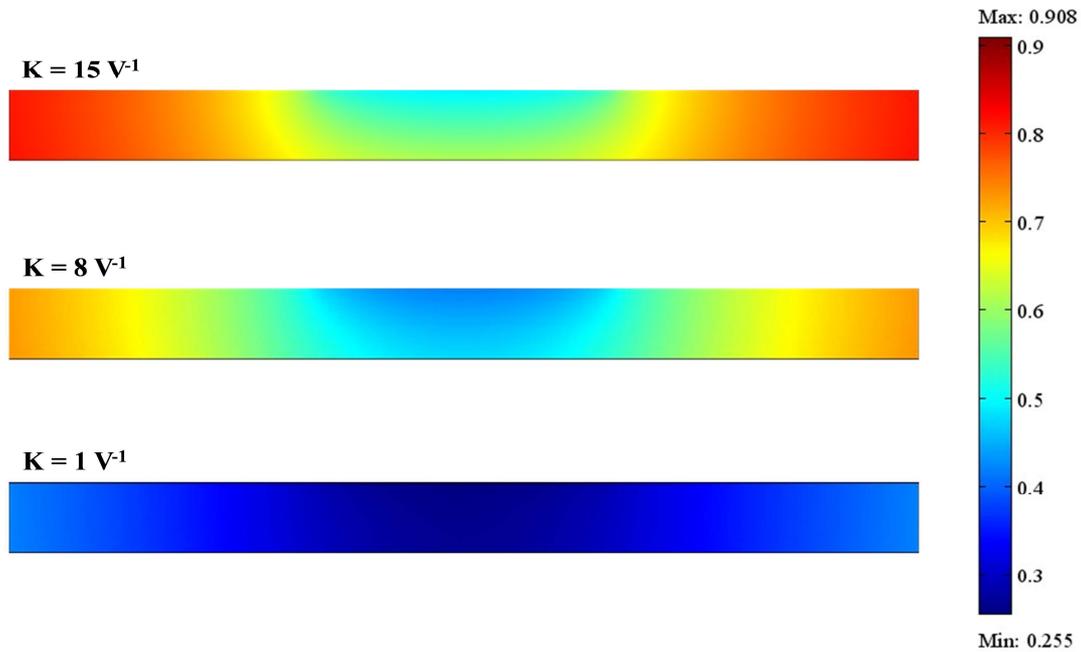


Figure 2.13 : Distribution de potentiel dans l'électrolyte pour les différentes valeurs du paramètre K .

Enfin, la Figure 2.14 confirme la tendance déjà obtenue sur la Figure 2.11, à savoir que l'augmentation du niveau global du courant anodique provoque l'augmentation de l'oxydation. On montre ainsi qu'il ne suffit pas que le niveau du courant soit élevé. Un courant anodique élevé mais avec une pente faible provoquera un phénomène de shadow corrosion moins prononcé mais une corrosion homogène plus élevée. L'aspect local de la shadow corrosion n'est pas seulement lié au niveau du courant anodique, mais aussi à la pente de la courbe de polarisation anodique.

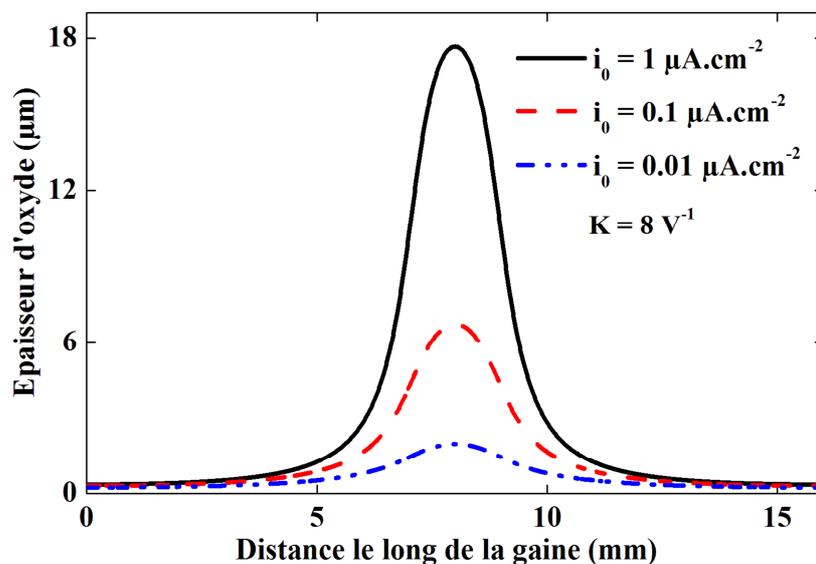


Figure 2.14 : Etude paramétrique sur le facteur pré-exponentiel de la loi exponentielle, le niveau du courant anodique influe sur les profils d'oxydation.

3.3.3 Niveau du courant cathodique

Dans le cadre général de la loi de Tafel, le facteur pré-exponentiel est fonction de la concentration des espèces chimiques en solution intervenant dans la réaction. En prenant ce facteur constant, on postule que le contrôle cinétique n'est pas diffusionnel. C'est-à-dire que le pouvoir oxydant dans l'électrolyte est suffisant pour alimenter la réaction cathodique, le courant cathodique n'agit pas comme un facteur limitant dans ce couplage galvanique.

On réalise une étude paramétrique sur le terme pré exponentiel de la relation définissant le courant cathodique. Le résultat de cette étude est représenté sur la Figure 2.15. La valeur de référence ($i_c^0 = 0.8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) est celle utilisée pour calibrer le modèle.

Lorsque le courant cathodique diminue, l'épaisseur maximale d'oxyde produite par la shadow corrosion diminue. Le courant défini à la cathode apparaît ainsi comme un élément essentiel pour l'apparition de ce phénomène de renforcement local de la corrosion. Autrement dit, s'il n'y a pas assez d'espèces oxydantes pour alimenter la réaction, l'épaisseur d'oxyde obtenue devient négligeable.

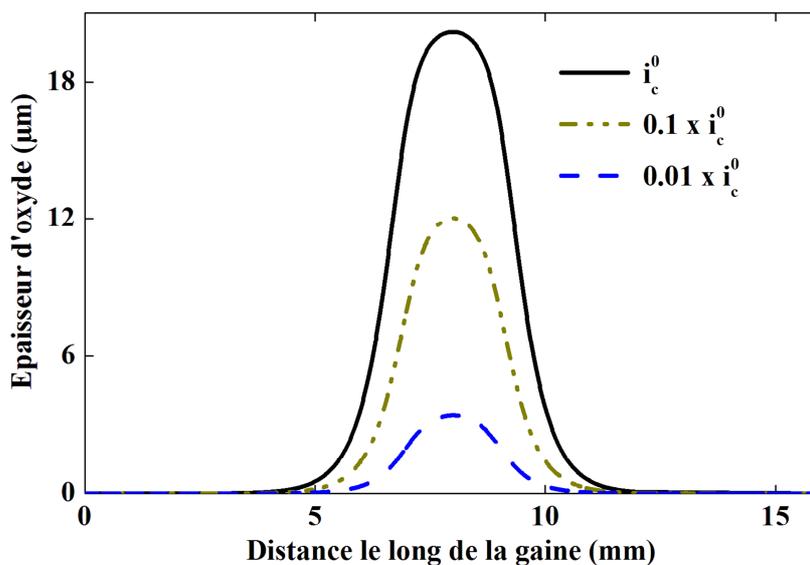


Figure 2.15 : Effet du courant défini à la cathode sur les profils d'oxydation. La shadow corrosion n'apparaît pas si le courant cathodique est trop faible. Lorsqu'il n'y a pas assez d'espèces oxydantes dans l'électrolyte pour assurer le couplage la shadow corrosion ne peut pas avoir lieu.

Dans la mesure où ce phénomène n'est pas visible hors irradiation, on peut supposer que la quantité d'oxygène en solution n'est pas suffisante pour assurer le renforcement de la corrosion du Zircaloy. Par contre, l'apport d'espèces oxydantes par la radiolyse permettrait d'assurer la réaction de réduction à la cathode.

3.3.4 Effet de la présence d'un oxyde de surface

Enfin, on s'intéresse à la chute de potentiel dans le volume de l'oxyde. On prend en compte l'effet de la croissance d'oxyde sur la shadow corrosion. La résolution du problème devient alors transitoire car l'épaisseur d'oxyde évolue avec le temps. La relation utilisée pour le courant anodique reste la loi ajustée sur la courbe de polarisation expérimentale (Équation 2.7), mais est modifiée en conséquence.

La conductivité de la zircone, notée κ_{Zr} , a été mesurée en fonction de la température [93]. Les résultats de cette étude sont représentés sur la Figure 2.16. Selon ces travaux, la conductivité de la zircone à 300°C s'élève à 10^{-6} S/m. Ces mesures ont été faites hors irradiation. Considérant que l'irradiation augmente la conductivité d'un oxyde de plusieurs ordres de grandeur [5,69], on effectue des simulations numériques pour plusieurs valeurs de la conductivité de l'oxyde.

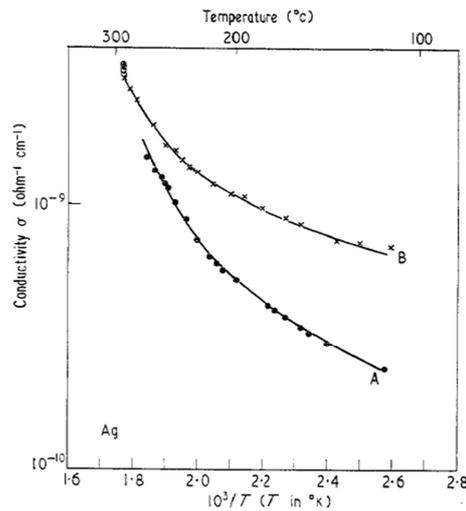


Figure 2.16 : Conductivité de la zircone en fonction de la température, d'après [93]. Ces valeurs sont mesurées hors irradiation.

La chute de potentiel dans l'oxyde est écrite comme le produit du courant anodique et de la résistance de l'oxyde. A mesure que croît l'oxyde, sa résistance augmente. Cela confère au modèle son caractère transitoire. La chute de potentiel dans la zircone est définie par la relation suivante :

$$\eta_{Zr} = i_a R_{Zr} = \frac{i_a \cdot e_{ox}}{\kappa_{Zr}} \quad (2.11)$$

Avec i_a la densité de courant à l'anode. La résistance de l'oxyde, R_{Zr} , s'écrit comme le rapport de son épaisseur, noté e_{ox} , et de sa conductivité.

Ensuite, on intègre cette chute de potentiel dans la définition du courant anodique. La condition aux limites à l'anode s'écrit alors sous la forme :

$$i_a = i_a^0 \left[1 - \exp \left(\frac{V_{Zr} - V - \frac{i_a e_{ox}}{\kappa_{Zr}}}{b_a} \right) \right] \quad (2.12)$$

Cette nouvelle équation est donc une formulation implicite de la densité de courant à l'anode. Techniquement, l'implémentation d'une équation implicite au niveau des frontières peut se faire en écrivant l'équation donnant l'épaisseur sous forme faible. Cette version du modèle de couplage galvanique contient donc deux équations pilotes : celle relative à l'équation de Laplace pour la résolution des distributions de potentiel dans le volume, et celle relative à l'évolution de l'épaisseur écrite au niveau de l'anode.

On réalise une étude paramétrique pour l'effet de la chute de potentiel sur le phénomène de shadow corrosion pour plusieurs valeurs de conductivité de la zircone. Sur la Figure 2.17 sont représentés les profils d'oxydation obtenus pour un temps de 1166 h.

Comme attendu, l'épaisseur maximale d'oxyde diminue lorsque la conductivité de l'oxyde diminue. En diminuant la conductivité de la zircone, on augmente la résistance interfaciale. Ce faisant, le rapport de la résistance interfaciale sur la résistance ohmique augmente et la shadow corrosion diminue.

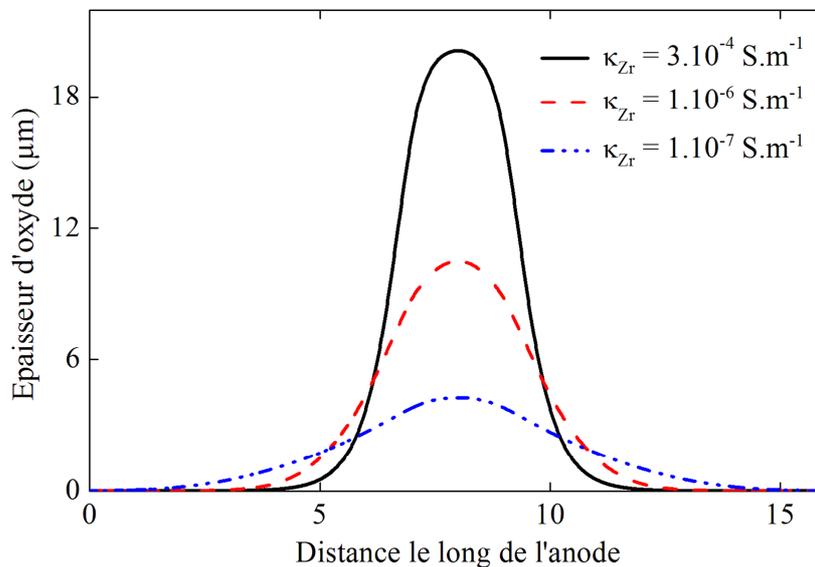


Figure 2.17 : Prise en compte de la chute de potentiel dans l'oxyde sur les profils d'oxydation. Une fois de plus, lorsqu'augmente la chute de potentiel entre les électrodes, l'épaisseur d'oxyde diminue. Les profils d'épaisseur sont donnée pour $t=1160$ h.

Ensuite, on représente sur la Figure 2.18 les distributions de potentiel dans l'électrolyte autour de la cathode pour les trois valeurs de κ_{Zr} . On retrouve des valeurs de potentiel raisonnables. La chute de potentiel se confine sous la contre électrode lorsque le paramètre κ_{Zr}

augmente. Ce résultat est cohérent avec les profils d'épaisseurs représentés sur la figure précédente.

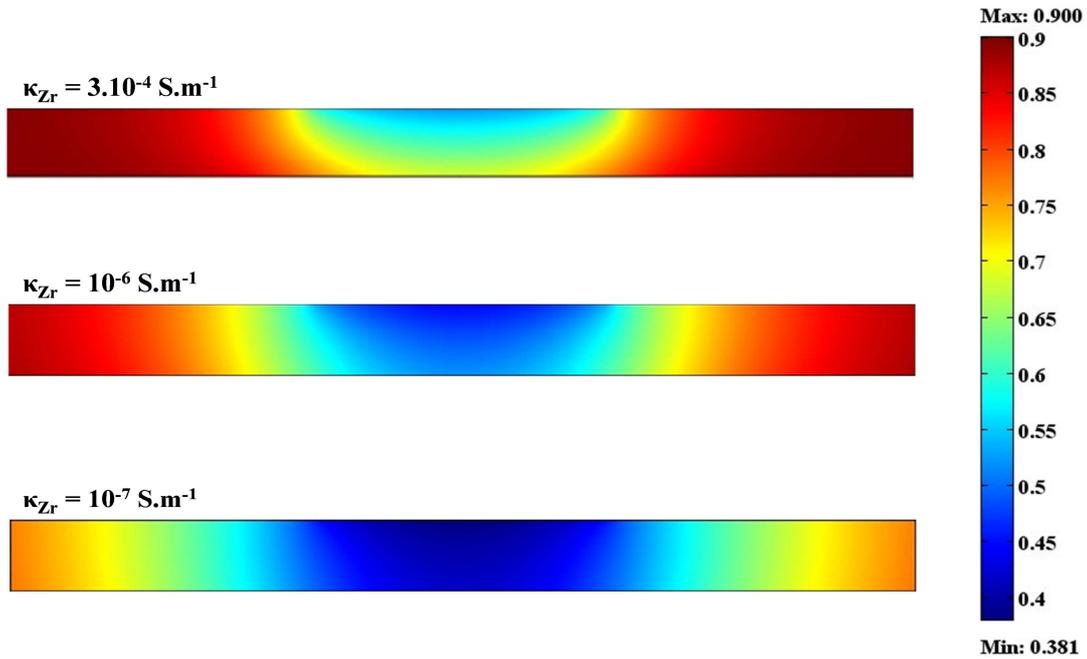


Figure 2.18 : Distribution de potentiel dans l'électrolyte pour plusieurs valeurs de la conductivité de la zircone.

On représente sur la Figure 2.19 les profils d'oxydation de la gaine en fonction du temps. La chute de potentiel dans l'oxyde croît avec le temps provoquant ainsi la diminution du courant anodique.

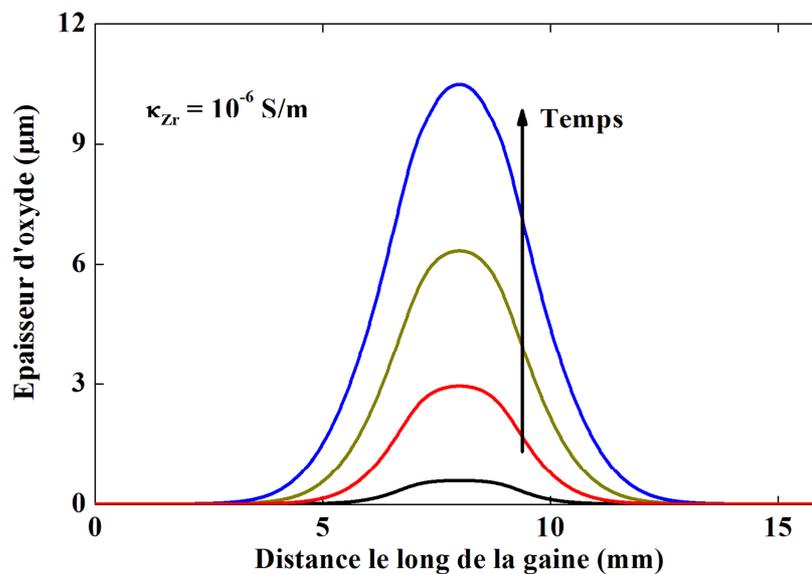


Figure 2.19 : Distribution de l'épaisseur d'oxyde le long de l'anode en fonction du temps.

On s'intéresse enfin à l'évolution temporelle de l'épaisseur maximale d'oxyde. Ce résultat est représenté sur la Figure 2.20. L'évolution de l'oxyde avec le temps varie suivant les valeurs définies pour la conductivité de la zircone. Lorsqu'on définit une conductivité de la

zirconne égale à la conductivité de l'électrolyte, on retrouve la loi linéaire de Faraday (Équation (2.9)). Cependant, pour des conductivités de la zirconne proches des valeurs mesurées expérimentalement, on remarque que la croissance de l'oxyde provoque une perte de la vitesse de la corrosion avec le temps. Dans ce cas de figure, l'importance de la shadow corrosion diminue dans le temps.

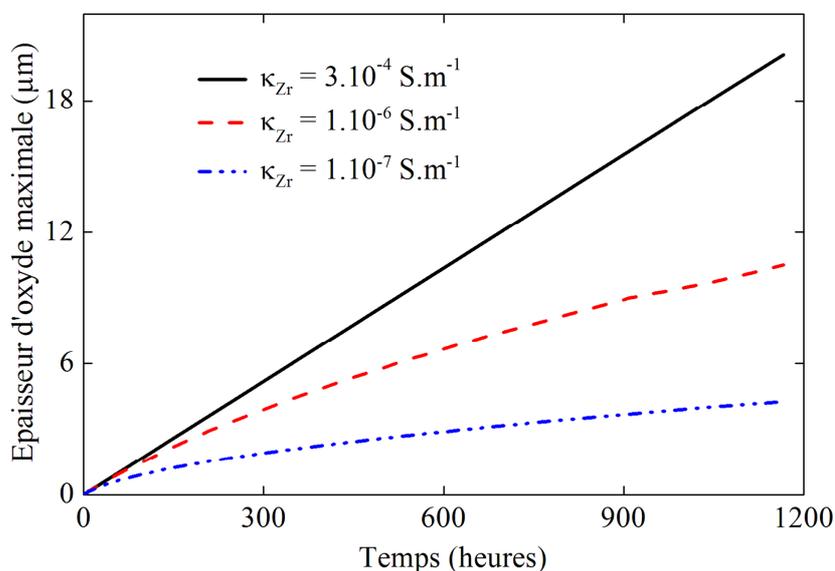


Figure 2.20 : Évolution de l'épaisseur maximale d'oxyde en fonction du temps. La prise en compte de l'évolution de l'oxyde dans la loi anodique rend le modèle transitoire. L'importance de la shadow corrosion diminue avec le temps.

4 Discussion

4.1 Bilan des simulations

Les différents résultats obtenus grâce aux études paramétriques, tant sur des facteurs de volumes que sur des facteurs de frontières, ont permis de dégager des éléments importants pour le phénomène de shadow corrosion. Nous allons effectuer une analyse de ces résultats afin d'en extraire des pistes de réflexion pour la suite de la thèse.

En dehors du point calibré, les résultats des simulations correspondent aux résultats expérimentaux. En particulier, l'étude sur la distance donne des valeurs en accord avec les mesures expérimentales [64]. Le couplage galvanique est une condition nécessaire pour la shadow corrosion, la résistance effective entre les électrodes jouant un rôle important. Comme conséquence directe, la conductivité a bien entendu un rôle important sur les profils d'oxydation. La chimie du milieu peut alors influencer les profils d'oxydation. Cependant, on sait que les produits de la radiolyse de l'eau influent peu sur la valeur de la conductivité [94].

On peut déjà en conclure que la radiolyse n'agit pas sur la shadow corrosion par un effet de volume.

Considérant le couplage galvanique, les deux électrodes ont chacune leur rôle pour l'apparition du phénomène de shadow corrosion. Les études paramétriques réalisées ont permis de découpler les effets des densités de courants.

Examinons d'abord les facteurs propres à la gaine en Zircaloy-2, celle-ci jouant le rôle de l'anode dans ce couplage galvanique. Nous avons mis en évidence deux éléments importants pour la shadow corrosion : le niveau de la densité de courant anodique et l'effet de la pente de la courbe de polarisation. Si l'importance du niveau du courant paraissait évidente, l'utilisation d'une loi exponentielle pour le courant anodique a permis de montrer que la pente de la courbe de polarisation est aussi un facteur critique. Ce dernier élément est une conséquence directe de la part importante du couplage galvanique. Pour résumer, on illustre sur la Figure 2.21 ces deux facteurs critiques pour la shadow corrosion.

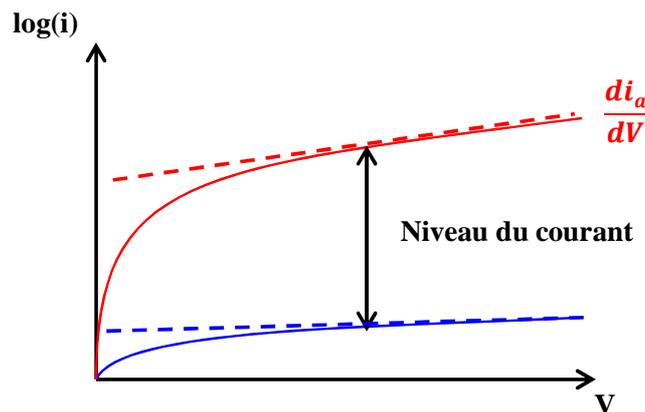


Figure 2.21 : La shadow corrosion peut être contrôlée par les facteurs clés de la courbe de polarisation du Zircaloy. Le chapitre 4 permettra de comprendre quels éléments de l'oxydation du zirconium agissent sur cette courbe.

Il reste à voir comment on peut influencer la pente de la courbe de polarisation à travers les éléments d'alliage ou les précipités du zircaloy. Nous verrons au Chapitre 4 que la hauteur de la courbe correspond aux mécanismes de transport l'oxyde ; tandis que la pente de la courbe est relative aux effets des interfaces (charge d'espace et états de surface).

La prise en compte de la chute de potentiel dans l'oxyde montre que l'importance de la shadow corrosion diminue avec le temps. On pense à une cinétique d'oxydation limitée par le transport des défauts dans l'oxyde. Ce sujet sera approfondi dans le Chapitre 3.

Rappelons que ce modèle considère que le pouvoir oxydant de l'électrolyte ne limite pas la corrosion locale de la gaine. On a vu que lorsque le courant cathodique est trop faible, il n'y a plus de shadow corrosion. C'est-à-dire que si la réaction à la cathode n'a plus assez

d'espèces oxydantes pour s'alimenter, le couplage ne peut pas se faire. Rappelons aussi que ce phénomène n'est observé que dans les réacteurs à eau bouillante et pas dans les réacteurs à eau pressurisée [4]. Or, justement dans les REP, l'ajout de dihydrogène dans l'électrolyte permet de neutraliser les espèces oxydantes en solution [5]. Dans ce cas de figure, la réaction cathodique ne permet plus de consommer les électrons provenant de l'oxydation du Zircaloy. Cette observation permet de conforter également la part importante du couplage galvanique. La cathode a bien un rôle fondamental dans ce phénomène de renforcement local de la corrosion.

Enfin, selon les travaux d'Andersson [64], la présence des produits de la radiolyse de l'eau est aussi une condition nécessaire pour l'apparition de la shadow corrosion. Ramasubramanian propose un mécanisme de shadow corrosion uniquement porté par la radiolyse [71] sans considérer de couplage galvanique. Néanmoins, d'après les résultats de notre étude, les produits de la radiolyse de l'eau peuvent être incorporés dans le couplage en modifiant légèrement le mécanisme proposé par Lysell. L'oxygène seul ne suffit pas à alimenter la réaction cathodique pour l'apparition de la shadow corrosion. Nous savons que hors irradiation ce phénomène n'est pas visible. Par contre, les espèces oxydantes provenant de la radiolyse de l'eau, notamment le peroxyde d'hydrogène, permettent d'apporter la quantité d'espèces manquantes pour atteindre les niveaux de courant cathodique nécessaires à l'établissement de la shadow corrosion [5,95]. Ainsi, on conserve le mécanisme de couplage galvanique proposé par Lysell, à la différence près que ce n'est pas seulement l'oxygène qui se réduit à la surface de la contre-électrode mais aussi les produits de la radiolyse de l'eau. Cette proposition reste cohérente avec les observations en réacteur commercial. En effet, dans le bas de la cuve où il n'y a plus d'oxygène dilué, on a toujours apparition de shadow corrosion.

Finalement, on peut dire que la gaine et la contre-électrode sont toujours en situation physique de couplage galvanique, mais c'est la radiolyse de l'eau qui en augmentant le courant au niveau de la contre-électrode révèle la shadow corrosion. L'irradiation intervient alors comme un facteur aggravant pour l'épaisseur d'oxyde obtenue. L'importance de la shadow corrosion peut cependant être contrôlée en agissant sur les facteurs clés de la courbe de polarisation du Zircaloy. On résume sur le Tableau 2.2 les différents éléments du système et les paramètres du modèle que nous avons utilisés pour étudier leurs influences.

Tableau 2.2 : Éléments du système et paramètres du modèle correspondant

Éléments du système	Paramètres correspondant
Alliage constituant la gaine	i_a^0, V_{0a}, b_a
Contre-électrode	i_c^0, V_{0c}, b_c
Chimie du milieu	σ
Pouvoir oxydant	i_c^0

4.2 Limite des hypothèses utilisées

Tout d'abord, rappelons que cette modélisation ne considère pas le transport des espèces dans le volume de l'oxyde. Ce faisant, la chimie du milieu n'est pas prise en compte. Par exemple, la conductivité du milieu reste constante. La modification de ce paramètre par les réactions chimiques interne de l'électrolyte pourrait influencer les profils de corrosion obtenus.

Par ailleurs, on ne considère pas non plus le flux hydrodynamique. L'électrolyte n'est pas statique dans le volume, le réfrigérant s'écoule le long des échantillons. La prise en compte d'un terme de convection couplé avec le transport des espèces chimiques permettrait de comprendre l'impact de ce flux sur la shadow corrosion.

L'utilisation d'une courbe anodique ajustée sur une courbe expérimentale rend le modèle peu souple. En effet, pour étudier une autre nuance ou l'effet d'éléments d'addition, il faudrait d'abord établir la courbe de polarisation expérimentale pour le nouveau matériau. La courbe ajustée de cette dernière loi pourrait alors être injectée dans le modèle.

Enfin, la prise en compte de la chute de potentiel dans la zircone a permis de montrer l'effet de la croissance de l'oxyde sur l'importance de la shadow corrosion avec le temps. Cela permet de voir l'effet de la conductivité de l'oxyde. On pense naturellement au transport des défauts dans le volume de la zircone. Mais ce modèle ne donne aucune information sur ces aspects. On ne tient pas compte non plus de la porosité de l'oxyde en post-transition, qui doit augmenter sa conductivité. L'oxydation du zirconium, limitée par le transport des défauts dans l'oxyde, sera étudiée au chapitre suivant de cette thèse.

Synthèse du chapitre

Dans cette étude, nous avons présenté un modèle d'étude électrostatique de la shadow corrosion. Ce modèle, basé sur le mécanisme proposé par Lysell suite à l'analyse des résultats obtenus par les expériences réalisées en réacteurs de recherche, a mis en évidence les points suivants :

- 1) Les simulations numériques ont donné des résultats en accord avec les mesures expérimentales issues de la littérature, notamment en ce qui concerne l'effet de la distance entre les électrodes. Il apparaissait alors de façon évidente que la conductivité de l'électrolyte, autrement dit la chimie du milieu, a également une influence sur les profils d'épaisseur d'oxyde.*
- 2) L'étude sur les caractéristiques du courant anodique nous a permis de découpler les facteurs intervenant à l'anode. Le niveau du courant anodique et la pente de la courbe de polarisation permettent de piloter l'épaisseur d'oxyde obtenue par shadow corrosion. Ainsi, l'irradiation par les neutrons en augmentant le courant à l'anode, aggrave la shadow corrosion. Des travaux complémentaires devront être menés pour distinguer les éléments de la gaine en zircaloy qui agissent sur la hauteur de la courbe de polarisation et ceux qui agissent sur sa pente. Les éléments de la métallurgie du zircaloy en relation avec ces facteurs devraient alors nous permettre de contrôler la shadow corrosion. Nous avons pu montrer également que l'épaisseur de l'oxyde pouvait diminuer dans le temps l'importance de la shadow corrosion.*
- 3) L'étude sur le courant à la cathode a montré la nécessité d'avoir une quantité d'espèce oxydante suffisante pour alimenter la réaction cathodique et ainsi assurer la consommation des électrons produits lors de la corrosion de la gaine. La réduction des produits de la radiolyse de l'eau est nécessaire pour alimenter la réaction cathodique et assurer le bilan des électrons.*
- 4) Finalement, la shadow corrosion apparaît comme étant avant tout un phénomène de couplage galvanique révélé par la présence des espèces radiolytiques dans l'électrolyte. Le niveau du courant et la pente de la courbe de polarisation anodique agissent alors comme des facteurs de contrôle permettant de piloter les profils d'oxydation obtenus par la shadow corrosion.*

Chapitre 3

Modèle d'oxydation du zirconium

Dans ce chapitre nous développons un modèle d'oxydation du zirconium fondé sur le transport des défauts dans l'oxyde. Nous tenons compte de la réaction chimique entre les défauts dans le volume. Dans le cas présent, il s'agit du piégeage des électrons par les lacunes d'oxygène.

Nous commençons par énoncer nos objectifs pour ce modèle. Un rappel des diverses théories développées sur l'oxydation permet d'expliquer pourquoi nous avons choisi de traiter ce problème via le formalisme des ensembles conservatifs. Nous rappelons ensuite comment ce formalisme permet de décrire en une seule équation de conservation le transport et la réactivité chimique de plusieurs défauts. Puis, nous appliquons cette théorie à notre problème.

L'oxydation du zirconium est décrite par une seule équation de conservation sur l'oxygène. Deux termes apparaissent dans le coefficient de diffusion chimique qui prend en compte les aspects de transport et de réactivité. Il s'agit de la conductivité ambipolaire et de la capacité chimique. Les relations entre ces termes et les concentrations des défauts sont données par les contraintes sur le système. Celles-ci sont écrites suivant trois hypothèses de construction du modèle. Il s'agit du respect dans le volume de l'oxyde de l'électroneutralité, de la stœchiométrie et de l'équilibre de la réaction. Les conditions aux limites que l'on impose sont des écarts à la stœchiométrie aux interfaces. Cela correspond au gradient du potentiel chimique de l'oxygène à travers l'oxyde.

Les simulations numériques réalisées à partir de ce modèle donnent des épaisseurs d'oxyde conformes aux mesures expérimentales. Les effets des données d'entrée sont testés sur les cinétiques d'oxydation obtenues.

1 Contexte de la modélisation

L'étude menée sur le couplage galvanique au Chapitre 2 a montré la nécessité de définir un modèle apportant une meilleure compréhension des facteurs clés contrôlant la loi régissant le courant anodique. La première étape consiste à développer un modèle d'oxydation du zirconium. Celui-ci est basé sur le transport de trois défauts dans le volume de l'oxyde. Le schéma représenté sur la Figure 3.1 illustre les différents aspects de l'oxydation qui seront pris en compte dans ce modèle. La diffusion de l'oxygène dans le métal n'est pas prise en compte.

Les défauts sont écrits suivant la notation de Kröger-Vink [96], c'est-à-dire sous la forme : X_Y^c , avec X la nature du défaut (V pour une lacune et e pour un électron), Y la position du défaut dans le cristal et c sa charge.

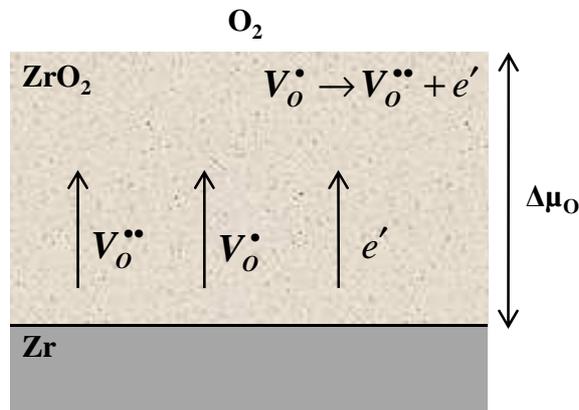


Figure 3.1 : Paramètres étudiés dans le modèle d'oxydation du zirconium. Le moteur du transport des espèces est le gradient du potentiel chimique de l'oxygène. Les défauts considérés sont les lacunes d'oxygène V_o^{\bullet} et $V_o^{\bullet\bullet}$, et les électrons. Les défauts sont liés par la réaction chimique du piégeage des électrons.

Mott et Cabrera ont développé des formules analytiques de cinétique d'oxydation pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à la dizaine de nanomètres [97]. Suivant les conditions, on obtient une loi linéaire ou logarithmique en fonction du temps. Dans notre cas de figure, l'épaisseur d'oxyde est de quelques micromètres. La cinétique est alors contrôlée par la diffusion des défauts dans le volume de l'oxyde [98].

Ce modèle s'inscrit dans l'étude plus générale de l'oxydation proposé par C. Wagner en 1975 [99] qui fait intervenir, grâce à la thermodynamique des processus irréversibles (TPI), développée par L. Onsager [100] en 1931, le couplage entre les flux ioniques et électroniques. Les concepts de la TPI sont ainsi appliqués à l'oxydation. Wagner a développé les notions de conductivité ambipolaire et de coefficient de diffusion chimique. La conductivité ambipolaire caractérise le fait que le flux ionique et le flux électronique sont liés par l'électroneutralité

globale. Le coefficient de diffusion chimique caractérise de façon générale le transport dans l'oxyde considérant la diffusion de plusieurs espèces.

Cependant, la prise en compte du transport de plusieurs défauts dans l'oxyde implique de tenir compte de la réactivité chimique entre les défauts. Si on se limite aux travaux de Wagner, la réactivité chimique provoque un terme source pour chacune des équations de transport qui rend difficile la résolution globale de l'ensemble de ces équations. Le « Point Defect Model » de D.D. Macdonald [101], basé sur les travaux de Fromhold [102], étudie le comportement d'un film sous polarisation mais ne prend pas non plus en compte la réactivité chimique interne des défauts.

Pour réaliser ce couplage, nous avons appuyé notre modèle sur les travaux de J. Maier [103] qui simplifie le problème du terme source. Le terme source est transformé en coefficient de couplage entre les flux ionique et électronique via l'utilisation des ensembles conservatifs.

Enfin, le modèle est réalisé en une dimension et résolu en coordonnées réduites afin de conserver un domaine constant. Une extension, présentée au Chapitre 6, est réalisée en deux dimensions avec une frontière mobile.

2 Élaboration du modèle

2.1 Hypothèses de construction

Les défauts considérés comme majoritaires dans la zircone sont étudiés par A.S. Foster [29] et J.X. Zheng [30]. On considère deux types de lacunes d'oxygène et les électrons. Les défauts seront traités dans le cadre de l'approximation des solutions idéales. Pour un traitement non idéal des défauts dans un oxyde, il est rappelé en Annexe B le principe du concept des « *Building Unit* ».

Les électrons sont traités comme des quasi-particules. Le mode de transport des électrons dans la zircone se fait via un processus de saut (« hopping », cf. Annexe C) [104]. Il s'agit d'un couplage entre l'électron et la polarisation locale induite par les phonons (les polarons). Cela va nous permettre de les considérer comme des défauts classiques.

Le formalisme utilisé, dérivé des équations de J. Maier [105,106,107,108], permet de coupler le transport des défauts dans l'oxyde et les réactions chimiques intervenant entre ces défauts. On obtient une équation de Fick, mais avec un coefficient de diffusion non constant. Notre travail se base sur la réécriture de ces équations proposée par H.R. Lankhorst en 1996 [109].

Dans le cadre de ce formalisme, le respect de l'équilibre local [110] et de l'électroneutralité dans l'oxyde sont des hypothèses fortes. En résumé, ce modèle d'oxydation s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- **Equilibre local**
- **Electroneutralité globale**
- **Solution idéale**

A ces hypothèses fondamentales, on ajoute la non mobilité des atomes de zirconium, confirmée expérimentalement [4]. Ajoutons également que le bilan de l'oxygène et des lacunes doit conserver la stœchiométrie de la zircone.

Enfin, rappelons que le modèle n'est valable que dans la couche compacte de l'oxyde. Le traitement de la porosité nécessite des transformations particulières, en partie à cause des canaux préférentiels de diffusion créés par les pores. On peut donc dire que ce modèle est physiquement valable pour des épaisseurs d'oxyde maximales de quelques micromètres.

2.2 Ensembles conservatifs

Dans cette partie sont exposés les principaux éléments théoriques relatifs aux ensembles conservatifs qui permettent une intégration simple de la réaction chimique dans les équations de transport. Pour une description plus complète, on peut se reporter à l'Annexe D. Les ensembles conservatifs permettent l'association des défauts ponctuels dans la diffusion ambipolaire et sont traités eux-mêmes comme s'il s'agissait de défauts ponctuels.

On considère deux ensembles de défauts : l'un comprenant tous les défauts liés à l'oxygène, le second comprenant tous les défauts liés à l'électron. Dans la Figure 3.2 sont schématisés ces deux ensembles considérant les défauts suivants : $V_O^{\bullet\bullet}$, V_O^\bullet , et e' . Les lacunes d'oxygène V_O^\bullet sont des lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$ ayant piégé un électron. Elles sont donc aussi des porteurs de charges et font partie des deux ensembles. **La concentration des deux ensembles reste invariante par la réaction chimique, ils sont conservatifs pour la réaction.** Cependant, cette réaction, en agissant sur la concentration en lacunes V_O^\bullet , va constituer un couplage entre le flux de l'ensemble « oxygène » et celui de l'ensemble « électron ». On a donc un couplage entre le flux ionique et le flux électronique via la réaction chimique.

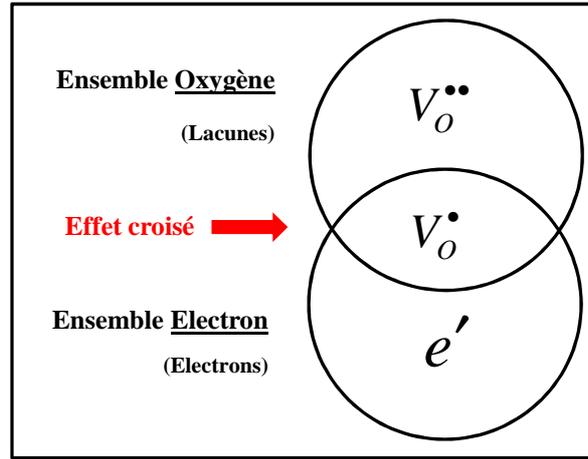


Figure 3.2 : Deux ensembles sont considérés, l'ensemble des défauts reliés à l'oxygène et l'ensemble des défauts reliés à l'électron. Ces ensembles sont conservatifs car leurs concentrations restent invariantes par la réaction chimique. La réaction chimique intervient comme un terme de couplage entre leurs flux.

La concentration et les flux des deux ensembles sont reliés à ceux des défauts inclus dans les ensembles (ces relations figurent dans l'Annexe D). Dans le cadre de la TPI, on peut écrire les flux de chaque ensemble comme dépendant linéairement des gradients des forces [111]:

$$\begin{aligned} J_o^* &= -s_{oo}^* \nabla \eta_o^* - s_{oe}^* \nabla \eta_e^* \\ J_e^* &= -s_{eo}^* \nabla \eta_o^* - s_{ee}^* \nabla \eta_e^* \end{aligned} \quad (3.1)$$

où les termes s_i^* sont les coefficients phénoménologiques, et η_i^* les potentiels électrochimiques de chaque ensemble. Les relations d'Onsager [100] nous permettent d'égaliser les coefficients croisés. On définit ainsi un flux ionique et un flux électronique. Le terme de couplage s_{oe}^* dépend de la mobilité de la lacune V_o^{\bullet} . Il n'y a pas de terme source pour ces flux, mais ils s'écrivent avec un terme de couplage. Le traitement de Wagner permet d'obtenir le flux d'oxygène à partir des flux des ensembles conservatifs [99]. Comme où le transport des cations est négligé, le flux d'oxygène J_o s'écrit suivant la forme (cf. Annexe D) :

$$J_o = -D^\delta \nabla c_o \quad (3.2)$$

où c_o est la concentration en oxygène. Soit le μ_o potentiel chimique de l'oxygène, la factorisation proposée par Wagner fait intervenir le coefficient de diffusion chimique défini par la relation suivante :

$$D^\delta = \frac{\sigma_{amb}}{4F^2} \left(\frac{d\mu_o}{dc_o} \right) \quad (3.3)$$

Avec $\frac{d\mu_o}{dc_o}$ la **capacité chimique** et $\sigma_{amb} = \frac{\sigma_{ee}^* \sigma_{oo}^* - \sigma_{oe}^{*2}}{\sigma_o}$ la **conductivité ambipolaire**.

Où le terme σ_i^* représente la conductivité de chaque ensemble conservatif et σ_0 la conductivité totale. Ces deux termes dépendent des propriétés thermodynamiques et chimiques dans le volume de l'oxyde. Le coefficient de diffusion chimique n'est pas constant et dépend des concentrations des défauts impliqués. La définition de la capacité chimique est donnée par la thermodynamique du système. La comparaison avec la loi de Fick révèle que la formulation TPI généralise cette loi, le coefficient de diffusion chimique contient la capacité chimique et est considéré comme constant dans le cadre de la loi de Fick.

On peut donc écrire l'équation de conservation pour l'oxygène. Le transport de l'oxygène dans l'oxyde est de la forme :

$$\frac{\partial c_o}{\partial t} = \nabla D^\delta \nabla c_o \quad (3.4)$$

L'équation pilote se résume à une équation de diffusion généralisée. Il reste à déterminer les expressions analytiques de la capacité chimique et de la conductivité ambipolaire. Enfin, la vitesse de croissance d'oxyde est donnée par la loi de conservation suivante au niveau de l'interface interne :

$$\frac{\partial e_{ox}}{\partial t} = \frac{-1}{c_{O_{int}}} J_{O_{int}} \quad (3.5)$$

L'évolution de l'épaisseur d'oxyde, e_{ox} , est donnée par le flux d'oxygène à l'interface interne, considérant qu'il n'y a pas de diffusion d'oxygène dans le métal.

2.3 Correspondance expérimentale

Bien que nos travaux se basent uniquement sur la modélisation, les différentes composantes de la conductivité ambipolaire et de la capacité chimique peuvent être mesurées expérimentalement. Dudley explicite une méthode permettant ces mesures [112]. L'expérience de mesure « quatre points », représentée sur la Figure 3.3, consiste à mesurer le courant traversant le conducteur mixte en ayant la possibilité de bloquer le flux ionique ou le flux électronique. Cette expérience permet notamment de mesurer les termes de couplage entre les flux.

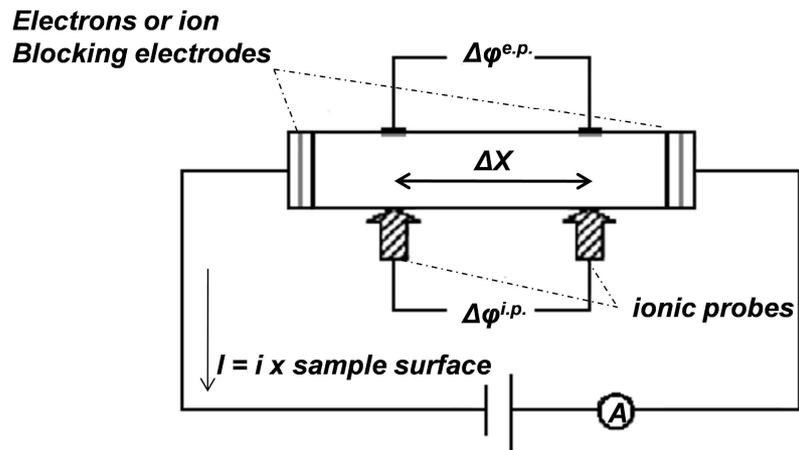


Figure 3.3 : L'expérience « quatre points » permet d'avoir une mesure expérimentale des différents paramètres intervenant dans le coefficient de diffusion chimique, d'après [109].

Originellement, cette expérience permet de distinguer les flux ionique et électronique. Les travaux de Lankhorst font le lien entre ces flux et les termes de conductivités des ensembles conservatifs [109].

3 Application à l'oxydation du zirconium

3.1 Réaction chimique dans le volume de l'oxyde

Dans le cadre du modèle d'oxydation du zirconium, on considère le piégeage des électrons. Les lacunes V_O^{\bullet} peuvent piéger les électrons pour former les lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$:



avec K la constante de la réaction, que l'on écrit sous la forme classique d'une loi d'Arrhenius :

$$K = N_C \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (3.7)$$

avec $N_C = 2,8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [113], homogène à une densité électronique, et E un terme d'énergie pour lequel nous ferons des études paramétriques. Afin d'étudier les effets du piégeage des électrons, la valeur de ce terme sera prise suivant deux cas extrêmes. Nous le choisirons afin d'avoir, d'une part une majorité de lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$, et d'autre part une majorité de lacunes V_O^{\bullet} .

3.2 Détermination du coefficient de diffusion chimique

Ce paragraphe constitue le cœur du modèle d'oxydation. On détermine une formulation analytique du coefficient de diffusion chimique. Celle-ci est construite à partir des hypothèses de construction du modèle. Afin d'aboutir à une équation de transport sur une seule espèce, on va écrire les différentes relations en fonction de la concentration en électrons. Les concentrations en lacunes pourront aisément être déduites de celle en électrons.

On s'intéresse d'abord au développement de la capacité chimique. Ce calcul s'inspire du développement réalisé par Merkle [114]. Pour cela, on divise le potentiel chimique de l'oxygène en une partie ionique et une partie électronique :

$$\frac{\partial \mu_o}{\partial c_o^*} = \frac{\partial (\eta_{o^*} - 2\eta_{e^*})}{\partial c_o^*} = \frac{-\partial \mu_{V_o^{**}}}{\partial c_o^*} + 4 \frac{\partial \mu_{e'}}{\partial c_e^*} = \frac{-\partial \mu_{V_o^{**}}}{\partial c_{V_o^{**}}} \frac{\partial c_{V_o^{**}}}{\partial c_o^*} + 4 \frac{\partial \mu_{e'}}{\partial c_{e'}} \frac{\partial c_{e'}}{\partial c_e^*} \quad (3.8)$$

où est c_i^* la concentration de chaque ensemble et μ_i le potentiel chimique des défauts. Dans le cadre des solutions idéales, la dérivée du potentiel chimique par la concentration peut s'écrire sous la forme RT/c . Ensuite, pour obtenir l'expression des dérivées partielles des concentrations des défauts en fonction de celle des ensembles conservatifs, on utilise les trois relations suivantes :

$$\begin{cases} K = \frac{c_{V_o^{**}} c_{e'}}{c_{V_o^*}} \\ c_{V_o^*} + 2c_{V_o^{**}} - c_{e'} = 0 \\ c_o = c_o^0 - c_{V_o^*} - c_{V_o^{**}} \end{cases} \quad (3.9)$$

où c_i est la concentration des défauts et c_o^0 la concentration en oxygène à la stoechiométrie parfaite. La première relation correspond à la constante de la réaction chimique, la seconde au respect de l'électroneutralité locale et la troisième au respect de la stoechiométrie. A partir de ces relations, on définit les dérivées des concentrations en lacunes et en électrons figurant dans l'Équation (3.8).

$$\begin{cases} \frac{\partial c_{V_o^{**}}}{\partial c_o^*} = \left[1 + \frac{c_{e'}}{K} \left(1 + \frac{c_{e'} + 2K}{2K} \right) \right]^{-1} \\ \frac{\partial c_{e'}}{\partial c_e^*} = \left[1 + \frac{c_{e'}}{c_{e'} + 2K} \left(1 + \frac{2K}{c_{e'} + 2K} \right) \right]^{-1} \end{cases} \quad (3.10)$$

Ces relations permettent d'avoir une formulation analytique de la capacité chimique dans laquelle intervient la constante de la réaction chimique.

Dans un deuxième temps, les relations entre les ensembles conservatifs et leurs constituants (cf. Annexe D) permettent d'obtenir une formulation analytique de la conductivité ambipolaire en fonction des conductivités des défauts σ_i :

$$\sigma_{amb} = \frac{(\sigma_{V_o^{\bullet\bullet}} + 4\sigma_{V_o^{\bullet}})(\sigma_{V_o^{\bullet}} + \sigma_{e'}) - (-2\sigma_{V_o^{\bullet}})^2}{\sigma_{V_o^{\bullet\bullet}} + \sigma_{V_o^{\bullet}} + \sigma_{e'}} \quad (3.11)$$

Toujours dans le cadre des solutions idéales, on peut écrire la loi de Nernst-Einstein pour la conductivité de chaque défaut :

$$\sigma_i = \frac{z_i^2 F^2 D_i c_i}{RT} \quad (3.12)$$

Où z_i est la charge du défaut et D_i son coefficient de diffusion. On obtient ainsi une formulation analytique pour la conductivité ambipolaire.

Finalement, en combinant la formulation de la capacité chimique et de la conductivité ambipolaire, on obtient le coefficient de diffusion chimique. Il est écrit en fonction de la concentration en électrons :

$$D^\delta = \left(D_{V_o^{\bullet\bullet}} + \frac{c_{e'}}{K} D_{V_o^{\bullet}} \right) t_{ee}^* \chi_{ion} + \left(D_{e'} + \frac{c_{e'}}{c_{e'} + 2K} D_{V_o^{\bullet}} \right) t_{OO}^* \chi_{eon} + C \quad (3.13)$$

Dans le Tableau 3.1 sont explicités les paramètres intervenant dans l'expression de ce coefficient de diffusion. Le premier terme de cette somme correspond au transport de l'ensemble « oxygène » et le deuxième terme de cette somme correspond au transport de l'ensemble « électron ». Le terme C est le terme de couplage, sa valeur dépendra de l'équilibre de la réaction chimique. Il tend vers 0 lorsque l'équilibre tend vers les lacunes $V_o^{\bullet\bullet}$.

Le caractère ambipolaire de la conductivité apparaît à travers les nombres de transport. Le lien avec les flux ionique et électronique se fait par les nombres de transport ionique et électronique, $t_{ionique} = t_{OO}^* + t_{Oe}^*$ et $t_{electronique} = t_{ee}^* + t_{Oe}^*$. Ces nombres indiquent le mode de transport majoritaire dans l'oxyde (on retrouve bien $t_{ionique} + t_{electronique} = 1$). Il apparaîtra dans l'étude sur les effets de la polarisation que ces nombres sont importants. Les paramètres χ_{ion} et χ_{eon} sont des termes résultant des relations entre les défauts et font intervenir la constante de la réaction.

Tableau 3.1 : Relations pour les paramètres impliqués dans le coefficient de diffusion chimique D^δ . Toutes les relations sont écrites en fonction de la concentration en électrons.

Paramètre	Relations
t_{ee}^*	$\frac{(c_{e'} + 2K)D_{e'} + c_{e'}D_{V_o^*}}{4K.D_{V_o^{**}} + (c_{e'} + 2K)D_{e'} + c_{e'}D_{V_o^*}}$
t_{oo}^*	$\frac{4K.D_{V_o^{**}} + 4c_{e'}D_{V_o^*}}{4K.D_{V_o^{**}} + (c_{e'} + 2K)D_{e'} + c_{e'}D_{V_o^*}}$
χ_{ion}	$\left[1 + \frac{c_{e'}}{K} \left(1 + \frac{c_{e'} + 2K}{2K} \right) \right]^{-1}$
χ_{eon}	$\left[1 + \frac{c_{e'}}{c_{e'} + 2K} \left(1 + \frac{2K}{c_{e'} + 2K} \right) \right]^{-1}$
C	$t_{oe}^* D_{V_o^*} \left(\frac{c_{e'}}{2K} \chi_{ion} + \frac{2c_{e'}}{c_{e'} + 2K} \chi_{eon} \right)$
t_{oe}^*	$\frac{-2c_{e'}D_{V_o^*}}{4K.D_{V_o^{**}} + (c_{e'} + 2K)D_{e'} + c_{e'}D_{V_o^*}}$

3.3 Equation pilote

L'équation régissant le transport de l'oxygène dans l'oxyde est donnée par l'Équation (3.4). On écrit le rapport de la différentielle entre la concentration en oxygène et la concentration en électrons afin d'avoir une équation globale dépendant uniquement de la concentration en électrons :

$$\partial c_o = A \partial c_{e'} ; A = - \left(\frac{2c_{e'} + K}{c_{e'} + 2K} - \frac{c_{e'}^2 + c_{e'}K}{(c_{e'} + 2K)^2} \right) \quad (3.14)$$

Ensuite, l'équation est résolue en coordonnées réduites afin de conserver un domaine invariant dans le temps. Le changement de variable effectué pour se mettre en coordonnées réduite est le suivant :

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} \right|_{\text{réel}} = \frac{1}{e_{ox}} \left. \frac{\partial}{\partial x} \right|_{\text{réduit}} \quad (3.15)$$

On obtient finalement l'équation de transport de l'oxygène que l'on écrit en fonction de la concentration en électrons :

$$\frac{A \partial c_{e'}}{\partial t} = \frac{1}{e_{ox}} \frac{\partial}{\partial x} \left(D^\delta \frac{A}{e_{ox}} \frac{\partial c_{e'}}{\partial x} \right) \quad (3.16)$$

La résolution de cette équation donne le flux et la concentration d'électrons. Les différentes relations sur le système permettent d'en déduire les flux et les concentrations des autres défauts et de l'oxygène. Ainsi, la relation donnant l'évolution de l'épaisseur d'oxyde est la suivante :

$$\frac{\partial e_{ox}}{\partial t} = \frac{1}{c_{O_{int}}} \frac{A}{e_{ox}} \cdot D^{\delta} \cdot \frac{\partial c_{e'}}{\partial x} \Big|_{int} \quad (3.17)$$

Cette dernière équation est résolue sur la frontière interne entre le métal et l'oxyde. Son écriture en formulation faible (cf. Annexe A) permet de résoudre le caractère implicite de l'équation pilote. L'épaisseur initiale de l'oxyde est de 10 nm.

Finalement, en utilisant les ensembles conservatifs, on a compacté le transport de plusieurs défauts dans l'oxyde en une seule équation de conservation. Cette équation contient toutes les hypothèses et les contraintes sur le système.

3.4 Conditions aux limites

Le gradient du potentiel chimique de l'oxygène dans l'oxyde est moteur pour l'oxydation. Les conditions aux limites sont données par le potentiel chimique de l'oxygène aux interfaces. L'équation pilote étant écrite en fonction de la concentration en électrons, on va définir la concentration en électrons aux interfaces Métal/Oxyde et Oxyde/Gaz (cf. Figure 3.4). D'un point de vue numérique, les conditions aux limites que l'on impose sont des conditions de Dirichlet.

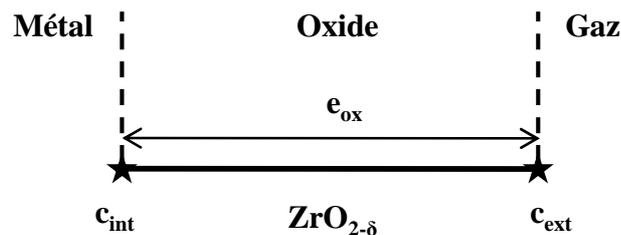
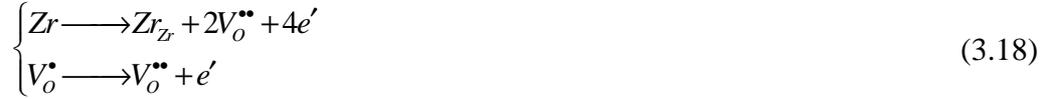


Figure 3.4 : Conditions aux limites. Celles-ci sont données par les concentrations en électrons aux interfaces interne et externe. Numériquement, il s'agit de conditions de Dirichlet.

L'interface interne comprend également la relation donnant l'épaisseur d'oxyde en fonction du flux d'oxygène traversant cette interface. Mais cela a déjà été traité au paragraphe précédent. On ne s'intéresse ici qu'à la définition de la concentration en électrons imposée aux limites.

3.4.1 Interface interne

À l'interface interne, deux réactions chimiques ont lieu, l'oxydation du zirconium et la réaction de piégeage des électrons :



La réaction d'oxydation provoque une sous stœchiométrie en oxygène, noté δ_{int} . En divisant celle-ci par le volume molaire de la zircone, on a la sous stœchiométrie en mol/m³, noté h_{int} . On a donc le système de relations suivant à respecter au niveau de l'interface interne :

$$\begin{cases} c_{V_o^{**}} + c_{V_o^{\bullet}} = h_{int} \\ c_{V_o^{\bullet}} + 2c_{V_o^{**}} - c_{e'} = 0 \\ c_{V_o^{**}} \cdot c_{e'} = K \cdot c_{V_o^{\bullet}} \end{cases} \quad (3.19)$$

La résolution de ce système avec pour inconnue la concentration en électrons donne la condition aux limites à l'interface interne :

$$c_{e'} = \frac{1}{2} \left(h_{int} - K + \sqrt{h_{int}^2 + 6h_{int} \cdot K + K^2} \right) \quad (3.20)$$

La concentration en électrons à l'interface interne est fonction, d'une part de la sous-stœchiométrie définie à l'interface métal/oxyde, et d'autre part de la valeur de la constante de la réaction chimique. On ne connaît pas la valeur de la sous-stœchiométrie à l'interface interne, on sait seulement que cette valeur ne peut pas excéder 0.04 [5]. On prend également cette valeur comme condition initiale pour la concentration en électron.

3.4.2 Interface externe

Au niveau de l'interface externe, il y a la réaction d'incorporation de l'oxygène et la réaction de piégeage des électrons :



On suppose que la réaction d'adsorption est totale. Autrement dit, la pression d'oxygène n'a pas d'influence sur le potentiel chimique de l'oxygène. Cette hypothèse est valable pour le Zircaloy-2 en pré-transition en atmosphère gaz jusqu'à de très faibles pressions [115].

Le système à résoudre est équivalent à celui défini pour l'interface interne, avec cette fois ci une sous-stœchiométrie définie à l'interface externe.

$$\begin{cases} c_{V_o^{\bullet\bullet}} + c_{V_o^{\bullet}} = h_{ext} \\ c_{V_o^{\bullet\bullet}} + 2c_{V_o^{\bullet}} - c_{e'} = 0 \\ c_{V_o^{\bullet\bullet}} \cdot c_{e'} = K \cdot c_{V_o^{\bullet}} \end{cases} \quad (3.22)$$

Ce qui donne finalement pour la concentration en électrons à l'interface externe :

$$c_{e'_{ext}} = \frac{1}{2} \left(h_{ext} - K + \sqrt{h_{ext}^2 + 6h_{ext} \cdot K + K^2} \right) \quad (3.23)$$

La concentration en électrons à l'interface externe est donc fonction, d'une part de la sous-stœchiométrie définie à l'interface oxyde/gaz, et d'autre part de la valeur de la constante de la réaction chimique. L'oxyde est supposé très proche de la stœchiométrie au niveau de l'interface externe. On prendra donc pour les simulations la valeur $\delta_{ext} = 10^{-9}$.

3.5 Conditions de simulation

Les données d'entrée du modèle peuvent se décliner en quatre catégories. Il y a les coefficients de diffusion des défauts, la constante de la réaction chimique, les écarts à la stœchiométrie aux interfaces et la température.

B. Cox fait une synthèse des différents coefficients de diffusion mesurés pour l'oxygène dans la zircone [4]. On reproduit celle-ci dans la Figure 3.5. En considérant les valeurs mesurées expérimentalement, par Debuigne [74] et N. Bererd [2], le coefficient de diffusion de l'oxygène varie de $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 561K. On note que la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène mesurée dépend sensiblement de la méthode de mesure. Des études paramétriques permettront de voir l'effet de ce facteur sur les cinétiques d'oxydation. Pour la simulation numérique, on prend la valeur de $10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ comme coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène à 561 K. Par défaut, on considère que les deux types de lacunes ont le même coefficient de diffusion.

On ne connaît pas la valeur du coefficient de diffusion des électrons dans la zircone. Ce coefficient sera d'abord défini comme étant très grand devant celui des lacunes [114], ensuite des études paramétriques permettront de trouver sa valeur par comparaison avec des résultats expérimentaux de la conductivité électrique et du nombre de transport ionique [17].

En ce qui concerne la constante de la réaction chimique, on connaît le facteur pré exponentiel mais pas le terme énergétique [113]. On choisira le paramètre E de façon à se

trouver dans deux cas de figures différents : un cas où les lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$ sont majoritaires et un autre cas où les lacunes V_O^\bullet sont majoritaires.

Enfin, la température agit sur les coefficients de diffusion et sur la constante de la réaction chimique. On travaille à 561 K, ce qui correspond à la température en fonctionnement d'un réacteur à eau bouillante.

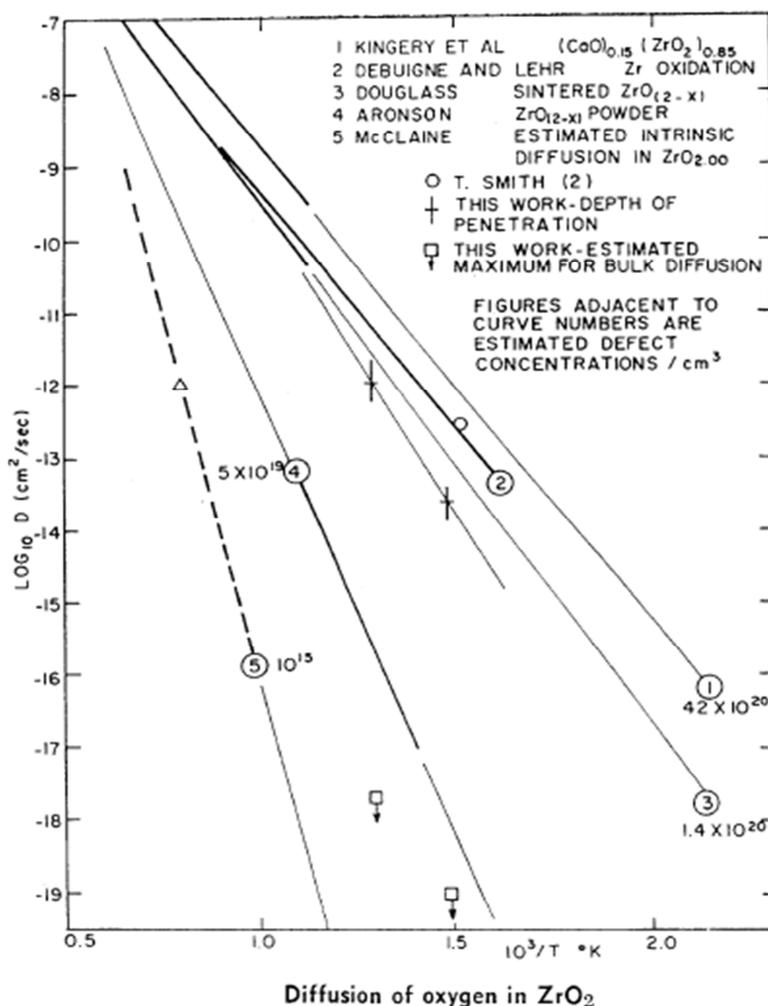


Figure 3.5 : Coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone, d'après [4]. Dans le cadre de cette étude, le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène est assimilé au coefficient de diffusion de l'oxygène. La courbe 2 et 3 nous donne l'ordre de grandeurs de cette valeurs aux environs de 560 K.

Le Tableau 3.2 rappelle les données d'entrée du modèle. Les valeurs indiquées sont celles que l'on prend pour les simulations. Des études paramétriques permettront de voir l'effet de ces paramètres sur les cinétiques d'oxydation. Les valeurs du paramètre E (Équation 3.7) sont celles retenues pour les deux cas considérés pour la réaction chimique. Le cas -0.4 eV correspond aux lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$ majoritaires et $+0.4 \text{ eV}$ au cas des lacunes V_O^\bullet majoritaires.

Le logiciel COMSOL Multiphysics est utilisé pour résoudre les équations du modèle d'oxydation. Les équations sont écrites avec le module « *PDE General Form* ». L'équation

donnant l'épaisseur d'oxyde est écrite avec le module « *Boundary Weak Form* » qui permet d'écrire sous forme faible les conditions aux limites non simples.

Tableau 3.2 : Valeurs utilisées par défaut dans les simulations numériques.

Paramètres	Valeurs	Définitions
E	-0.4 eV	Lacunes ionisées
	0.4 eV	Piégeage des électrons
$D_{V_O^{**}}$	$10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Coefficient de diffusion des lacunes +2
$D_{V_O^*}$	$D_{V_O^{**}}$	Coefficient de diffusion des lacunes +1
$D_{e'}$	$10^5 \cdot D_{V_O^{**}}$	Coefficient de diffusion des électrons
δ_{int}	0.02	Sous stœchiométrie à l'interface M/O
δ_{ext}	10^{-9}	Sous stœchiométrie à l'interface externe
T	561 K	Température dans un REB
$e_{\text{ox,init}}$	10 nm	Épaisseur initiale d'oxyde

Les simulations sont réalisées pour un temps d'oxydation de 350 jours. La donnée de sortie principale est l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps. Cependant, afin d'avoir une meilleure analyse des résultats, on représente aussi les coefficients de diffusion chimique.

4 Résultats

4.1 Effet du piégeage des électrons

4.1.1 Effet du piégeage sur les profils de concentration des défauts

On s'intéresse d'abord aux profils de concentration des défauts dans la zircone. Les concentrations exposées sont celles calculées pour un temps de 350 jours. Les profils sont linéaires car le régime stationnaire est rapidement atteint (le régime stationnaire est atteint en quelques secondes).

Sur la Figure 3.6 on représente les deux cas de figure considérés pour la constante de réaction. Le premier graphique représente le cas où l'équilibre de la réaction chimique est déplacé dans le sens de l'ionisation, et seconde représente le cas où il est déplacé dans le sens du piégeage. Dans le premier cas, les lacunes V_O^{**} sont majoritaires, dans le second les lacunes V_O^* sont majoritaires.

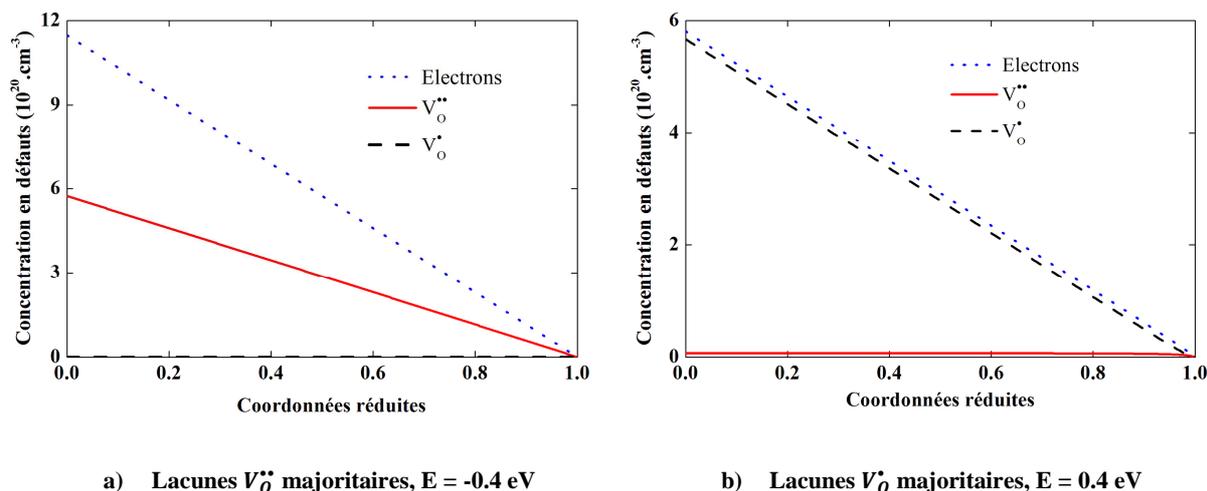


Figure 3.6 : Effet du piégeage des électrons sur la concentration des défauts dans l'oxyde. Le profil des concentrations est donné une fois le régime stationnaire atteint. L'interface M/O est située à l'abscisse 0 et la surface de l'oxyde est située à l'abscisse 1.

Lorsque la réaction chimique est déplacée dans le sens du piégeage, la concentration en électrons est divisée par deux. Ce rapport correspond au respect de l'électroneutralité dans le volume de l'oxyde avec une majorité de lacunes V_O^{\bullet} .

4.1.2 Effet du piégeage sur le coefficient de diffusion chimique

On s'intéresse ensuite à l'effet du piégeage des électrons sur le coefficient de diffusion chimique. La Figure 3.7 représente le profil de D^δ pour différentes valeurs du terme énergétique de la constante de la réaction. En plus des valeurs du paramètre E précédemment définie, on ajoute une valeur intermédiaire.

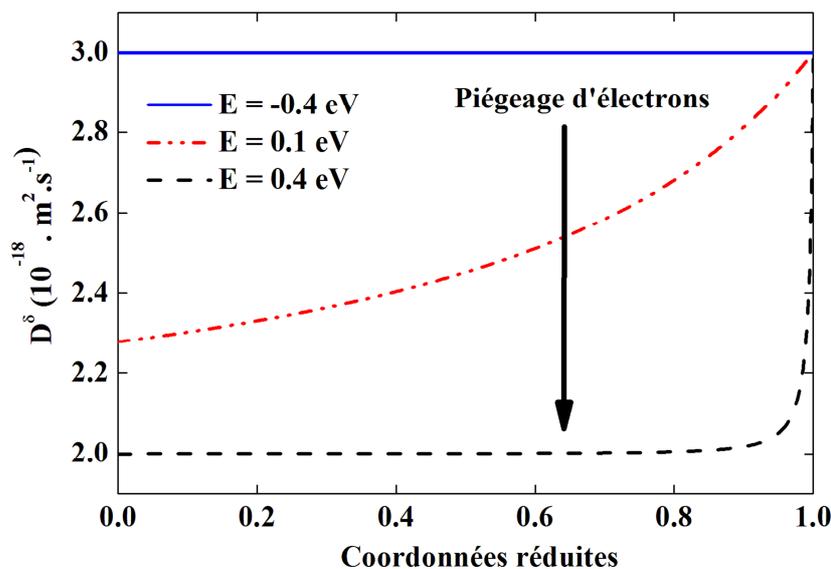


Figure 3.7 : Valeur du coefficient de diffusion chimique le long de l'oxyde. Augmenter le piégeage d'électrons diminue le coefficient de diffusion chimique. Cependant, l'ordre de grandeur de D^δ reste le même.

Le résultat de la simulation montre deux éléments remarquables. Premièrement, on retrouve bien que D^δ n'est pas constant dans le volume de l'oxyde. Deuxièmement, lorsque les électrons sont piégés, le coefficient de diffusion chimique diminue. L'évolution reste cependant assez faible, on reste dans les mêmes ordres de grandeur.

On note que D^δ est plus important vers la surface. Cela s'explique par le fait que la concentration en électron diminue vers la surface, la loi d'action de masse (le paramètre K étant constant) provoque alors l'augmentation du rapport des concentrations $V_{O^{\bullet\bullet}} / V_{O^\bullet}$. Ainsi, le piégeage des électrons est diminué lorsqu'on se rapproche de la surface et D^δ devient plus important.

La Figure 3.8 provient d'une étude Maier sur le transport dans les oxydes couplé avec la chimie interne [116]. L'auteur étudie en particulier le dopage par accepteur d'électrons sur les coefficients de diffusion et obtient que le piégeage des électrons tend à diminuer la valeur du coefficient de diffusion chimique. Le résultat de notre simulation est conforme au comportement attendu pour la variation de D^δ avec le piégeage.

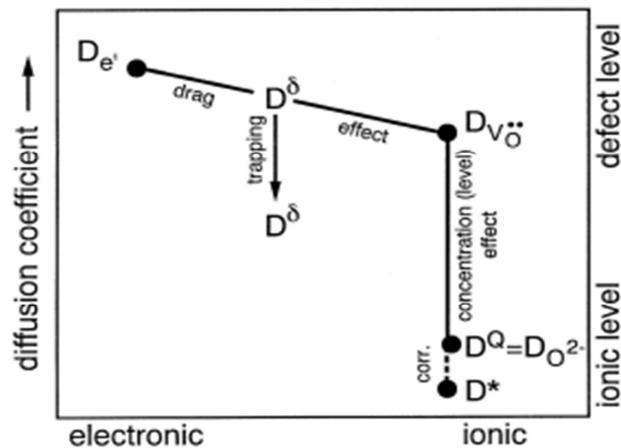


Figure 3.8 : Théorie de J. Maier sur le coefficient de diffusion chimique. Le piégeage des électrons a tendance à diminuer le coefficient de diffusion chimique. Cela correspond aux résultats donnés par le modèle d'oxydation.

4.1.3 Effet du piégeage sur les cinétiques d'oxydation

Comme nous venons de le voir, le coefficient de diffusion chimique diminue avec le piégeage des électrons. Nous nous intéressons maintenant aux cinétiques d'oxydation. On prend les mêmes valeurs de E que celles utilisées pour établir le graphique de la Figure 3.7. La Figure 3.9 représente l'épaisseur de zircone en fonction du temps sur 350 jours. Tout d'abord, on remarque que l'ordre de grandeur de l'épaisseur calculée se situe aux environs du micromètre. Il correspond aux valeurs mesurées expérimentalement en autoclave pour la même période d'oxydation à 275°C [5].

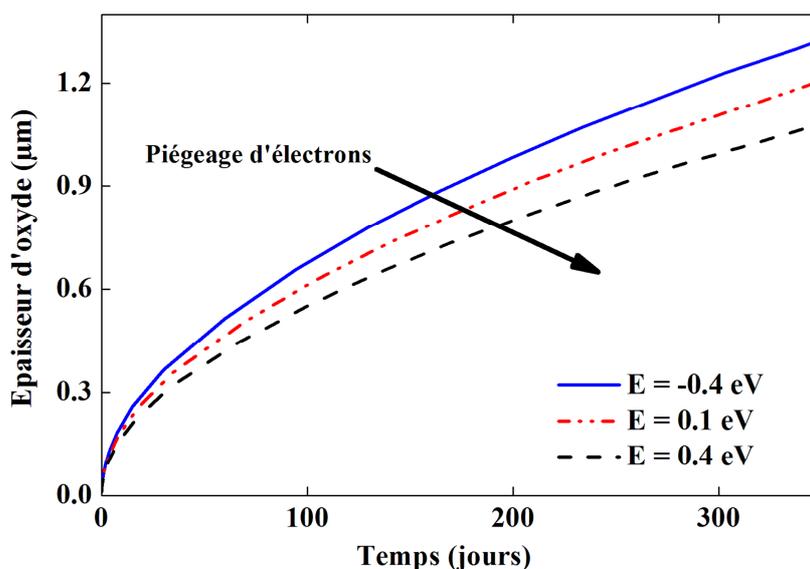


Figure 3.9 : Effet du piégeage d'électrons sur la cinétique d'oxydation. En accord avec ce qui est trouvé pour D^δ , la cinétique d'oxydation diminue avec le piégeage des électrons. Dans le cas présent, on perd 18 % d'oxyde.

Conformément à l'évolution du coefficient de diffusion chimique, le piégeage des électrons provoque une diminution relative de la cinétique d'oxydation. L'oxyde perd 18 % en épaisseur lorsque les électrons sont piégés. La perte d'électrons apparaît donc comme un frein à l'oxydation du zirconium.

Ensuite, on s'intéresse à l'influence de la chimie définie dans l'oxyde sur le régime d'oxydation. La Figure 3.10 représente les courbes de cinétique d'oxydation en coordonnées logarithmiques pour les trois valeurs du paramètre E .

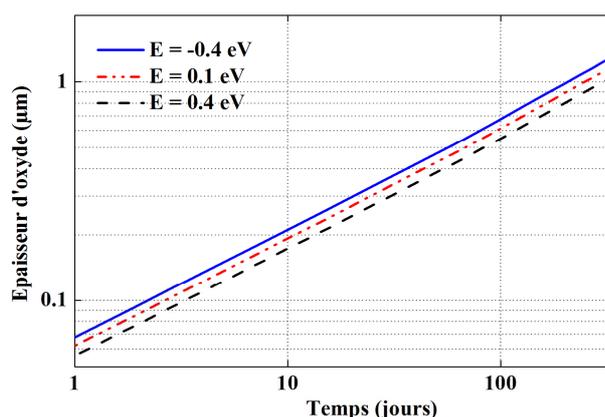


Figure 3.10 : Effet du piégeage d'électrons sur la cinétique d'oxydation. Le piégeage des électrons n'a pas d'influence sur le régime d'oxydation. La cinétique reste parabolique.

La cinétique reste parabolique quelles que soient les lacunes majoritaires, c'est-à-dire que la chimie interne de l'oxyde ne change pas le régime d'oxydation. Afin de comprendre ce résultat, on rappelle les hypothèses de Wagner qui permettent d'obtenir une loi parabolique pour l'oxydation :

- Oxydation limitée par le transport dans l'oxyde
- Conditions aux limites constantes dans le temps
- Pas de contrainte mécanique
- Pas de terme source sur l'équation de Fick
- Système isotherme

Toutes ces conditions sont respectées par notre modèle d'oxydation.

4.2 Effet du coefficient de transport des défauts

4.2.1 Effet du coefficient de diffusion des lacunes

On conserve pour cette étude l'égalité entre le coefficient de diffusion des deux types de lacunes. Sur la Figure 3.11 est représenté le coefficient de diffusion chimique pour deux valeurs du coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène. Par ailleurs, en bleu est représenté le cas où les lacunes sont ionisées et en noir celui où V_O^* sont les lacunes majoritaires.

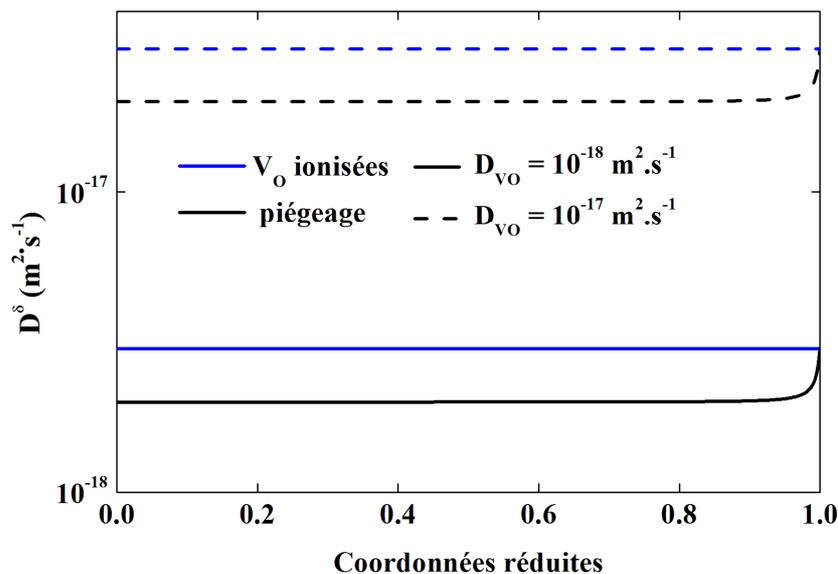


Figure 3.11 : Effet du coefficient de diffusion des lacunes sur le coefficient de diffusion chimique. D^δ augmente lorsque le coefficient de diffusion des lacunes augmente.

Comme attendu, le coefficient de diffusion chimique augmente lorsque le coefficient de diffusion des lacunes augmente. On peut cependant remarquer que l'effet du piégeage reste le même quelle que soit la valeur du coefficient de diffusion des lacunes.

Sur la Figure 3.12, on représente les cinétiques d'oxydation obtenues. Conformément à l'augmentation de D^δ , la cinétique d'oxydation augmente lorsque le coefficient de diffusion des lacunes augmente.

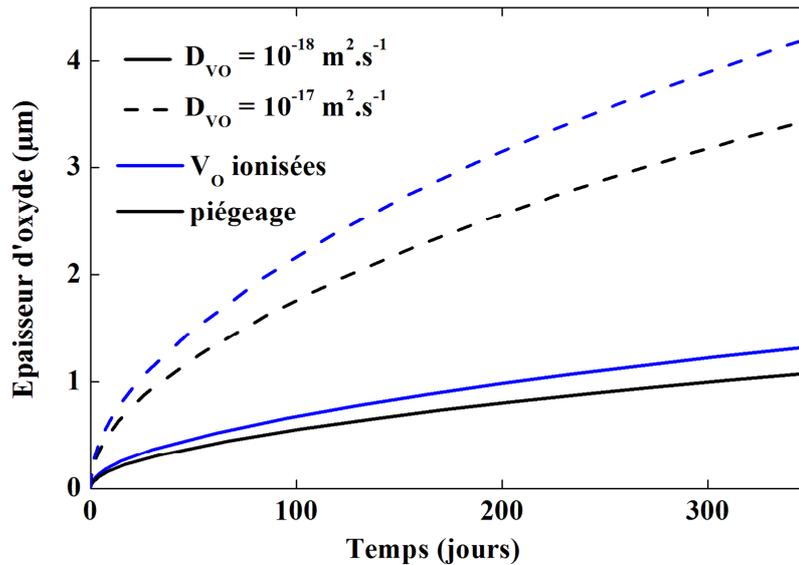


Figure 3.12 : Effet du coefficient de diffusion des lacunes sur le coefficient de diffusion chimique. Les cinétiques d'oxydation sont en accord avec les résultats sur D^{\bullet} .

Quelle que soit la valeur du coefficient des lacunes, l'effet du piégeage des électrons provoque une perte de 18 % sur l'épaisseur d'oxyde.

4.2.2 Effet du rapport des coefficients de diffusion des lacunes

Jusqu'ici, on a considéré que le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène n'est pas affecté par le piégeage des électrons. Or, des études montrent que le coefficient de diffusion des ions dans un oxyde peut dépendre de sa valence [117]. Selon cette étude, réalisée pour le transport de cations dans l'alumine dopée avec MgO , diminuer la valence d'un ion diminue sa diffusivité. On considère les trois cas de figure suivants, selon que les lacunes V_O^{\bullet} sont plus rapides ou plus lentes que les lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$:

- $D_{V_O^{\bullet}} = D_{V_O^{\bullet\bullet}}$
- $D_{V_O^{\bullet}} = 0.1D_{V_O^{\bullet\bullet}}$
- $D_{V_O^{\bullet}} = 10D_{V_O^{\bullet\bullet}}$

Sur la Figure 3.13, on représente le coefficient de diffusion chimique pour les trois cas considérés. Lorsque les lacunes sont totalement ionisées, le rapport des coefficients de diffusion n'a aucun effet car il n'y a pas de lacunes chargées une fois positivement.

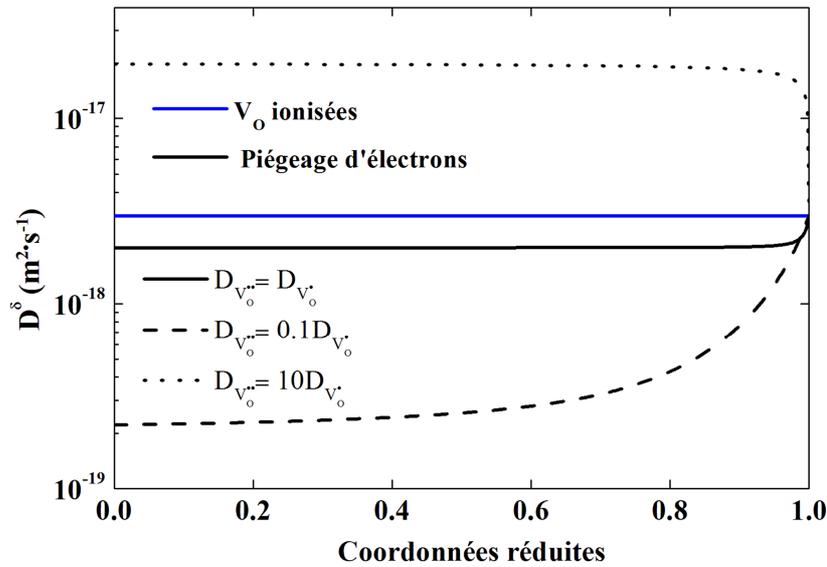


Figure 3.13 : Effet du rapport des coefficients de diffusion des lacunes sur le coefficient de diffusion chimique. Le piégeage des électrons peut également modifier le transport de la lacune.

Sur la Figure 3.14, on représente les cinétiques d'oxydation obtenues. Le piégeage des électrons modifie le défaut majoritaire, si le nouveau défaut est plus rapide ou plus lent, il est normal de voir cet effet sur le coefficient de diffusion chimique et sur la cinétique d'oxydation.

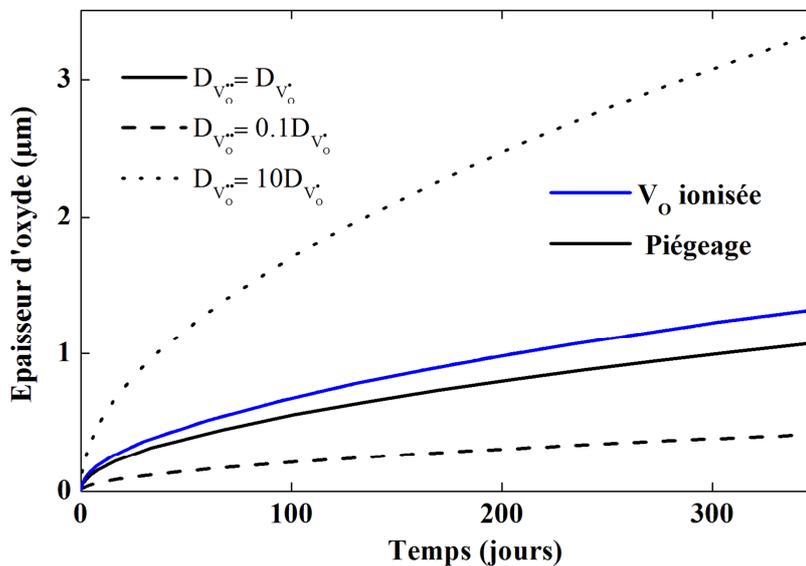


Figure 3.14 : Effet du rapport des coefficients de diffusion des lacunes sur la cinétique d'oxydation. L'effet du piégeage peut devenir important suivant la modification des coefficients de diffusion des lacunes.

Si le piégeage des électrons a aussi un effet sur les coefficients de transport, alors la réaction chimique a un effet notable sur l'oxydation. Considérant que diminuer la valence d'un ion diminue sa diffusivité [117], on peut alors supposer que le piégeage des électrons va plutôt se rapprocher du deuxième cas.

4.2.3 Effet du coefficient de diffusion des électrons

En ce qui concerne le transport des électrons, on a considéré que leur coefficient de diffusion est très grand devant celui des lacunes. On s'intéresse au cas où il est plus proche de celui-ci. Cette valeur étant définie par rapport au coefficient de diffusion des lacunes, on considère les deux cas de figure suivants :

- $D_{e'} = 10^5 D_{V_O}$
- $D_{e'} = 10 D_{V_O}$

On représente sur la Figure 3.15-a le coefficient de diffusion chimique pour ces deux cas de figure. Dans le premier cas, le nombre de transport ionique est très proche de zéro. On représente sur la Figure 3.15-b la variation du nombre de transport ionique pour le deuxième cas de figure.

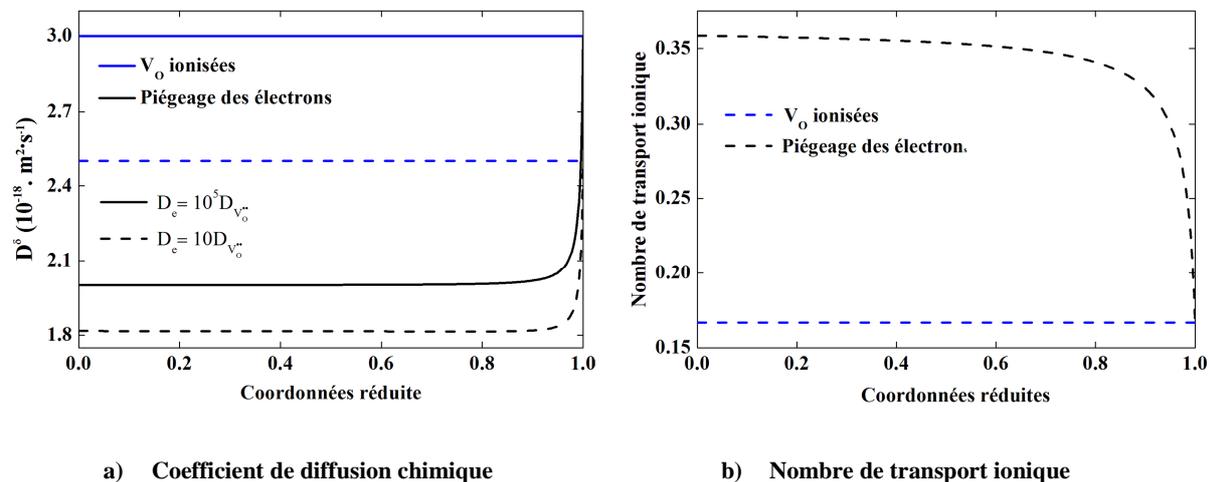


Figure 3.15 : Effet du coefficient de diffusion des électrons sur D^δ et sur le nombre de transport ionique. Conformément à une conduction ambipolaire, le coefficient de diffusion des électrons à peu d'effet sur D^δ .

La valeur du coefficient de diffusion des électrons n'a pas beaucoup d'influence sur le coefficient de diffusion chimique. Cela correspond au modèle de diffusion ambipolaire où le transport est limité par les espèces les plus lentes, en l'occurrence ici les lacunes d'oxygène (En considérant le coefficient de diffusion des électrons plus faible que celui des lacunes, sa valeur devient importante pour le coefficient de diffusion chimique).

Cependant, le nombre de transport ionique est nettement modifié. Pour le cas où les lacunes sont complètement ionisées, la valeur du nombre ionique donnée par le modèle correspond à la valeur mesurée expérimentalement par Vermoyal [17], à savoir $t_{ionique} \approx 0.15$. Nous verrons dans le Chapitre 4 les effets de la valeur du nombre ionique sur les densités de courant extraites du modèle d'oxydation.

Sur la Figure 3.16 est représentée la conductivité électronique dans la zircone (donnée par la relation de Nernst-Einstein, cf. Équation (3.12)), calculée pour le cas $D_e' = 10D_{V_o}$ (les valeurs des autres paramètres d'entrée étant données par le Tableau 3.2).

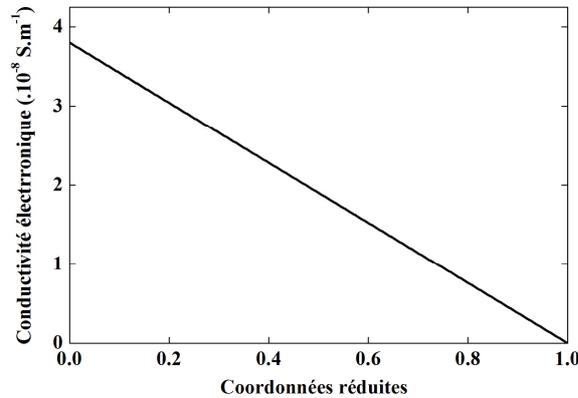


Figure 3.16 : Conductivité électronique dans le volume de la zircone. On retrouve que la conductivité électronique diminue vers l'interface externe et l'ordre de grandeur obtenue par Vermoyal [17].

Ici encore, l'ordre de grandeur de la conductivité électronique calculée correspond à la valeur mesurée expérimentalement par Vermoyal (il obtient une résistivité de $10^8 \Omega.m^{-1}$ pour $3 \mu\text{m}$ d'oxyde [17]). On observe naturellement que la conductivité électronique diminue lorsqu'on se rapproche de l'interface externe.

Sur la Figure 3.17 est représenté l'effet du coefficient de diffusion des électrons sur la cinétique d'oxydation.

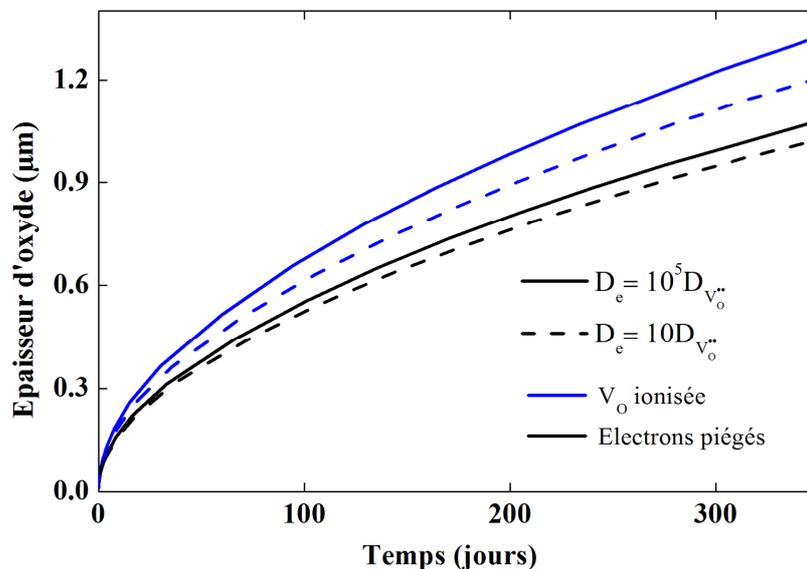


Figure 3.17 : Effet du coefficient de diffusion des électrons sur les cinétiques d'oxydation. Les cinétiques d'oxydation sont très peu influencées par ce paramètre.

Conformément aux résultats sur le coefficient de diffusion chimique, l'effet du coefficient de diffusion des électrons sur la cinétique d'oxydation est très faible. Ce résultat tranche avec ceux obtenus pour les études paramétriques sur les coefficients de diffusion des lacunes où les

effets étaient notables. Nous serons amenés à examiner cet effet une seconde fois lors de l'étude sur les effets de la polarisation sur l'oxydation du zirconium.

4.3 Effet de la stœchiométrie définie aux limites

Pour ne pas encombrer les courbes, on se place dans le cas où les lacunes sont totalement ionisées. On considère dans un premier temps l'interface interne et dans un deuxième temps l'interface externe.

Premièrement, plus la sous stœchiométrie à l'interface interne est élevée, plus la réaction d'oxydation du zirconium est forte. Les trois cas de figure considérés sont :

- $\delta_{\text{int}} = 0.04$
- $\delta_{\text{int}} = 0.02$
- $\delta_{\text{int}} = 0.006$

Deuxièmement, plus la sous stœchiométrie à l'interface externe est faible, plus la réaction d'absorption de l'oxygène à l'interface externe est forte. Les deux cas de figure considérés sont :

- $\delta_{\text{ext}} = 10^{-9}$
- $\delta_{\text{ext}} = 10^{-3}$

Sur la Figure 3.18 sont représentées ces deux séries d'études paramétriques.

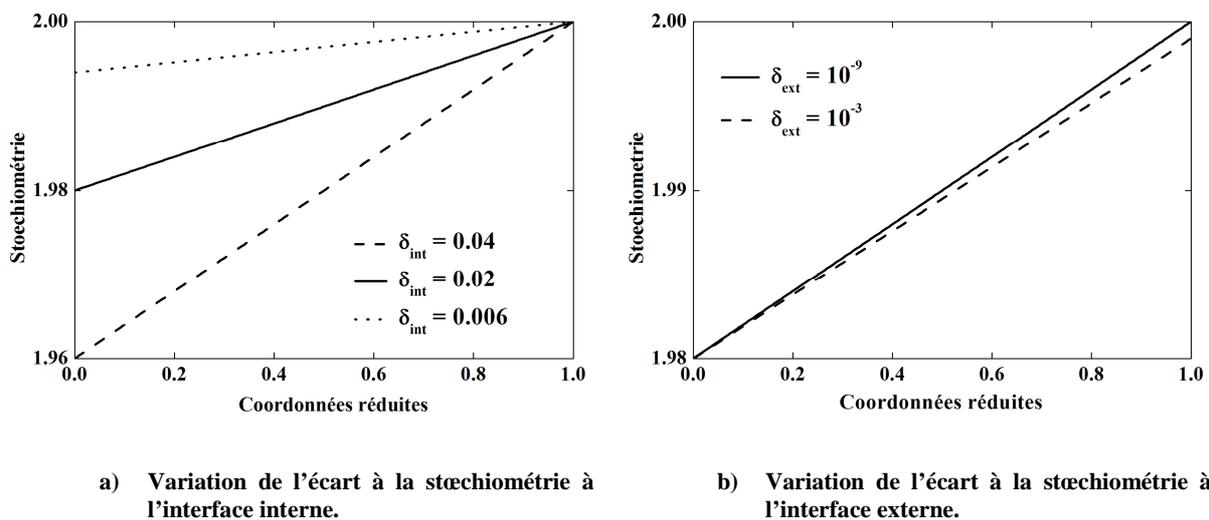


Figure 3.18 : Sous stœchiométrie dans la zircone. Cette valeur est associée à la concentration en oxygène et donc au gradient du potentiel chimique de l'oxygène dans la zircone.

On représente sur la Figure 3.19 l'effet de la sous stœchiométrie définie à l'interface interne sur la cinétique d'oxydation.

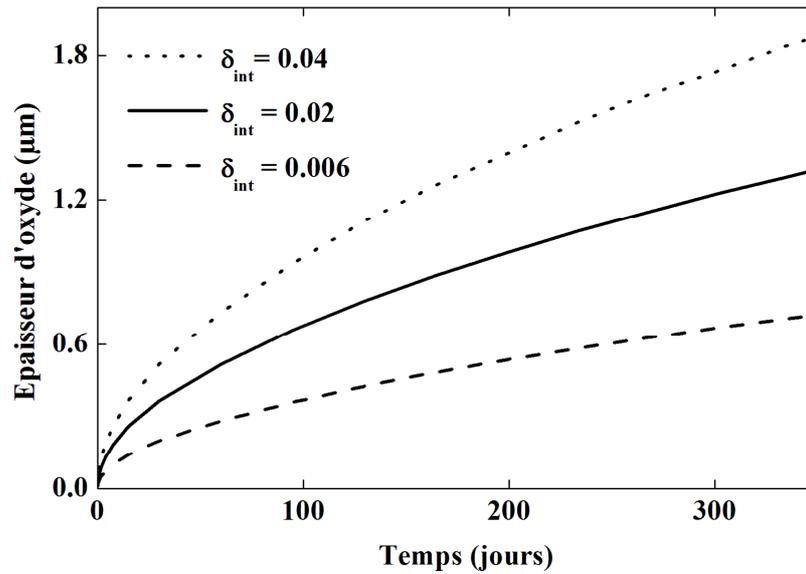


Figure 3.19 : Effet de la sous stœchiométrie définie à l'interface interne. Ce paramètre a une influence importante sur les cinétiques d'oxydation.

Comme attendu, lorsque la sous stœchiométrie à l'interface interne augmente, la cinétique d'oxydation s'accélère. Ce paramètre a une influence importante sur la cinétique d'oxydation. On représente sur la Figure 3.20 l'effet de la sous stœchiométrie définie à l'interface externe sur la cinétique d'oxydation.

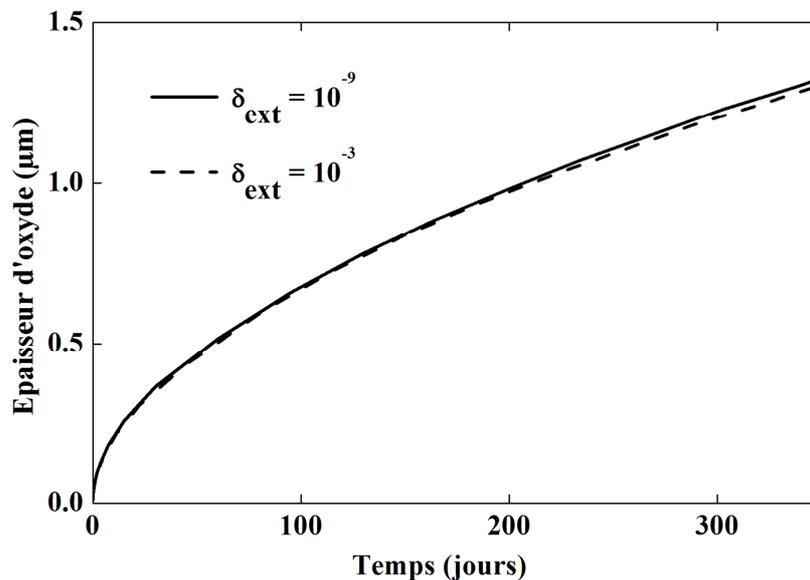


Figure 3.20 : Effet de la sous stœchiométrie définie à l'interface externe. Pour rendre sensible l'effet de ce paramètre, il faudrait imposer des écarts à la stœchiométrie non conforme à la surface de la zircone.

L'effet de la sous stœchiométrie à l'interface externe est négligeable sur la cinétique d'oxydation. Pour un effet sensible, il faudrait s'éloigner de la stœchiométrie de telle sorte que cette valeur n'aurait plus de sens à l'interface externe.

4.4 Comparaison avec des points expérimentaux

On a vu que les ordres de grandeur d'épaisseur d'oxydes donnés par le modèle sont corrects pour une oxydation d'un an à 288°C. Nous nous intéressons aux cinétiques d'oxydation pour une durée de 300 h à 500°C. Le résultat de la simulation est comparé avec une cinétique d'oxydation établie par Vermoyal pour du zirconium dans ces conditions de température [17]. Pour obtenir le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène à cette température, la relation suivante, obtenue par Debuigne, est utilisée [74] :

$$D_o = 1.07 \times 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{1.22 \times 10^{-5}}{RT}\right) \quad (3.24)$$

Les valeurs des autres paramètres d'entrée ne sont pas modifiées et correspondent à celles données par le Tableau 3.2.

Les résultats sont représentés sur la Figure 3.21, la simulation numérique donne des valeurs d'épaisseur d'oxyde correctes au regard des valeurs expérimentales. Ceci confirme que les simulations numériques donnent de bons ordres de grandeur pour les épaisseurs d'oxyde en fonction du temps.

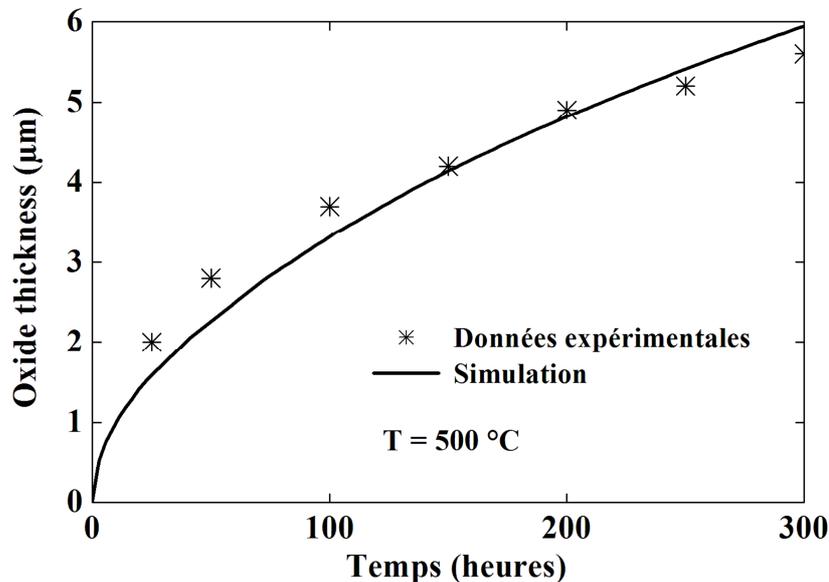


Figure 3.21 : Comparaison avec des points expérimentaux trouvés dans la littérature [17]. La cinétique obtenue par la simulation numérique donne des valeurs en accord avec les mesures expérimentales.

5 Discussion

5.1 Bilan des simulations

Le principe de fonctionnement du modèle est rappelé sur la Figure 3.22. Les ensembles conservatifs permettent de traiter le transport de plusieurs défauts dans l'oxyde sans le terme source propre à leur réactivité chimique.

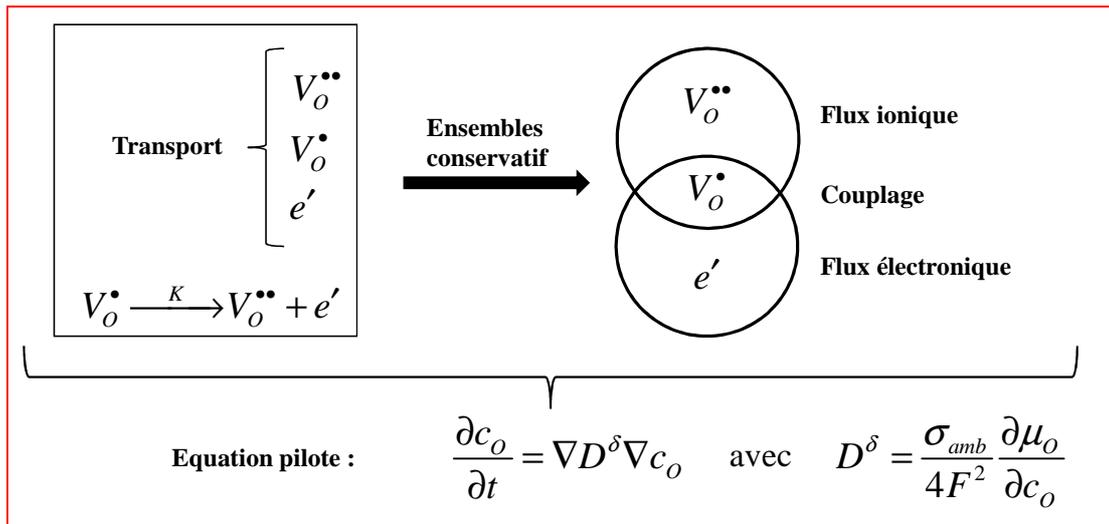


Figure 3.22 : Principe de fonctionnement du modèle d'oxydation. Le transport des défauts et la réaction chimique interne peuvent être pris en compte via le formalisme des ensembles conservatifs.

Les ordres de grandeur obtenus par les simulations correspondent aux mesures expérimentales pour les mêmes températures de fonctionnement. Sur la Figure 3.23 on résume les résultats obtenus pour les différentes études paramétriques effectuées sur le modèle. L'importance relative des différents facteurs impliqués dans le système y est représentée. Il apparaît dans nos résultats que le piégeage des électrons n'a pas un impact important sur l'oxydation. Rappelons à ce titre que notre modèle ne prend pas en compte l'effet possible des éléments dopants.

L'étude paramétrique sur le coefficient de diffusion des électrons a montré que nous retrouvons des valeurs du nombre de transport ionique et de la conductivité électronique mesurés expérimentalement lorsque ce paramètre est dix fois supérieur au coefficient de diffusion des lacunes [17]. Le traitement des courbes de polarisation extraites du modèle d'oxydation au Chapitre 4 permettra d'aller plus loin dans cette analyse et de mettre en perspective le courant net traversant l'oxyde et les épaisseurs d'oxyde obtenues. Nous verrons notamment que le nombre de transport ionique est un facteur important entre le courant et l'épaisseur.

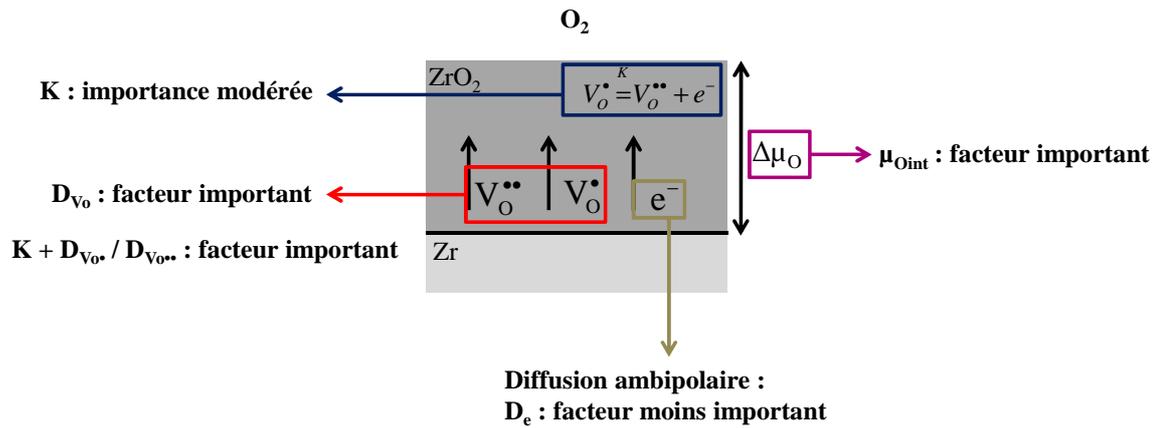


Figure 3.23 : Importance relatives des différents paramètres pris en compte dans le modèle. Les effets de l'environnement peuvent être ajoutés au modèle pour une étude plus approfondie.

Le modèle d'oxydation proposé ne tient compte ni de l'environnement aqueux ni de l'existence d'un potentiel électrique. La suite du travail peut se faire suivant les trois axes suivants :

- Effet de la polarisation
- Effet de l'eau
- Effet des précipités

Le chapitre suivant porte sur l'étude de l'effet de la polarisation sur l'oxydation. Cela va nous permettre d'éclaircir quelques points mis en évidence au cours de cette étude. Par exemple, alors que nous avons fait une étude paramétrique arbitraire sur la condition aux limites à l'interface interne, nous ferons dépendre cette valeur du potentiel appliqué. Par ailleurs, nous verrons quelle est l'influence du coefficient de diffusion des électrons sur les courbes intensités-potentiel.

5.2 Limites du modèle d'oxydation

Les hypothèses de travail pour ce modèle peuvent être classées suivant deux catégories. D'une part il y a les hypothèses faites sur les données d'entrées du modèle, et d'autre part les hypothèses de construction.

Intéressons-nous dans un premier temps aux hypothèses concernant les données d'entrée du modèle. Nous avons choisi de garder invariants les coefficients de diffusion des défauts. De plus, les coefficients de diffusion des lacunes ont été assimilés aux coefficients de diffusion de l'oxygène dans le volume de la zircone. Or, ces paramètres eux-mêmes peuvent dépendre des concentrations. Un travail multi-échelle serait très intéressant pour s'affranchir de ce défaut, on pense par exemple aux travaux réalisés par Nastar [118].

Une différence importante par rapport aux cinétiques obtenues expérimentalement est le régime d'oxydation. En effet, les mesures expérimentales donnent plutôt des cinétiques cubiques [115] alors que les cinétiques obtenues par le modèle sont paraboliques. Rappelons que le modèle néglige plusieurs phénomènes qui peuvent être importants pour l'oxydation. Si on ajoute les contraintes mécaniques ou si on considère que la réaction d'absorption de l'oxygène n'est pas rapide devant le transport de matière dans l'oxyde, on aura clairement des modifications du régime d'oxydation. Les contraintes mécaniques apparaissent dans la littérature comme un facteur important d'écart à la loi parabolique [119,120].

En ce qui concerne les interactions entre les défauts, il faut rappeler que dans ce modèle ne sont pas pris en compte les interactions entre les défauts, on reste dans le cadre des solutions idéales. Le traitement complet des « buildings unit » permet de considérer les cas hors solutions idéales. La prise en compte des clusters ou des paires de défauts pourraient aussi influencer le régime d'oxydation [121].

Rappelons que ce modèle n'intègre pas explicitement les effets de l'irradiation. En résolvant les équations en une dimension, les changements de la microstructure comme les dislocations ne peuvent pas être ainsi pris en compte. De plus, sous irradiation, l'oxyde peut présenter d'autres défauts comme les paires électrons-trou. La prise en compte de ces derniers nécessite de redéfinir la composition des ensembles conservatifs. L'irradiation peut aussi éloigner le système de l'équilibre. Rappelons que le formalisme de la TPI impose que l'équilibre local soit respecté. On pourrait s'éloigner un peu plus de l'équilibre grâce à la TPI étendue [122], mais il faut préciser que l'on atteint alors les limites de l'approche continue.

Synthèse du chapitre

Notre objectif est de développer un modèle d'oxydation du zirconium en une dimension. Le modèle prend en compte la réactivité chimique entre les défauts dans le volume de l'oxyde. L'approche utilisée se décline en trois points :

- 1) Dans le but de s'affranchir du terme source dans les équations de conservation des défauts, nous avons utilisé le formalisme des ensembles conservatifs développé par J. Maier. Ce formalisme s'appuie sur les concepts de la thermodynamique des processus irréversibles. Il permet de décrire en une seule équation l'oxydation du zirconium prenant en compte le transport de plusieurs défauts avec leur réaction chimique. La réactivité chimique se traduit par des termes croisés entre le flux de l'ensemble des défauts liés à l'oxygène et le flux de l'ensemble des défauts liés à l'électron.*
- 2) Deux concepts importants sont utilisés pour la mise en équation du problème. La conductivité ambipolaire et la capacité chimique. Le premier traduit le fait que le flux ionique et le flux électronique sont liés par l'électroneutralité globale. La capacité chimique correspond aux caractéristiques thermodynamiques dans le volume de l'oxyde. Ces deux grandeurs dépendent des concentrations en défauts dans l'oxyde.*
- 3) Résolu par éléments finis, ce modèle nous permet d'étudier les effets des paramètres d'entrée sur les cinétiques d'oxydation. Les ordres de grandeur d'épaisseur d'oxyde obtenus par les simulations correspondent aux mesures expérimentales. Le piégeage des électrons par les lacunes chargées deux fois positivement a tendance à ralentir l'oxydation du zirconium. L'effet est sensible, il peut devenir important si le piégeage est accompagné d'une modification de la valeur du coefficient de diffusion de la lacune. L'étude sur le coefficient de diffusion des électrons correspond aux caractéristiques d'une conductivité ambipolaire. Les lacunes d'oxygène, qui ont la conductivité la plus faible, limitent la cinétique d'oxydation. La valeur de l'écart à la stœchiométrie, définit au niveau de l'interface entre le métal et l'oxyde, a un effet important pour l'oxydation.*

Chapitre 4

Effets des interfaces sur la cinétique d'oxydation

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux phénomènes d'interfaces. Nous considérons d'une part les effets de polarisation et d'autre part les effets de l'hydrogène. Cette étude est fondée sur l'exploitation du modèle de transport développé au chapitre précédent. En particulier, nous poursuivons son analyse par le développement des conditions aux limites.

Dans un premier temps, le travail se focalise sur le rôle de la polarisation dans la corrosion de la gaine. L'objectif est d'approfondir un résultat obtenu au Chapitre 2, à savoir que la shadow corrosion peut être contrôlée par le courant anodique. On recherche quels paramètres influencent la pente des courbes de polarisation et quels sont ceux qui agissent sur leurs niveaux. Pour réaliser cette étude, nous décrivons comment les courbes de polarisation sont extraites du modèle d'oxydation, puis nous nous intéressons aux phénomènes intervenant aux interfaces. On examine notamment l'effet des charges d'espace et des états de surface. Ainsi, la hauteur de la barrière de Schottky, ou l'ancrage du niveau de Fermi, influencent la pente des courbes intensités-potentiel tandis que les mécanismes de transport agissent sur la hauteur des courbes.

Dans un deuxième temps, nous nous concentrons sur le rôle de l'hydrogène dans les cinétiques d'oxydation. La corrosion des gaines se faisant en milieu aqueux, la dissociation de l'eau en surface apporte de l'hydrogène dans la zircone. L'analyse thermodynamique de calculs ab initio met en évidence l'influence de l'hydrogène sur la stabilité des défauts dans l'oxyde.

1 Intégration des interfaces dans le modèle d'oxydation

Le modèle d'oxydation développé dans le Chapitre 3 permet d'étudier l'oxydation du zirconium à travers le transport des défauts dans l'oxyde. Cependant, dans sa construction actuelle, les effets de l'environnement sur les cinétiques d'oxydation ne sont pas pris en considération. Or, comme il a été vu au Chapitre 2, la shadow corrosion fait intervenir la gaine dans un couplage galvanique avec un matériau plus noble. La Figure 4.1 schématise le modèle d'oxydation inséré dans un circuit électrique correspondant au couplage galvanique. Le rôle des interfaces doit être prépondérant dans un tel circuit, nous verrons comment extraire des courbes de polarisation du modèle d'oxydation et prendre en compte ces effets.

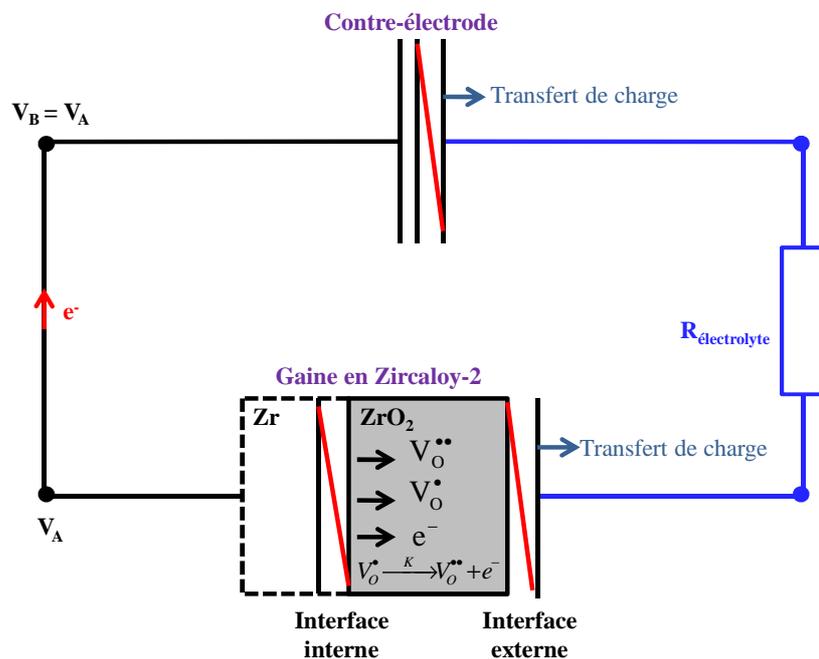


Figure 4.1 : Modèle d'oxydation inséré dans un circuit électrique pour le couplage galvanique

Afin de comprendre les effets de la polarisation sur un film de zircone, on représente sur la Figure 4.2 un schéma provenant d'une étude de Goossens et Macdonald [123]. Sur cette représentation schématique des structures électronique du système Métal/Oxyde/Solution figure notamment le niveau de Fermi, les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction de l'oxyde et les états de surfaces. La Figure 4.2-a représente l'ensemble Métal-Oxyde-Solution sans polarisation et la Figure 4.2-b représente le même ensemble avec une polarisation anodique.

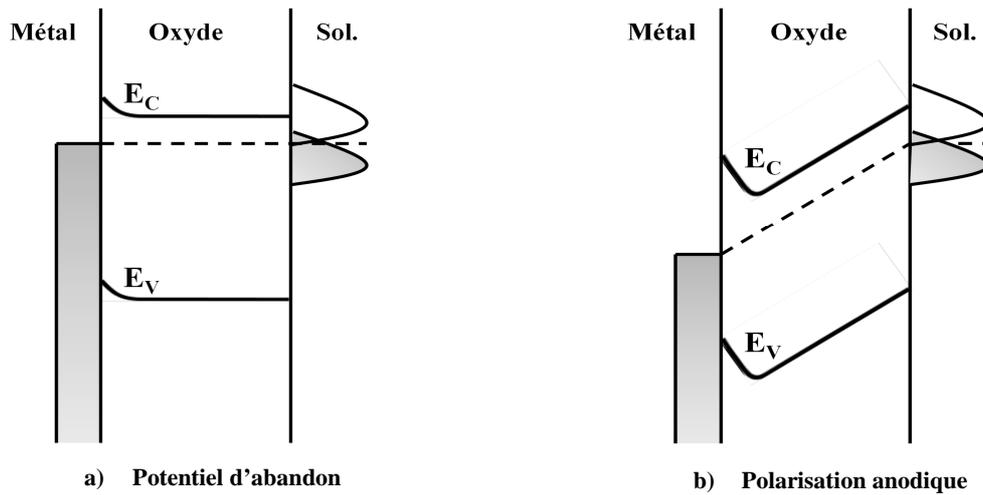


Figure 4.2 : Représentation schématique des différentes réactions d'un film à la polarisation anodique, d'après [123]. Le niveau de Fermi baisse, et des charges d'espaces s'accumule au niveau de l'interface entre le métal et l'oxyde.

Ce schéma illustre les trois effets suivants lors d'une polarisation anodique : baisse du niveau de Fermi, accroissement de charge d'espace à l'interface interne et ancrage du niveau de Fermi sur les états de surface à l'interface externe.

Pour étudier l'influence de ces phénomènes, l'analyse se focalise dans un premier temps sur l'interface interne en explicitant le lien entre le niveau de Fermi et l'énergie de formation des lacunes dans la zircone. Puis, à partir de cette étude, l'effet de la charge d'espace sur les courbes de polarisation est mis en évidence. Enfin, l'exploitation d'un modèle d'interface jellium/oxyde révèle l'effet des états de surface à l'interface interne sur la charge d'espace.

Dans un deuxième temps, l'effet de l'ancrage du niveau de Fermi sur les états de surface à l'interface externe est étudié au moyen d'un coefficient de partage entre la chute de potentiel dans le film et dans la double couche.

La corrosion de la gaine se faisant en milieu aqueux, on s'intéresse en fin de chapitre aux effets de l'hydrogène provenant de la dissociation de l'eau en surface. Comme le montre l'analyse bibliographique développée au Chapitre 1, l'hydrogène a une part importante dans la cinétique d'oxydation du zirconium. À partir de l'analyse thermodynamique d'énergie de formation obtenue par calcul *ab initio*, on étudie l'influence de l'hydrogène sur la stabilité des défauts dans la zircone.

2 Prise en compte des effets de la polarisation anodique à l'interface interne

2.1 Méthode d'extraction des courbes de polarisation du modèle d'oxydation

2.1.1 Obtention de l'énergie de formation des défauts

L'énergie de formation des défauts dans les semi-conducteurs dépend de la hauteur du niveau de Fermi [124]. Afin d'obtenir une étude quantitative de ces énergies pour les défauts d'oxygène dans la zircone, on utilise les résultats obtenus par Zheng et Ceder (résultats reproduits par la suite pour l'étude sur l'effet de l'hydrogène) [30]. L'étude bibliographique réalisée au Chapitre 1 a montré que les lacunes d'oxygène sont les défauts les plus stables à l'interface interne, on se concentre donc sur ces défauts.

L'équation suivante donne l'énergie de formation des défauts. Nous reviendrons sur l'analyse de cette formule dans le paragraphe sur l'hydrogène. Retenons simplement que les paramètres $E[\alpha^z]$ et $E[bulk]$ sont calculés par ab initio et correspondent d'une part à l'énergie d'une cellule de zircone avec le défaut, et d'autre part à l'énergie de la cellule parfaite.

$$E_{For}[\alpha^z] = E[\alpha^z] \pm \mu_O - E[bulk] + z(E_V + \Delta V + \varepsilon_F) \quad (4.1)$$

Où $E_{For}[\alpha^z]$ est l'énergie de formation du défaut α de charge z . Le niveau de Fermi est donné par rapport au niveau de la bande de valence de la zircone, noté E_V . Le paramètre ΔV représente un facteur de correction. Comme le montre cette équation, l'énergie de formation dépend également du potentiel chimique de l'oxygène noté μ_O . Les auteurs distinguent deux cas limites pour ce paramètre. Un cas en milieu oxydant (correspondant au potentiel de l'oxygène à l'interface externe) et un cas en milieu réducteur (correspondant au potentiel chimique de l'oxygène à l'interface entre le métal et l'oxyde). Ici, on se préoccupe uniquement de l'interface interne.

Les auteurs ne donnent pas les valeurs des différents paramètres de cette formule mais fournissent les énergies de formation pour un niveau de Fermi égal à 0 (par rapport au niveau de la bande de valence). L'Équation (4.1) peut alors être écrite sous la forme plus simple :

$$E_{For}(\varepsilon_F) = E_{For}(\varepsilon_F = 0) + z \cdot \varepsilon_F \quad (4.2)$$

Avec les valeurs suivantes pour les lacunes d'oxygène neutre, chargée +1, et chargée +2 [30]:

- $V_O : E_{For}(\varepsilon_F = 0) = 0.93$
- $V_O^\bullet : E_{For}(\varepsilon_F = 0) = -1.79$
- $V_O^{\bullet\bullet} : E_{For}(\varepsilon_F = 0) = -4.79$

La Figure 4.3 représente les énergies de formation des lacunes en fonction du niveau de Fermi.

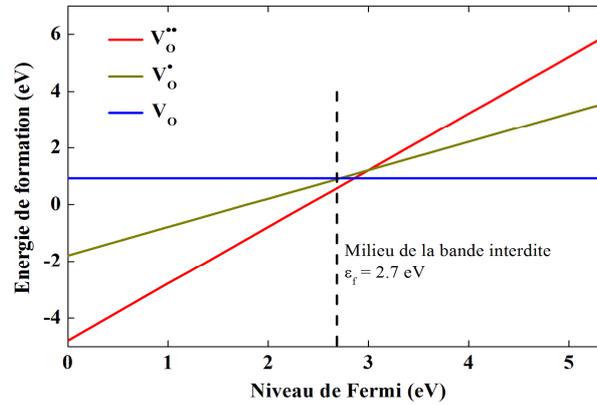


Figure 4.3 : Énergie de formation des lacunes d'oxygène dans la zircone, en milieu réducteur, en fonction du niveau de Fermi (le niveau de Fermi est donné par rapport au niveau de la bande de valence).

On suppose que le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite. Le défaut le plus stable est la lacune d'oxygène chargée deux fois positivement. Le niveau de Fermi intervient clairement dans cette formulation. On en déduit que la polarisation influence l'énergie de formation des défauts, et par suite leur concentration. En considérant l'équilibre thermodynamique des défauts on peut extraire les concentrations en lacunes de leurs énergies de formation [125] :

$$c_{V_O^{\bullet\bullet}} = N_{sites} e^{\frac{-E_{For}}{k_B T}} = N_{sites} e^{\frac{-(E(\varepsilon_F=0)+z \cdot \varepsilon_F)}{k_B T}} \quad (4.3)$$

où N_{sites} ($5.6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) est le nombre d'atomes par unité de volume et z la charge du défaut. Sur la Figure 4.4-a, la concentration en lacunes est ramenée à l'écart à la stœchiométrie à l'interface interne en multipliant la concentration en lacunes par le rapport V_m/Na où V_m ($V_m = 21 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [119]) est le volume molaire de la zircone et Na le nombre d'Avogadro.

Partant du milieu de la bande interdite, on diminue la valeur du niveau de Fermi. Cette nouvelle formulation de la condition aux limites à l'interface interne peut être injectée dans le modèle d'oxydation afin d'observer l'effet du niveau de Fermi sur la cinétique d'oxydation. Notons que, thermodynamiquement, la sous-stœchiométrie ne peut excéder 0.04 [5]. Cette valeur constitue une borne supérieure pour la condition aux limites à l'interface interne du modèle d'oxydation.

La Figure 4.4-b illustre la relation entre le niveau de Fermi et l'épaisseur d'oxyde atteinte pour 350 jours, calculée à partir du modèle d'oxydation. Il apparaît clairement que diminuer le niveau de Fermi de la zircone à l'interface interne augmente la cinétique d'oxydation.

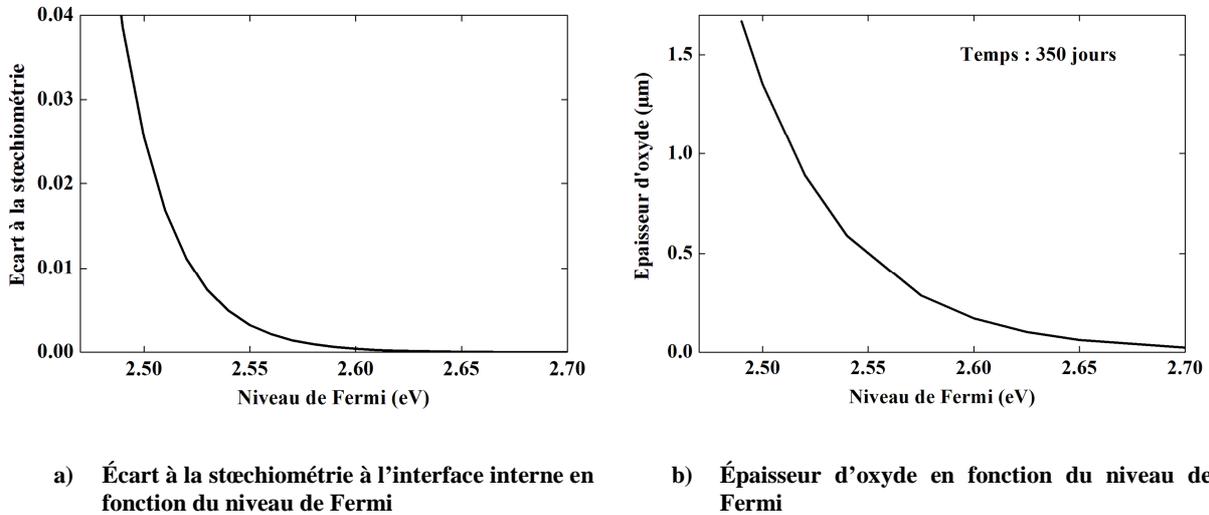


Figure 4.4 : Le niveau de Fermi à l'interface interne influence la concentration en lacunes d'oxygène. La diminution du niveau de Fermi provoque l'augmentation du gradient du potentiel chimique de l'oxygène à travers la zircone et ainsi accélère la cinétique d'oxydation.

2.1.2 Rôle de la polarisation anodique

Après avoir vu dans le paragraphe précédent comment le niveau de Fermi dans la zircone influence la concentration des lacunes d'oxygène, intéressons-nous maintenant à l'effet de la polarisation anodique. Le niveau de Fermi est directement lié à la polarisation. A partir d'un niveau de référence, que l'on prend ici comme étant au milieu de la bande interdite de la zircone, lorsque le niveau de Fermi baisse, on polarise anodiquement. Inversement, lorsque le niveau de Fermi augmente, on polarise cathodiquement. La relation suivante donne la relation entre le niveau de Fermi et le potentiel [126]:

$$\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_{F(V=0)} - q \cdot V_{\text{int}} \quad (4.4)$$

Où q est la charge de l'électron (1.6×10^{-19} C). On illustre sur la Figure 4.5 la variation du niveau de Fermi avec le potentiel appliqué sur le diagramme de bande [126].

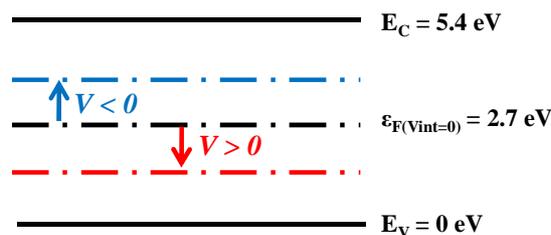


Figure 4.5 : Variation du niveau de Fermi avec le potentiel. E_C et E_V représentent respectivement le niveau de la bande de conduction et de valence (avec comme le référence le niveau de la bande de valence)

On peut alors écrire la condition aux limites à l'interface interne du modèle d'oxydation en fonction du potentiel appliqué.

$$\delta_{\text{int}} = \frac{V_m}{N_a} N_{\text{sites}} e^{\frac{-\left(E(\varepsilon_F=0)+z_e(\varepsilon_{F(V=0)}-qV_{\text{int}})\right)}{k_B T}} \quad (4.5)$$

L'équation (4.5) redéfinit l'écart à la stœchiométrie en fonction du potentiel à l'interface interne. Rappelons que notre modélisation de la condition aux limites empêche d'avoir des valeurs du potentiel qui provoquent un écart à la stœchiométrie supérieur à 0.04.

Nous allons voir comment exploiter cette dépendance en potentiel de la condition aux limites à l'interface interne dans le modèle d'oxydation.

2.1.3 Détermination du courant net traversant l'oxyde

Les travaux de Lankhorst sur les ensembles conservatifs permettent également d'étudier l'oxydation lorsqu'un potentiel électrique est appliqué [109]. Afin de prendre en compte l'application d'un potentiel, on va réécrire l'électronéutralité sur les flux dans l'oxyde.

Lorsque le potentiel appliqué est nul, on est en circuit ouvert, il n'y a pas de courant net traversant l'oxyde. La relation d'électronéutralité sur les flux s'écrit :

$$-2J_o^* - J_e^* = 0 \quad (4.6)$$

Où J_o^* et J_e^* sont les flux des ensembles conservatifs définis au Chapitre 3. Le flux d'oxygène obtenu est le suivant :

$$J_o = \frac{-\sigma_{\text{amb}}}{4F^2} \nabla \mu_o = J_o^{j_{\text{ext}}=0} \quad (4.7)$$

Inversement, quand on applique un potentiel, un courant électrique, noté j_{ext} , traverse l'oxyde et la relation d'électronéutralité sur les flux devient :

$$z_o^* J_o^* + z_e^* J_e^* = j_{\text{ext}} \quad (4.8)$$

On applique alors le traitement de Wagner qui aboutit à la définition de la conductivité ambipolaire avec cependant un courant supplémentaire [92]. Le flux d'oxygène devient alors :

$$J_o = \frac{-\sigma_{\text{amb}}}{4F^2} \nabla \mu_o \Big|_{j_{\text{ext}}=0} - \frac{j_{\text{ext}}}{2F} t_{\text{ionic}} \quad (4.9)$$

En écrivant le flux sous la forme suivante :

$$J_o = J_o^{j_{\text{ext}}=0} - \frac{j_{\text{ext}}}{2F} t_{\text{ionic}} \quad (4.10)$$

Le courant net peut être finalement déterminé par l'équation suivante pour chaque potentiel appliqué. Il est intéressant de noter que le nombre de transport ionique a une influence sur le courant électrique.

$$j_{ext} = \left(J_o(V) - J_o^{j_{ext}=0} \right) \frac{2F}{t_{ionic}} \quad (4.11)$$

Ainsi, à chaque fois que la condition aux limites à l'interface interne est modifiée en appliquant un potentiel, un nouveau courant j_{ext} traversera l'oxyde. En notant les valeurs de j_{ext} pour chaque potentiel appliqué V , on peut extraire des courbes de polarisation $I(V)$ du modèle d'oxydation. Notons que l'on impose un potentiel à l'interface interne, il s'agit donc d'une polarisation en potentiostatique.

2.2 Effet de la charge d'espace sur les courbes de polarisation

2.2.1 Modification de la condition aux limites à l'interface interne en fonction de la charge d'espace

Le contact entre le métal conducteur et l'oxyde considéré comme un semi-conducteur crée une accumulation de charges d'espace au niveau de l'interface du côté de l'oxyde. Un article récent fait le point sur les connaissances des barrières de Schottky [127]. Nous nous intéressons dans ce paragraphe à l'effet de la charge d'espace sur les courbes de polarisation.

Au premier ordre, la hauteur de la barrière de Schottky s'écrit sous la forme [128]:

$$\phi_0 = \phi_M - \chi_S \quad (4.12)$$

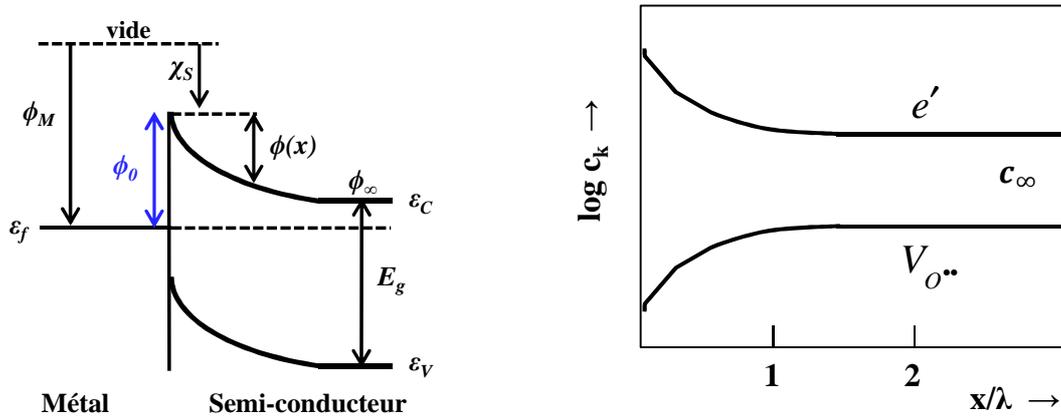
où ϕ_M correspond au travail d'extraction du métal et χ_S l'affinité électronique du semi-conducteur. Cette équation suppose le respect des hypothèses suivantes :

- Pas d'état de surface (on verra au Paragraphe 2.3 l'influence des états de surface)
- Contact entre deux matériaux qui n'évoluent pas au cours du temps
- Interface à l'équilibre thermodynamique

La seconde hypothèse tranche avec l'utilisation de la charge d'espace pour l'étude de l'oxydation. En effet, l'oxyde n'est pas inerte mais son épaisseur augmente avec le temps. On utilise cependant ce concept afin de comprendre quelle est son influence sur les courbes de polarisation et sur les cinétiques d'oxydation.

La Figure 4.6-a représente la configuration de l'interface entre le métal et le semi-conducteur et la Figure 4.6-b illustre la conséquence en termes de concentration en défauts. Dans la zone de charge d'espace l'électroneutralité locale n'est pas respectée, il y a une accumulation d'électrons et une déplétion des lacunes [103]. Près de l'interface, la

concentration en lacunes est affectée par la charge d'espace, la condition aux limites doit être modifiée.



- a) Charge d'espace à l'interface entre un métal et un oxyde
 b) L'électroneutralité n'est pas respectée à l'interface interne, d'après [103].

Figure 4.6 : Les concentrations en défauts sont perturbées localement vers l'interface en fonction de la charge d'espace. L'électroneutralité n'est plus respectée au niveau de l'interface.

Pour prendre en compte l'influence de la charge d'espace sur la concentration en lacunes, on utilise le facteur de renforcement de la concentration [129,130,131] :

$$\zeta(x) = \frac{c(x)}{c_\infty} \quad \text{avec} \quad \zeta(x) = \exp\left(\frac{-qz(\phi(x) - \phi_\infty)}{kT}\right) \quad (4.13)$$

Afin d'illustrer l'influence de ce facteur sur les profils de concentration en électrons et en lacunes, on applique une méthode équivalente à celle de Gouy-Chapman [132,133]. Maier réécrit l'équation de Poisson-Boltzmann à partir du facteur de renforcement afin de voir les profils de concentration des défauts près de l'interface [103]:

$$\frac{d^2 \ln \zeta(x)}{dx^2} = \frac{1}{2\lambda^2} \left(\zeta(x) - \zeta(x)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (4.14)$$

Où λ est la longueur de Debye $\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{8F^2 c_\infty}}$

Cette équation a une solution analytique [103], représentée sur la Figure 4.7. L'oxyde à l'interface interne est assimilé à un semi-conducteur fortement dopé, on prend $c_\infty = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (correspond à une longueur de Debye de 0.8 nm). Les résultats sont représentés pour trois conditions aux limites à l'interface interne ζ_0 (la condition aux limites à l'infini étant $\zeta_\infty = 1$). Le facteur de renforcement de la concentration en électrons est égal à $\zeta^{-1/2}$ [103].

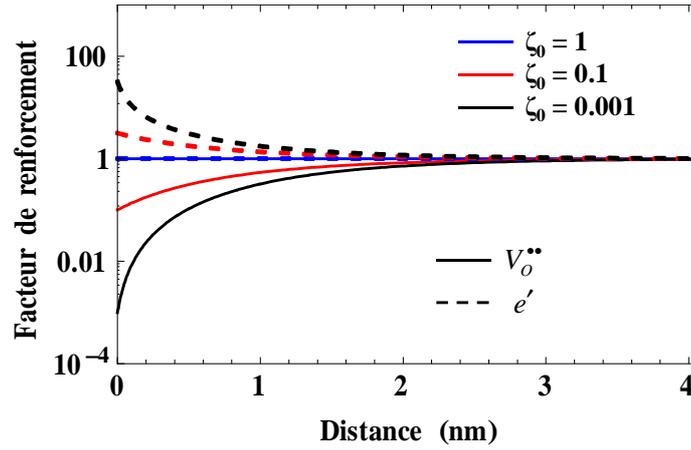


Figure 4.7 : Profils du facteur de renforcement (c/c_∞) pour les électrons et les lacunes V_o^{**} en fonction de la distance à l'interface entre l'oxyde et le métal, d'après [103].

On remarque que, quel que soit le facteur de renforcement, l'électroneutralité est respectée au bout de quelques nanomètres. Pour de plus faibles concentrations c_∞ , la zone de charge d'espace peut s'étendre jusqu'à quelques dizaines de nanomètres.

La longueur de la zone de charge d'espace étant faible par rapport aux dimensions de l'oxyde, l'hypothèse de conservation de l'électroneutralité dans le volume de l'oxyde peut être conservée. L'effet de la charge d'espace est alors écrit avec un facteur de correction sur l'écart à la stœchiométrie en fonction du potentiel appliqué. La condition aux limites à l'interface Métal/Oxyde devient :

$$\delta_{\text{int}} = \frac{V_m}{N_a} N_{\text{sites}} e^{-\frac{-(E(\varepsilon_F=0)+2(\varepsilon_{F(V=0)}-qV_{\text{int}}))}{k_B T}} e^{\left(\frac{-zq\Delta\phi}{k_B T}\right)} \quad (4.15)$$

Cette loi fait intervenir un terme chimique (énergie de formation de lacunes) et un terme électrostatique (charges d'espaces). On retrouve ainsi une loi de la même forme que celle obtenue par A. Rose lors d'une étude analytique sur les courants limités par les charges d'espace [134]. L'évolution de $\Delta\phi$ ($\Delta\phi = \phi(x=0) - \phi_\infty$) en fonction du potentiel appliqué est donnée par la relation suivante [127]:

$$q\Delta\phi = \phi_0 - q\varepsilon_C - qV_{\text{int}} \quad (4.16)$$

où ε_C est le niveau de la bande de conduction dans la zone neutre (loin de l'interface). Il est difficile de connaître l'évolution des paramètres constituant la barrière de Schottky dans le cadre de l'oxydation. En effet, il ne s'agit pas seulement d'un contact électrique entre deux composants inertes puisque l'oxyde croît avec le temps. Pour les simulations, nous allons faire une approximation sur la variation de la charge d'espace en fonction du potentiel appliqué.

2.2.2 Exemples de courbe de polarisation extraite du modèle d'oxydation

Ne connaissant pas la variation de la charge d'espace avec le potentiel, on va supposer celle-ci est constante, à savoir que $d\phi/dV_{int} = cste$. Cette approximation, valable pour de faible variation du potentiel [134], ne permet pas de retrouver des courbes de polarisation expérimentale dans le cadre de cette étude mais permet de mettre en évidence le rôle de la charge d'espace sur ces courbes. Afin d'apprécier ces effets, nous considérons la relation linéaire suivante :

$$\Delta\phi = v.V_{int} \quad (4.17)$$

avec v (en V^{-1}) un paramètre constant, le potentiel étant pris par rapport au milieu de la bande interdite de la zircone (cf. paragraphe 2.1.2). Cette écriture suppose également qu'il n'y a pas de charge d'espace lorsque le potentiel appliqué est nul.

Les résultats de l'étude sur l'effet du paramètre v sur les densités de courant sont représentés sur la Figure 4.8. Les valeurs maximales des courants représentés sont celles obtenues lorsque l'écart à la stœchiométrie atteint 0.04. Les valeurs des autres paramètres du modèle d'oxydation sont données par le Tableau 3.2, à l'exception du coefficient de diffusion des électrons qui est pris comme étant 10 fois supérieur à celui des lacunes (on a montré que dans ce cas de figure on retrouve des valeurs de coefficient de transport ionique mesurées expérimentalement, cf. Chapitre 3).

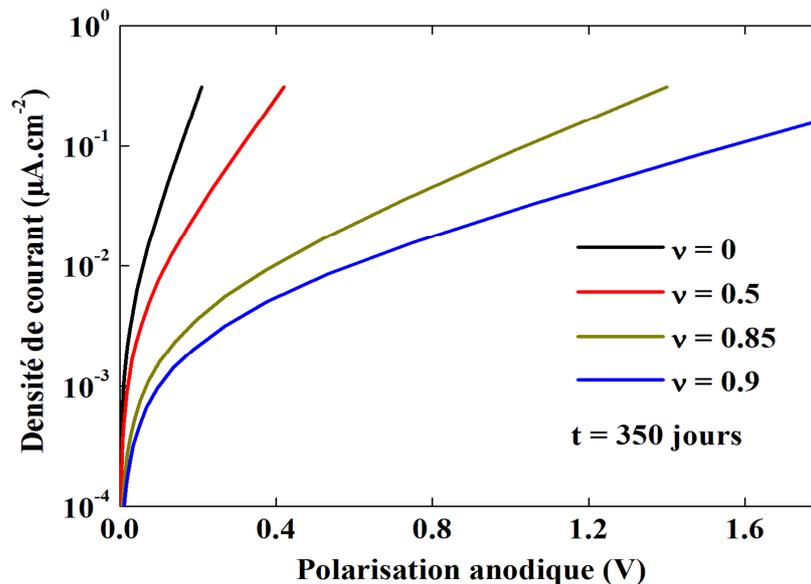


Figure 4.8 : Effet des charges d'espaces sur les courbes de polarisation. Le potentiel est pris par rapport au milieu de la bande interdite.

L'analyse de ce graphique montre deux éléments intéressants. D'abord, la charge d'espace a une influence sur la pente des courbes de polarisation. Ensuite, des potentiels de charge d'espace plus importants provoquent des densités de courants plus faibles.

Notons que ces courbes sont quasi-stationnaires. Les charges d'espace ont normalement une période transitoire avant de trouver un état stationnaire. Cette modélisation ne tient pas compte de cet aspect transitoire (cette hypothèse est valable dans le sens où la cinétique d'oxydation est calculée pour 350 jours alors que la charge d'espace met quelques heures pour atteindre l'état stationnaire [135]). Rappelons à ce titre qu'une courbe de polarisation expérimentale dépend de la vitesse de balayage en potentiel. Pour autant, l'épaisseur d'oxyde croissant avec le temps, les courants diminuent avec le temps. La variation du courant en fonction du temps est représentée sur la Figure 4.9.

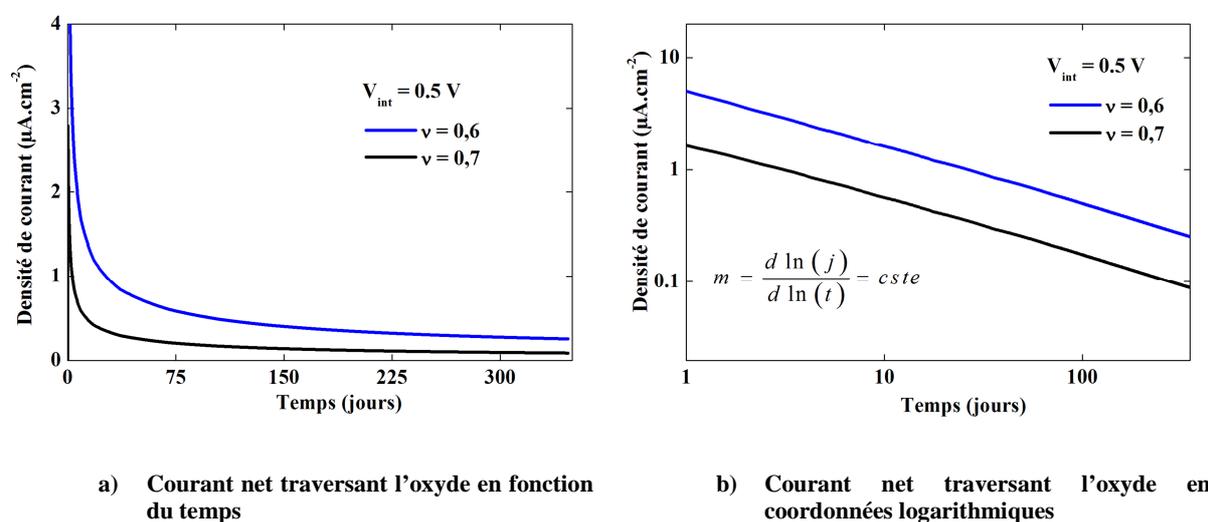


Figure 4.9 : Le courant traversant l'oxyde décroît avec le temps. En graphique logarithmique on retrouve le comportement propre à la réaction d'un film en polarisation potentiostatique.

Dans les premiers temps de l'oxydation, l'ordre de grandeur de la densité de courant est de quelques $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, puis diminue jusqu'au dixième de $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ au bout de quelques jours. La représentation du courant en coordonnées logarithmiques est intéressante car elle permet de retrouver un comportement expérimental. Le courant varie linéairement en fonction du temps dans un graphique logarithmique dans le cas d'un film en polarisation potentiostatique [136].

Enfin, la Figure 4.10 représente l'évolution de l'épaisseur d'oxyde pour plusieurs valeurs du paramètre ν . Nous avons vu précédemment que la diminution du niveau de Fermi, autrement dit la polarisation anodique, augmente la cinétique d'oxydation. Ici nous nous intéressons à l'effet de la charge d'espace sur la cinétique.

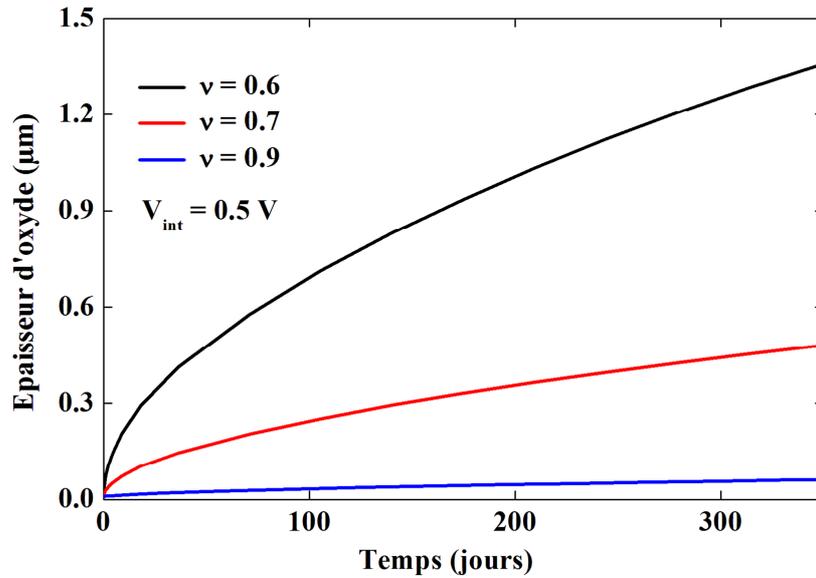
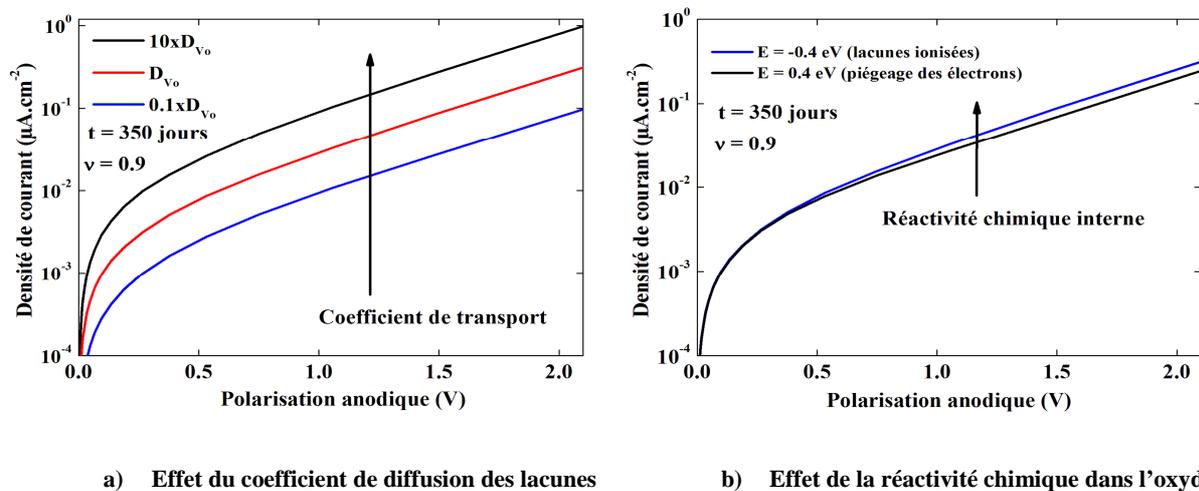


Figure 4.10 : Epaisseur d'oxyde en fonction du temps. Effet des charges d'espaces sur les cinétiques d'oxydation.

On retrouve le même résultat que celui obtenu pour les densités de courant, à savoir que la charge d'espace inhibe à l'oxydation du zirconium. La barrière de Shottky intervenant dans la définition de charge d'espace, celle-ci apparaît comme un paramètre important pour les cinétiques d'oxydation.

2.2.3 Distinction des effets de volumes et des effets d'interface

La Figure 4.11-a représente l'effet du coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène sur les courbes extraites du modèle d'oxydation. Il apparaît que la hauteur de la courbe dépend des coefficients de transport. Sur la Figure 4.11-b est représenté l'effet du piégeage des électrons sur la courbe de polarisation. La réactivité chimique agit également sur la hauteur de la courbe de polarisation.



a) Effet du coefficient de diffusion des lacunes

b) Effet de la réactivité chimique dans l'oxyde

Figure 4.11 : Courbes de polarisation. Le transport des lacunes et la réactivité chimique interne agissent sur la hauteur de la courbe I-V

Concernant la réactivité chimique, nous retrouvons l'influence du piégeage obtenue pour les cinétiques d'oxydation, à savoir que son effet est modéré (le piégeage des électrons provoque une baisse de la cinétique de 18 %).

Ces études paramétriques montrent que les effets de volume dans l'oxyde agissent sur la hauteur de la courbe de polarisation, contrairement aux charges d'espaces qui influencent la pente de cette courbe. On distingue ainsi les effets de volume des effets d'interface pour la courbe de polarisation.

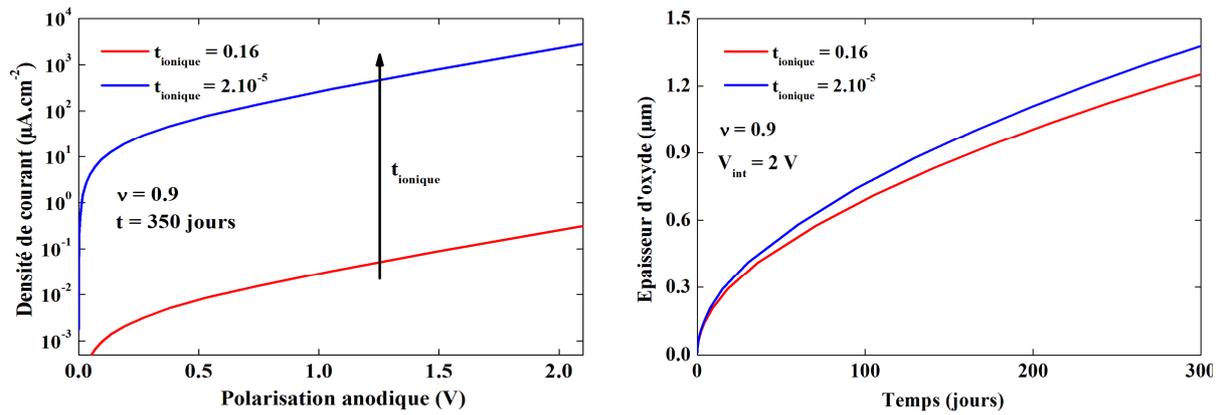
2.2.4 Effet du nombre de transport ionique

Le nombre de transport ionique intervient explicitement dans la définition du courant net traversant l'oxyde (cf. Équation (4.11)), son expression dépend des coefficients de diffusion des défauts. Pour étudier l'effet de ce paramètre, on reprend les mêmes valeurs pour le coefficient de diffusion des électrons que celles utilisées dans le Chapitre 3, à savoir :

- $D_{e'} = 10^5 D_{V_O}$; $t_{ionique} \approx 2 \cdot 10^{-5}$
- $D_{e'} = 10 D_{V_O}$; $t_{ionique} \approx 0.16$

Sur la Figure 4.12-a sont représentées les courbes de polarisation obtenues pour ces deux valeurs et sur la Figure 4.12-b sont rappelés les résultats obtenus pour les cinétiques d'oxydation. L'effet n'est pas le même pour les densités de courant que pour les épaisseurs d'oxyde. Un nombre de transport ionique très faible (équivalent à un nombre de transport électronique très proche de 1) implique une densité de courant plus élevée que le cas où ce nombre est proche de 1. Pour autant, l'écart sur les cinétiques d'oxydation reste relativement faible. Autrement dit, lorsque $t_{electronique} \approx 1$, il faut des différences de courant plus grandes pour mesurer les mêmes épaisseurs d'oxyde que dans le cas où $t_{ionique} \approx 0.16$. Un oxyde plus conducteur nécessitera un courant plus élevé pour avoir la même cinétique d'oxydation qu'un oxyde moins conducteur [137].

Selon la valeur du nombre de transport, la part du courant provoquant l'oxydation n'est pas la même. Pour ce calcul, deux cas extrêmes ont été pris, mais l'étude de N. Ramasubramanian sur la corrosion des alliages de zirconium montre que le pourcentage de courant servant à oxyder peut varier de quelques pourcents selon la nuance de l'alliage ou les dépôts de surface [138]. Cette variation peut alors provenir de la valeur du nombre de transport ionique, sachant tout de même que ce modèle ne considère pas qu'une partie du courant provoque des réactions de surface.



a) Effet du nombre de transport ionique sur la courbe de polarisation

b) Effet du nombre de transport ionique sur la cinétique d'oxydation

Figure 4.12 : Les coefficients de diffusion des lacunes et la réactivité chimique interne agissent sur la hauteur de la courbe de polarisation.

Notons que le nombre de transport ionique est un paramètre de volume pour l'oxyde. Comme le montrent les courbes de polarisation de la Figure 4.12-a, il agit bien sur la hauteur de la courbe.

2.3 Effet des états de surface sur la barrière de potentiel

2.3.1 Modélisation de l'interface Métal/Oxyde

Nous avons vu au paragraphe précédent le rôle de la charge d'espace sur les cinétiques d'oxydation. Afin de souligner le rôle des paramètres électroniques du métal et de l'oxyde sur le potentiel électrique à l'interface, une modélisation quasi analytique de la frontière développée par C. Noguera est utilisée [139,140].

Le métal est représenté par un jellium dont les fonctions d'ondes sont des ondes planes. Toutes les propriétés du métal s'expriment en fonction de la densité d'électrons et d'une énergie de référence. L'oxyde est caractérisé par la hauteur de la bande interdite et la probabilité de saut des électrons entre atomes voisins. L'équation de Poisson donne le potentiel $V(x)$ créé par la distribution moyenne de charge $\rho(x)$:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{-\rho(x)}{\epsilon} \quad (4.18)$$

La résolution se fait dans le cadre des approximations de Thomas-Fermi, à savoir : on néglige les interactions entre les électrons, et ne sont prises en considération que de faibles variations du potentiel autour du point de charge nulle. Dans le cadre de ces approximations, les densités de charges dans le métal et dans l'oxyde s'écrivent selon les relations suivantes :

$$\begin{cases} \rho_m(x) = -qn_M(E_f)(-qV(x)) \\ \rho_{ox}(x) = -qn_0 \exp\left(\frac{-x}{l_p}\right)(E_f - E_{CN} + qV(x)) \end{cases} \quad (4.19)$$

où n_M représente la densité des états du zirconium et n_0 la densité des états de surface. Le paramètre l_p représente la longueur d'atténuation des effets des états de surface. Les termes énergétiques ε_F et E_{CN} représentent respectivement le niveau de Fermi et le niveau du point de charge nulle. Dans le cadre de cette modélisation, E_{CN} est supposé se situer au milieu de la bande interdite de la zircone. La résolution de l'équation de Poisson avec ces densités de charges donne la répartition suivante pour le potentiel au niveau de l'interface (x négatif du côté du métal et x positif du côté de l'oxyde) :

$$V(x) = (E_{CN} - \varepsilon_F) \left(1 - \frac{I_0\left(\frac{2l_p}{l_I} \exp\left(\frac{-x}{2l_p}\right)\right)}{I_0\left(\frac{2l_p}{l_I}\right) + \frac{l_M \varepsilon_I}{l_I} I_1\left(\frac{2l_p}{l_I}\right)} \right) \quad (4.20)$$

Où I_0 et I_1 sont les fonctions de Bessel modifiées. Par définition, E_{CN} est le niveau énergétique pour lequel l'oxyde est électriquement neutre. L'étude de Goossens et Macdonald permet d'obtenir le niveau de Fermi du zirconium et le point de charge nulle dans la zircone ($\varepsilon_F = -4 \text{ eV}$, $E_{CN} = -5.9 \text{ eV}$) [123].

Cette relation fait apparaître trois longueurs caractéristiques : la longueur l_p , déjà décrite plus haut et les longueurs d'atténuation du potentiel dans le métal et dans l'oxyde, respectivement l_M et l_I . Le Tableau 4.1 donne les expressions de ces longueurs.

Tableau 4.1 : Expressions des longueurs caractéristiques du modèle de l'interface jellium/oxyde

Métal (jellium)	Oxyde (isolant)	Interface
$l_M = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{q^2 n_M(E_F)}}$	$l_I = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_I}{q^2 n_0}}$	$l_p = f\left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_v}{\beta}\right)$

Afin d'obtenir la longueur caractéristique du métal, on utilise la densité des états pour le zirconium sous la phase allotropique hexagonale compacte, calculée par ab initio avec le logiciel VASP (cf. Figure 4.13-a). La méthode utilisée est la DFT, en utilisant le potentiel PAW (Projector Augmented Wave) [141,142]. Sur la Figure 4.13 sont représentées la densité des états et la longueur caractéristique l_M déduite.

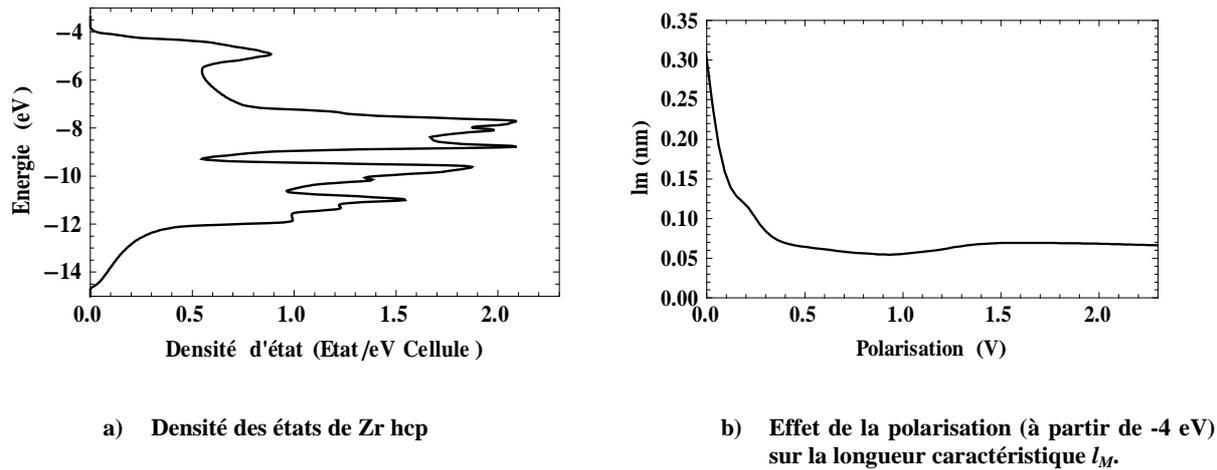


Figure 4.13 : La longueur caractéristique du métal est obtenue à partir de la densité des états de Zr.

L'ordre de grandeur que l'on obtient pour le paramètre l_M correspond à celui attendu pour les métaux [126]. La longueur l_I est fonction de la densité des états de surface n_0 . On prend pour le facteur ϵ_I la permittivité relative de la zircone, c'est-à-dire $\epsilon_I = 20$. La longueur l_p dépend du facteur d'ionicté de l'oxyde, fonction de la largeur de la bande interdite et de la probabilité de saut des électrons, noté β , d'un atome à un autre. Ce dernier facteur peut dépendre de la température ou de l'irradiation. L'expression du potentiel électrique (Équation (4.20)) révèle l'importance du rapport l_p/l_I . Le cas où il est faible correspond au cas des oxydes très ioniques.

2.3.2 Effets des facteurs clés de l'interface

Par des études paramétriques, nous nous intéressons dans un premier temps à l'effet de la longueur caractéristique du métal l_M et dans un deuxième temps à celui du rapport de la longueur d'atténuation des effets des états de surface sur la longueur caractéristique de l'oxyde l_p/l_I .

La Figure 4.14 représente le potentiel électrique à l'interface entre le métal et l'oxyde pour plusieurs valeurs de l_M (l'interface est à $x = 0$ et les abscisses positives correspondent à l'oxyde). Dans ce cas de figure, le rapport l_p/l_I est élevé, le potentiel à l'infini est égal à $qV(\infty) = E_{CN} - \epsilon_F$. La longueur caractéristique du métal diminue avec la polarisation anodique, provoquant l'augmentation du potentiel à l'interface.

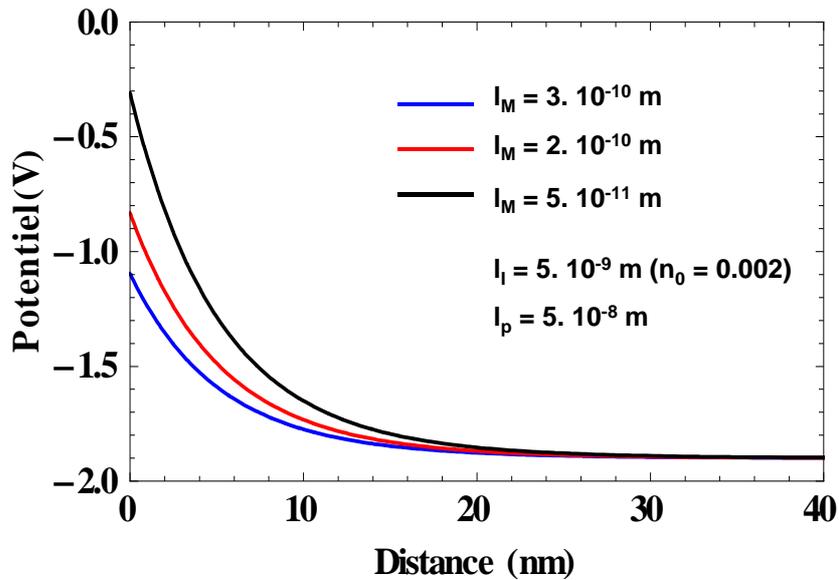


Figure 4.14 : Effet du paramètre l_M sur le potentiel. Diminuer la valeur de ce paramètre correspond à une polarisation anodique. La polarisation anodique augmente bien le potentiel de charge d'espace.

La Figure 4.15 représente le potentiel électrique à l'interface pour plusieurs valeurs du rapport l_p/l_I . Ce dernier a une influence à la fois sur la courbe des bandes et sur le potentiel à l'infini. Dans le cas limite ionique, $qV(\infty) = 0$ et les bandes sont plates. Dans le cas inverse, $qV(\infty) = E_{CN} - \varepsilon_F$ et les bandes sont courbées.

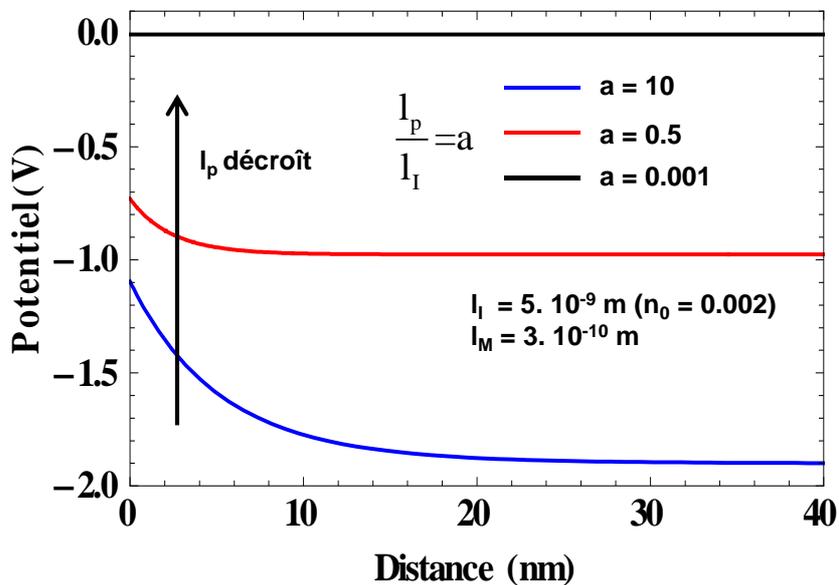


Figure 4.15 : Effet du paramètre l_p sur le potentiel. Lorsque la longueur d'atténuation des effets des états de surface diminue, le potentiel créé par les charges d'espace diminue.

Lorsque que la longueur l_p diminue, le rapport l_p/l_I diminue, et il n'y a pas de courbure de bande. Le paramètre l_p représente la distance d'atténuation des états de surface, lorsque cette valeur est très faible, les états de surface ne provoquent pas de courbure de bande. Par ailleurs, ce rapport augmente lorsque la densité des états de surface augmente (la longueur l_I

diminue lorsque n_0 augmente). L'augmentation de la densité des états de surface favorise ainsi la courbure des bandes. Finalement, la charge d'espace à l'interface interne est sensible à la fois à la densité des états de surface et à la longueur d'atténuation de leurs effets.

2.3.3 Barrière de Schottky

La barrière de Schottky décrite par l'Équation (4.12) n'est valable qu'en l'absence d'états de surface. La barrière de Schottky généralisée s'écrit sous la forme [139]:

$$\phi_B = \frac{\phi_B^{Sch}}{w} + \phi_B^{Bar} \left(1 - \frac{1}{w} \right) \quad (4.21)$$

On retrouve les deux cas limites précédemment décrits. La limite ionique notée ϕ_B^{Sch} est donnée par la relation (4.12). Dans ce cas la barrière dépend du travail d'extraction des électrons du métal et l'affinité électronique de l'oxyde. La limite covalente, étudiée par Bardeen, prend en compte les états de surface [143]. Dans ce cas on a $\phi_B^{Bar} = \varepsilon_C - E_{CN}$. Où E_{CN} est le point de charge nulle et ε_C le niveau de la bande de conduction. Dans la limite de Bardeen, ϕ_B ne dépend que des caractéristiques de l'oxyde car le niveau de Fermi est ancré au point de charge nulle. Le paramètre w , qui pondère ces deux limites, est donné par la relation suivante [140]:

$$w = I_0 \left(\frac{2I_p}{I_i} \right) + \frac{I_M}{I_i} \varepsilon_i I_1 \left(\frac{2I_p}{I_i} \right) \quad (4.22)$$

On représente sur Figure 4.16 l'influence du rapport I_p/I_i sur la barrière de Schottky. Suivant les valeurs de ce rapport, on se déplace sur toute la gamme d'iono-covalence de l'oxyde.

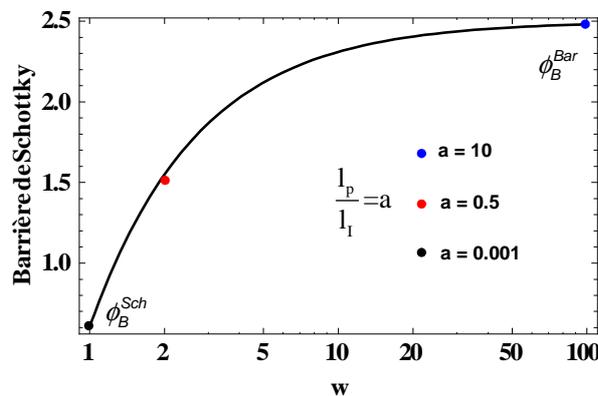


Figure 4.16 : Barrière de Schottky en fonction des paramètres du modèle d'interface jellium/oxyde. Dans la limite de Schottky la barrière dépend du métal. Dans la limite de Bardeen, la barrière dépend de l'oxyde.

En fonction de la présence des états de surface, la barrière va se déplacer entre les limites ioniques et covalentes. Plus la densité des états de surface est importante, plus la barrière sera

indépendante du niveau de Fermi du métal (on se déplace vers la limite de Bardeen en augmentant la densité des états de surface). Le potentiel créé par les charges d'espace sera alors plus grand. Or, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les charges d'espace inhibent l'oxydation.

3 Prise en compte des effets de la polarisation anodique à l'interface externe

3.1 Ancrage du niveau de Fermi

Au cours de la partie précédente nous avons vu que la charge d'espace à l'interface interne influence la pente de la courbe de polarisation, alors que les éléments de volume de l'oxyde agissent sur la hauteur de la courbe. Pour analyser les effets de l'interface externe, nous allons exploiter l'étude de B. Baroux sur l'ancrage du niveau de Fermi au niveau des états de surface à l'interface externe [144]. Ce modèle est appliquée à notre problème afin d'étudier l'effet de la répartition du potentiel dans l'électrolyte dû aux états de surface. Dans cette partie, il n'est pas tenu compte des analyses réalisées pour l'interface interne, l'étude se focalise sur la surface externe.

La Figure 4.17 représente la répartition du potentiel dans le volume de l'oxyde. Le potentiel d'électrode se répartit entre le film et la double couche (DC) : $V_E = V_f + V_{DC}$.

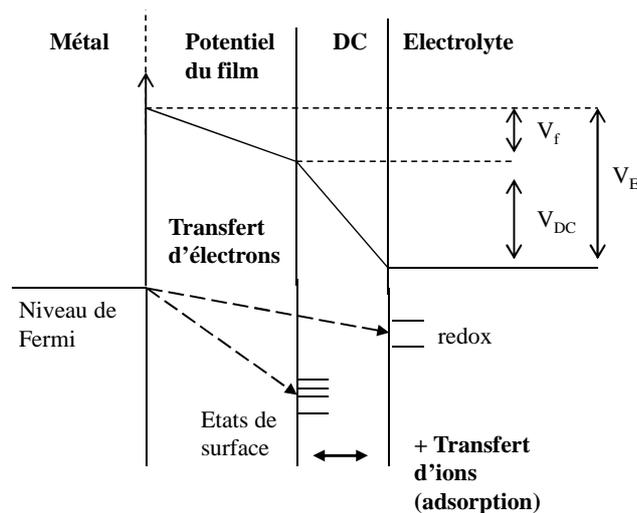


Figure 4.17 : Répartition du potentiel dans le film, d'après [144].

Le paramètre γ est défini comme étant le coefficient de partage entre la chute de potentiel dans le film et le potentiel d'électrode :

$$\gamma = \frac{dV_f}{dV_E} \quad (4.23)$$

Lorsque γ est égal à 1, la polarisation ne s'applique qu'au film et pas dans la double couche. Inversement, lorsque γ est égal 0, le niveau de Fermi s'ancree sur les états de surface, la polarisation s'effectue intégralement dans la double couche et non dans le film. Ce paramètre dépend des différentes capacités suivant la relation :

$$\frac{1-\gamma}{\gamma} = \frac{C_f + C_{SS}}{C_{ad} + C_{DC}} \quad (4.24)$$

où C_f est la capacité du film, C_{SS} la capacité des états de surface, C_{ad} la capacité de l'adsorption et C_{DL} la capacité de la double couche. C_{ad} et C_{DC} sont de l'ordre de $10 \mu\text{F.cm}^{-2}$. La capacité du film est de l'ordre de $1\mu\text{F.cm}^{-2}$ pour un film de zircone de 10 nm et de $0.1 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour un film de 100 nm. La valeur de γ est conditionnée par l'ordre de grandeur de la capacité des états de surface par rapport à C_f . Lorsque C_{SS} est proche de zéro, $\gamma = 1$, il n'y a pas d'ancrage du niveau de Fermi. Quand C_{SS} est très grand devant C_f , $\gamma=0$, il y a alors ancrage du niveau de Fermi. On évalue donc la valeur de cette capacité en fonction de la densité surfacique des états de surface.

Les états de surface sont concentrés sur une énergie E_{ss} discrète et N_{ss} désigne leur densité surfacique d'états de surface et non la densité énergétique. La densité d'états occupés à l'énergie E , notée n_{ss} , est donnée par la relation de Fermi :

$$\frac{n_{ss}(E)}{N_{ss}} = \frac{1}{1 + \exp(-u)} \quad \text{avec } u = \frac{E - E_{ss}}{kT} \quad (4.25)$$

Lorsque la différence de potentiel à travers le film augmente de dV_f l'énergie électronique à l'interface externe varie de $q dV_f$ et la charge due aux états de surface de :

$$d\sigma_{ss} = q dn_{ss} = \frac{q^2 N_{ss}}{kT} \frac{\exp(-u)}{(1 + \exp(-u))^2} dV_f = C_{ss} dV_f \quad (4.26)$$

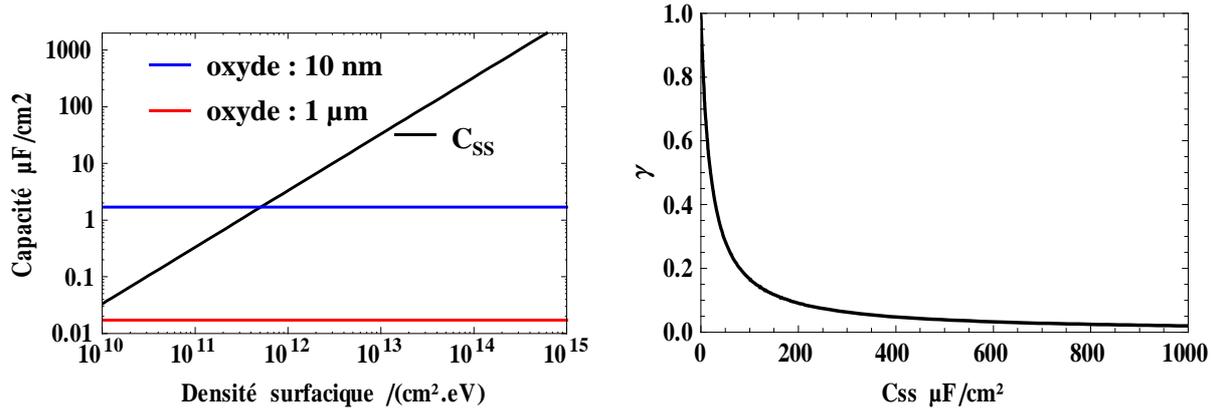
D'où

$$C_{ss} = \frac{q^2 N_{ss}}{kT} \frac{\exp(-u)}{(1 + \exp(-u))^2} \quad (4.27)$$

C_{SS} varie de 0 pour $u=-\infty$ à 0 pour $u=+\infty$ en passant par le maximum :

$$C_{ss} = \frac{q^2 N_{ss}}{kT} \quad \text{pour } u=0 \quad (E = E_{ss}) \quad (4.28)$$

On représente sur la Figure 4.18-a la variation de la capacité des états de surface en fonction de leurs densités, et sur la Figure 4.18-b la variation de γ en fonction de la capacité des états de surface lorsque $C_f = 0.17 \mu\text{F.cm}^{-2}$.


 a) Comparaison de C_{ss} et C_f

 b) Valeur du paramètre γ en fonction de la capacité des états de surface.

Figure 4.18 : La longueur caractéristique du métal est obtenue à partir de la densité des états de Zr.

Avec $N_{ss} = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et pour une température de 560 K on trouve : $C_{ss} = 330 \mu\text{F} / \text{cm}^2$ qui est grand devant la capacité du film. Nous allons étudier l'effet de ce paramètre sur les courbes de polarisation.

3.2 Effet de l'ancrage du niveau de Fermi sur les états de surface à l'interface externe

Comme il a été vu au paragraphe précédent, une partie du potentiel appliqué peut ne pas s'appliquer au film mais au niveau de la double couche lorsqu'il y a des états de surface au niveau de l'interface externe. Afin d'apprécier l'influence des états de surface sur les courbes de polarisation, le potentiel à l'interface interne est écrit en fonction du potentiel d'électrode avec le coefficient de partage γ :

$$V_{\text{int}} = \gamma V + \text{cste} \quad (4.29)$$

Le potentiel appliqué à l'interface interne pour le modèle d'oxydation est alors ce qui reste après partage avec la surface. La condition aux limites à l'interface interne s'écrit sous la forme :

$$\delta_{\text{int}} = \frac{V_m}{N_a} N_{\text{sites}} e^{\frac{-\left(E(\varepsilon_F=0)+2\left(\varepsilon_{F(V=0)}-q\gamma V\right)\right)}{k_B T}} \quad (4.30)$$

Sur la Figure 4.19 on représente les courbes de polarisation extraites du modèle d'oxydation en faisant une étude paramétrique sur la valeur de γ .

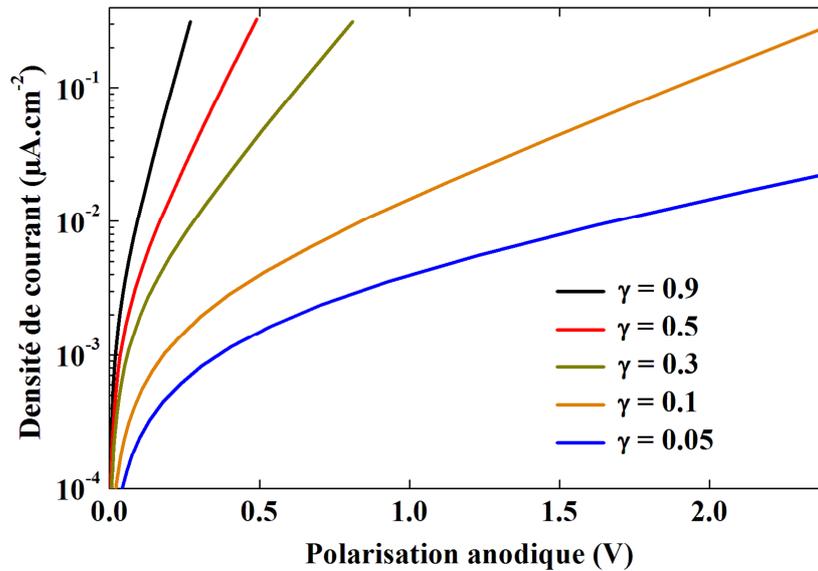


Figure 4.19 : Effet des états de surface sur les courbes de polarisation.

L'ancrage du niveau de Fermi sur les états de surface à l'interface externe influence la pente des courbes de polarisation. L'ordre de grandeur de la densité des états de surface pour obtenir les effets représentés sur ce graphique varie entre $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ et $10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$. Notons que comme il n'a pas été tenu compte de la charge d'espace à l'interface interne, ce graphique est semblable à celui obtenu Figure 4.8. L'effet mathématique de ces deux phénomènes isolés est le même, mais l'origine physique est différente.

4 Effet de l'hydrogène sur l'énergie de formation des lacunes

Après avoir étudié différents aspects relatifs à la polarisation de la gaine, on s'intéresse aux effets de l'hydrogène sur la formation des lacunes d'oxygène au niveau de l'interface interne. Les gaines sont en environnement aqueux dans la cuve des réacteurs, et l'hydrogène provenant de la dissociation participe à leurs oxydations. L'étude bibliographique réalisée au Chapitre 1 a montré que le rôle de l'hydrogène est toujours en discussion. La présence d'hydrure à l'interface interne est cependant attestée. Leur origine proviendrait des premiers temps de la corrosion pour lesquels l'épaisseur de l'oxyde est de l'ordre de grandeur de la taille des précipités, ceux-ci agiraient alors comme circuit de diffusion pour l'hydrogène.

On se propose ici d'apporter quelques éclaircissements en ce qui concerne ces effets sur la stabilité des défauts dans la zircone. Pour cela, nous allons effectuer une analyse thermodynamique de résultat obtenue par des calculs ab initio. Les effets de l'hydrogène sur la stabilité des défauts dans l'oxyde ont déjà été étudiés par ab initio pour d'autres oxydes tels que HfO_2 [145,146,147]. Des propriétés de l'hydrogène dans la zircone ont également été étudiées par cette méthode de calcul [148,149,150].

La présente analyse est fondée sur des énergies de super-cellules calculées par ab initio (réalisés par l'équipe corrosion de SIMAP, ces résultats sont en cours de publication [151]). Nous nous intéressons à trois facteurs :

- Effet de l'hydrogène sur la stabilité des lacunes.
- Stabilité relative des oxygènes interstitiels et des lacunes.
- Différence entre l'atmosphère sèche et l'atmosphère aqueuse.

4.1 Méthode de calcul

4.1.1 Formule générale donnant l'énergie de formation

L'équation donnant l'énergie de formation des défauts est identique à l'Équation (4.1), à ceci près que l'on considère en plus le potentiel chimique de l'hydrogène. La relation est donc de la forme :

$$E_{For}[\alpha^z] = E[\alpha^z] - E[bulk] \pm \mu_O - n_H \mu_H + z(E_V + \varepsilon_F) \quad (4.31)$$

L'énergie de la cellule parfaite et celle avec le défaut (respectivement $E[bulk]$ et $E[\alpha^z]$), de même que le niveau maximum de la bande de valence E_V , sont calculés par ab initio (avec le logiciel VASP) pour des super-cellules de ZrO_2 de 96 atomes. La méthode utilisée est la DFT, en utilisant le potentiel PAW (Projector Augmented Wave) [141,142]. Le paramètre z représente la charge du défaut. Le signe du potentiel chimique de l'oxygène est positif pour une lacune d'oxygène et négatif pour un oxygène interstitiel. Le paramètre n_H dépend du nombre d'hydrogène considéré. Le niveau de Fermi, ε_F , est donné par rapport au niveau de la bande de valence qui est pris égal à 0. Afin de dégager l'énergie de formation du défaut avec l'hydrogène, on applique le processus de calcul représenté sur la Figure 4.20.

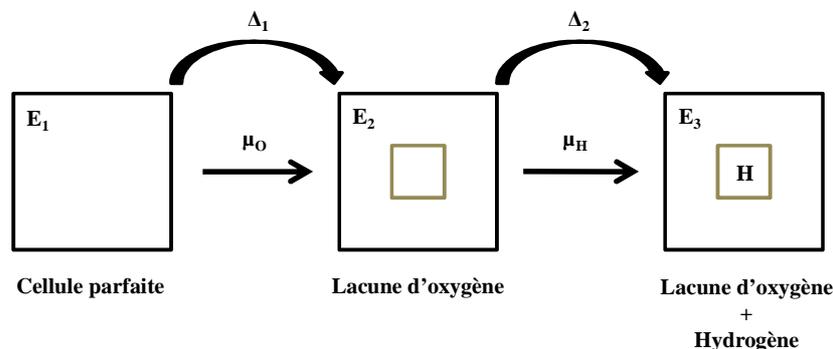


Figure 4.20 : Procédés de calculs de l'énergie de formation d'un défaut avec l'hydrogène.

Sur ce schéma, E_1 représente l'énergie de la super-cellule parfaite, E_2 l'énergie de la super-cellule avec le défaut oxygène et E_3 l'énergie de la super-cellule avec le défaut oxygène et le défaut hydrogène. On a les relations suivantes :

$$\begin{cases} \Delta_1 = E_2 - E_1 \pm n_O \mu_O + z(E_{V_2} + \mathcal{E}_F) \\ \Delta_2 = E_3 - E_2 \pm n_H \mu_H + z'(E_{V_3} + \mathcal{E}_F) \end{cases} \quad (4.32)$$

L'énergie totale du défaut est donnée par la somme de Δ_1 et Δ_2 . Dans l'assemblage des défauts, on considérera toujours un hydrogène neutre avec un défaut (lacune d'oxygène ou oxygène interstitiel) chargé.

L'énergie de la super-cellule parfaite est de -912,17 eV et le paramètre E_V pour cette cellule est de 3.18 eV. Le Tableau 4.2 donne les valeurs de l'énergie des super-cellules contenant les défauts étudiés.

Tableau 4.2 : Valeur des énergies des super-cellules calculées par ab initio en eV.

Défauts	E_{cell}	E_V	Défauts	E_{cell}	E_V	Défauts	E_{cell}	E_V
V_O	-901.28	3.03	V_{OH}	-905.37	3.12	OH	-919.16	3.36
V_O^\bullet	-906.61	3.12	V_{OH}^\bullet	-911.44	3.18	OH^\bullet	-922.89	3.03
$V_O^{\bullet\bullet}$	-912.16	3.03	$V_{OH}^{\bullet\bullet}$	-914.01	3.15	OH^-	-916.37	3.24
O	-915.61	3.18	$V_{O,2H}$	-908.66	3.72	H	-913.78	3.30
O^-	-911.12	3.52	$V_{O,2H}^\bullet$	-912.73	3.09	H^\bullet	-919.90	3.12
O^{--}	-908.12	3.33	$V_{O,2H}^{\bullet\bullet}$	-918.53	3.03	H^-	-907.69	3.06

4.1.2 Potentiel chimique de l'oxygène et de l'hydrogène

Comme le montre l'Équation (4.31), l'énergie de formation des défauts est très sensible au potentiel chimique. Dans cette section est décrit comment sont définis les potentiels chimiques. Le Tableau 4.3 résume les formules utilisées et les valeurs obtenues.

Pour la définition des potentiels chimiques, on se conforme à la méthodologie développée par Zheng et Ceder [30]. Notamment, on définit un environnement réducteur et un environnement oxydant, c'est-à-dire un environnement pauvre en oxygène, l'interface interne, et un environnement plus riche en oxygène, l'interface externe.

La stabilité thermodynamique de la zircone implique que le potentiel chimique de l'oxygène dans la zircone est plus faible que dans son état fondamental (par exemple dans son état gazeux O_2). Le potentiel chimique de l'oxygène est donc borné :

$$\mu_O^0 + \frac{1}{2} \Delta_f ZrO_2 \leq \mu_O \leq \mu_O^0 \quad (4.33)$$

La borne inférieure, pauvre en oxygène correspond à l'interface interne entre l'oxyde et le métal. La borne supérieure, plus riche en oxygène, correspond à l'interface externe entre l'oxyde et le milieu extérieur. L'énergie de formation de la zircone, $\Delta_f ZrO_2$, est calculée par ab initio ($\Delta_f ZrO_2 = -11.40 \text{ eV}$).

Le potentiel standard de l'oxygène dépend de l'environnement, selon que l'on se retrouve en atmosphère sèche ou en milieu aqueux. Ces deux environnements sont étudiés dans le cadre de cette étude :

- 1) En atmosphère sèche, le potentiel chimique de l'oxygène est assimilé à la moitié de l'énergie de formation de la molécule O_2 . La valeur calculée pour l'énergie de formation de l'oxygène est $E_{T_{O_2}} = -8.85 \text{ eV}$.
- 2) Pour avoir le potentiel chimique de l'oxygène en milieu aqueux, la méthode utilisée est celle développée par Wang [152]. Le potentiel μ_H est calculé en utilisant l'équilibre thermodynamique de la dissociation de l'eau, à savoir $\mu_H + \mu_{OH} = \mu_{H_2O}$. Les valeurs de μ_{H_2O} et de μ_{OH} en solution sont calculées par ab initio, la charge de OH^- est négligée pour ce calcul. Les valeurs obtenues sont respectivement -14.22 eV et -7.16 eV . La valeur calculée pour le potentiel chimique de μ_{OH} en solution correspond à un milieu extrêmement basique. Une interpolation linéaire permet d'avoir la valeur de μ_{OH} pour un milieu neutre ($pH = 7$) [152], et par suite celle de μ_H en solution. Le potentiel chimique de l'oxygène en milieu aqueux est ensuite obtenu par l'équilibre thermodynamique suivant : $\mu_O = \mu_{H_2O} - 2\mu_H$.

En ce qui concerne le potentiel chimique de l'hydrogène à l'interface interne, on considère l'équilibre thermodynamique entre le métal et le gaz H_2 . Le potentiel μ_H correspond alors à la moitié de l'énergie de formation de H_2 . L'énergie de formation à 0 K de H_2 obtenue est égale à : $E_{T_{H_2}} = -6.77 \text{ eV}$. Sous air sec, on prend également cette valeur pour l'interface externe.

Le Tableau 4.3 résume les valeurs des potentiels utilisés pour les calculs.

Tableau 4.3 : Valeur des potentiels chimique en eV.

	Air sec		Milieu aqueux	
	Formule	Valeur (eV)	Formule	Valeur (eV)
$\mu_{O,ext}$	$\mu_O = \mu_O^0 = \frac{1}{2}E_T(gaz O_2)$	-4.42	$\mu_O = \mu_O^0 = \mu_{H_2O} - 2\mu_H$	-7.1
$\mu_{O,int}$	$\mu_O = \mu_O^0 + \frac{1}{2}\Delta ZrO_2$	-10.13	$\mu_O = \mu_O^0 + \frac{1}{2}\Delta ZrO_2$	-12.8
$\mu_{H,ext}$	$\mu_H = \mu_H^0 = \frac{1}{2}E_T(gaz H_2)$	-3.38	$\mu_H = \mu_H(pH 7)$	-3.56
$\mu_{H,int}$	$\mu_H = \mu_H^0 = \frac{1}{2}E_T(gaz H_2)$	-3.38	$\mu_H = \mu_H^0 = \frac{1}{2}E_T(gaz H_2)$	-3.38

4.1.3 Comparaison avec des résultats issus de la littérature

Les défauts de la zircone sans hydrogène ont déjà été calculés [30]. Avant d'analyser les effets de l'hydrogène, on s'assure que les résultats obtenus dans cette étude correspondent aux

valeurs déjà calculées. La Figure 4.21 représente les énergies de formation des lacunes obtenues par Zheng [30] et celle calculées dans le cadre de notre étude.

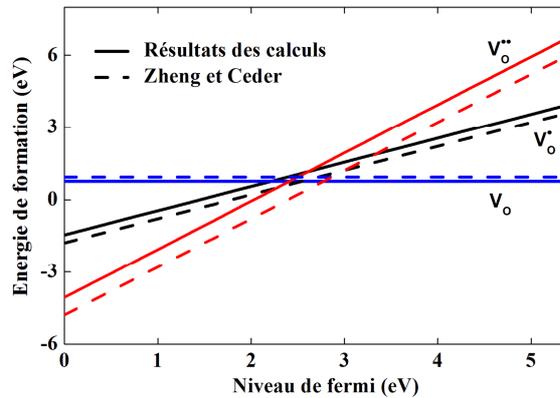


Figure 4.21 : Comparaison des résultats obtenus avec ceux existants dans la littérature [30]. Les valeurs représentées correspondent au milieu réducteur.

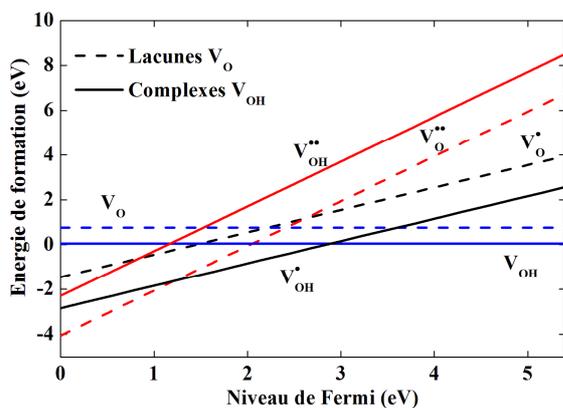
Les valeurs obtenues dans les deux études sont du même ordre de grandeur. On note juste un décalage vers la gauche du point d'intersection des énergies de formation des défauts. Ayant validé nos résultats, nous pouvons étudier les effets de l'hydrogène sur les différents défauts dans la zircone.

4.2 Énergies de formation des défauts

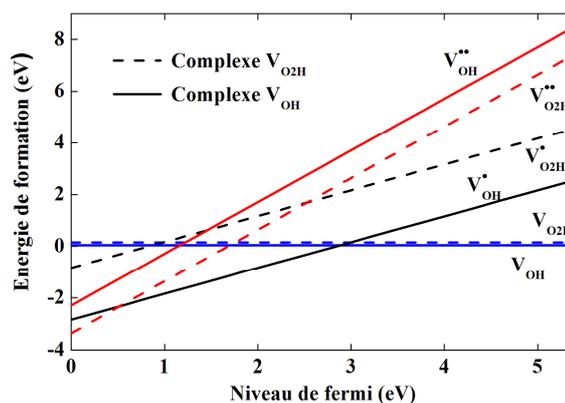
4.2.1 Atmosphère sèche

Dans un premier temps, l'étude se focalise sur le complexe lacune-hydrogène. Les graphiques de la Figure 4.22 montrent les résultats obtenus en milieu réducteur (interface interne). La Figure 4.22-a représente les résultats obtenus pour l'interface interne. On représente sur la Figure 4.22-b le cas où il y a deux hydrogènes dans la lacune. Rappelons que la pente des droites correspond à la charge des défauts.

La présence d'un hydrogène dans la lacune d'oxygène stabilise les lacunes neutres et chargées +1, alors les lacunes chargées +2 sont déstabilisées. Par contre, comme il est montré sur la Figure 4.22-b, l'effet de la présence de deux hydrogènes est différent. Cet effet est nul pour les lacunes neutres, il déstabilise les lacunes chargées +1 et stabilise les lacunes chargées +2.



a) Interface interne. Effet de l'hydrogène sur l'énergie de formation des lacunes d'oxygène



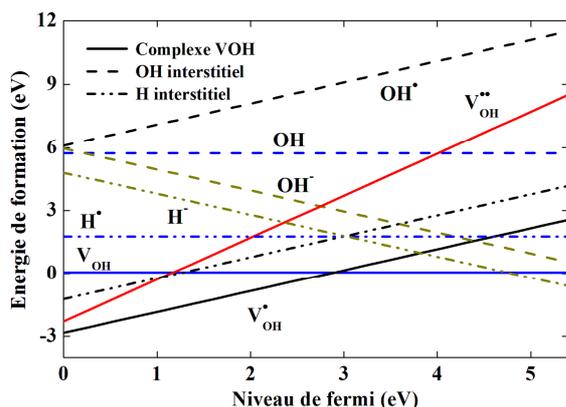
b) Interface interne. Essai pour deux atomes d'hydrogène dans la lacune

Figure 4.22 : Effets de l'hydrogène sur les lacunes d'oxygène au niveau de l'interface interne. L'hydrogène stabilise les lacunes d'oxygène.

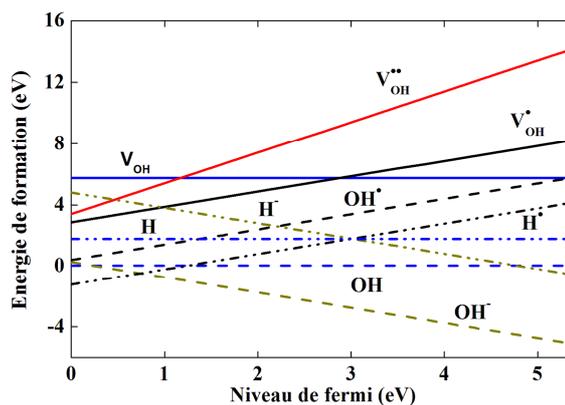
Au milieu de la bande interdite, le défaut le plus stable est le complexe V_{OH}^{\bullet} . L'hydrogène, en plus de stabiliser la lacune, a aussi modifié la valence du défaut. En présence d'hydrogène, il peut y avoir coexistence des lacunes V_O^{**} et des lacunes V_{OH}^{\bullet} . L'hydrogène implique une réactivité chimique supplémentaire :



Dans un deuxième temps, la stabilité des lacunes d'oxygène est comparée avec celle des oxygènes interstitiels. La Figure 4.23-a représente les résultats obtenus à l'interface interne et la Figure 4.23-b ceux obtenus à l'interface externe.



a) Les lacunes sont les plus stables à l'interface interne



b) Les interstitiels OH sont les plus stables à l'interface externe

Figure 4.23 : Comparaison des énergies de formation des lacunes et des interstitiels à l'interface interne (a) et à l'interface externe (b).

Au niveau de l'interface interne, les lacunes d'oxygène sont les défauts les plus stables. Inversement, au niveau de l'interface externe les interstitiels OH^- sont les défauts les plus stables. Quel que soit le potentiel d'oxygène (interface interne ou externe), l'hydrogène interstitiel n'est jamais stable par rapport aux autres défauts.

4.2.2 Milieu aqueux

La Figure 4.24 représente les énergies de formation des complexes oxygène-hydrogène en atmosphère sèche et en milieu aqueux. Ces défauts sont plus stables en milieu aqueux.

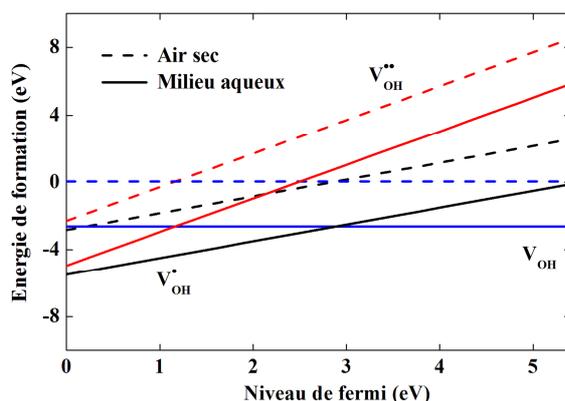


Figure 4.24 : Comparaison de la stabilité des lacunes en milieu aqueux et en atmosphère sèche. Un environnement aqueux a tendance à stabiliser les complexes lacune-hydrogène.

On s'intéresse ensuite à la hiérarchie des défauts en milieu aqueux. Les Figure 4.25-a et b représentent les énergies de formation des défauts à l'interface interne et à l'interface externe.

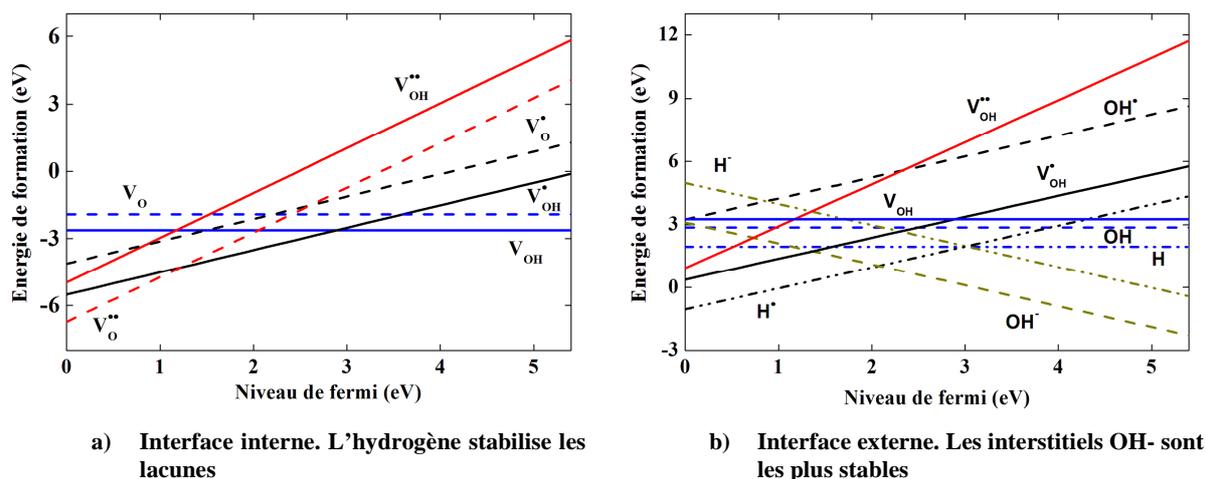


Figure 4.25 : Comparaison de l'énergie de formation des lacunes et des interstitiels en milieu aqueux.

La hiérarchie des défauts est la même en milieu aqueux et en atmosphère sèche. L'hydrogène stabilise le complexe V_{OH}^* à l'interface interne, et les interstitiels OH^- à l'interface externe.

4.3 Conséquence pour l'oxydation du zirconium

L'analyse des énergies de formation des défauts a montré que l'hydrogène a tendance à favoriser la création du complexe V_{OH}^{\bullet} . Sur la Figure 4.26 est représenté, pour l'interface interne, le défaut le plus stable en fonction du niveau de Fermi et de l'environnement, air sec ou milieu aqueux.

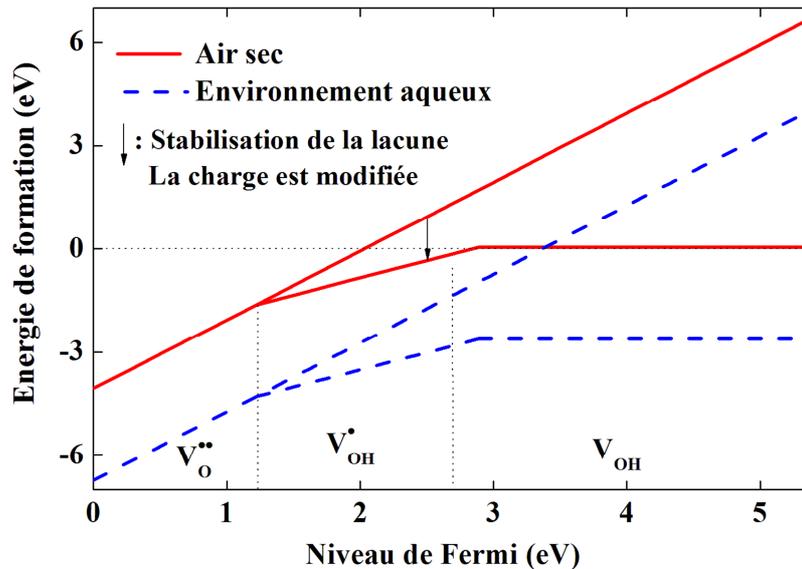


Figure 4.26 : Stabilité des défauts en environnement sec et en milieu aqueux. La stabilisation de la lacune d'oxygène par l'hydrogène s'accompagne d'un changement de la charge du défaut.

Plusieurs remarques peuvent être faites à l'observation de ce graphique :

- 1) Quel que soit l'environnement, le domaine de stabilité des défauts dépend du niveau de Fermi. Le complexe lacune-hydrogène étant le défaut le plus stable pour une large gamme de ϵ_F .
- 2) La stabilisation des lacunes s'accompagne d'un changement de charge, de +2 on passe de +1 ou 0 selon le niveau de Fermi.
- 3) Des énergies de formation négative signifient que le matériau n'est pas stable. Le niveau de Fermi se déplace alors jusqu'à ce que les énergies de formation deviennent positives [30]. En milieu aqueux, les énergies de formation ne sont jamais positives. On peut en déduire que le matériau n'est jamais stable, les lacunes se forment toujours spontanément.

L'effet de la présence d'hydrogène dans les lacunes sur les cinétiques d'oxydation peut être étudié sous air sec. La condition aux limites à l'interface interne est définie de la façon suivante :

$$\delta_{\text{int}} = \frac{V_m}{N_a} N_{\text{sites}} e^{-\frac{(nE_{\text{for}}[V_{OH}^{\bullet}] + (1-n)E_{\text{for}}[V_O^{\bullet\bullet}])}{k_B T}} \quad (4.35)$$

Le paramètre n représente la fraction des lacunes V_{OH}^{\bullet} par rapport aux lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$. Les énergies de formation considérées sont celles obtenues au milieu de la bande interdite, c'est-à-dire pour $\varepsilon_F = 2.7 \text{ eV}$ par rapport au niveau de la bande de valence. Ces valeurs sont de 1.33 eV pour les lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$ et -0.14 eV pour les lacunes V_{OH}^{\bullet} .

Pour ce calcul, on ne s'intéresse qu'aux effets de l'hydrogène sur l'écart à la stœchiométrie. On néglige d'autres facteurs comme la modification des coefficients de transport où le piégeage des électrons. La Figure 4.27 représente les cinétiques d'oxydation pour différentes fractions volumiques du complexe V_{OH}^{\bullet} .

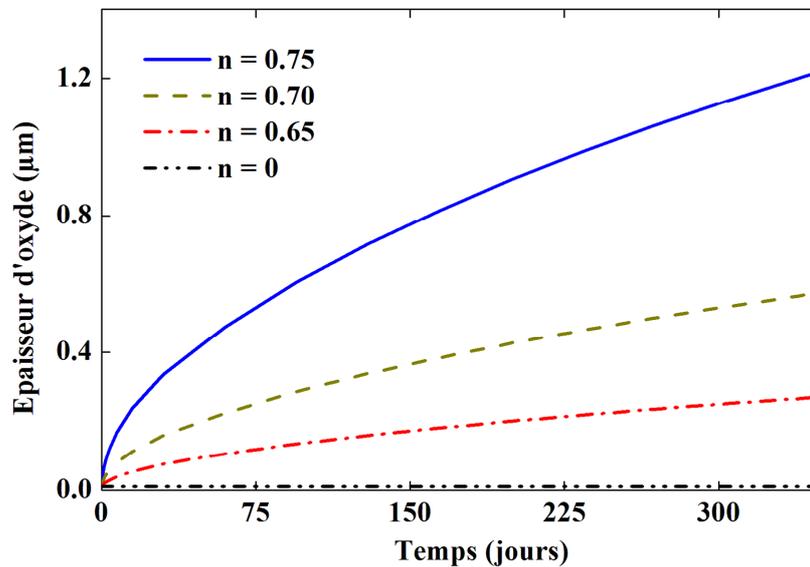


Figure 4.27 : Cinétiques d'oxydation pour plusieurs valeurs du paramètre n . Lorsque la fraction volumique de lacune d'oxygène ayant capturé un atome d'hydrogène augmente, la cinétique d'oxydation du zirconium augmente.

Comme attendu, lorsque la concentration en lacunes augmente à l'interface interne, l'oxyde croît plus rapidement. En conséquence, l'hydrogène a tendance à accélérer les cinétiques d'oxydation. Une cinétique en milieu aqueux, où les défauts sont créés spontanément correspondrait à l'écart à la stœchiométrie maximale, et donc une cinétique d'oxydation rapide par rapport au cas sous air sec.

5 Discussion

5.1 Bilan des simulations

Les éléments développés dans ce chapitre nous amènent à dégager deux axes de réflexion. Dans un premier temps est décrit celui concernant la polarisation, et dans un deuxième temps celui concernant les effets de l'hydrogène.

L'influence du niveau de Fermi sur les énergies de formation des défauts confirme qu'une polarisation anodique favorise l'oxydation. Par ailleurs, la barrière de Schottky à l'interface entre le métal et l'oxyde, où sont créées les lacunes d'oxygène, apparaît comme un facteur important pour l'oxydation. Plus les charges d'espace sont faibles, plus l'oxydation est favorisée.

L'approfondissement de l'étude de l'interface interne au moyen d'une modélisation de type jellium/oxyde, met en lumière le rôle des états de surface. Ceux-ci modifient la barrière énergétique, en leur présence la barrière est augmentée. Les états de surface à l'interface interne inhibent ainsi l'oxydation. Notons que les états de surface peuvent être révélés expérimentalement. Par exemple, en présence d'états de surface, le diagramme de Schottky est modifié dans les basses fréquences [127] : il y a un écart à la loi linéaire classique, représenté sur la Figure 4.28.

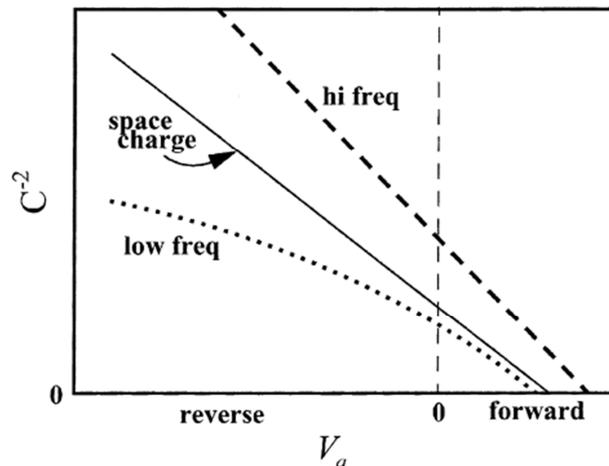


Figure 4.28 : A basse fréquence, les états de surface deviennent visibles et le diagramme de Schottky présente un écart à la loi linéaire, d'après [127].

Ensuite, l'étude de l'ancrage du niveau de Fermi sur les états de surface à l'interface externe montre que les pentes des courbes de polarisation peuvent être modifiées via le coefficient de partage du potentiel entre le film et la double couche. La valeur de ce coefficient est donnée par les capacités des états de surface.

D'une façon générale, nous avons distingué l'influence des différents composants du système métal/oxyde/solution sur les courbes de polarisation. Sur la Figure 4.29, on reprend le schéma de conclusion du Chapitre 2 en ajoutant les éléments apportés par ce chapitre.

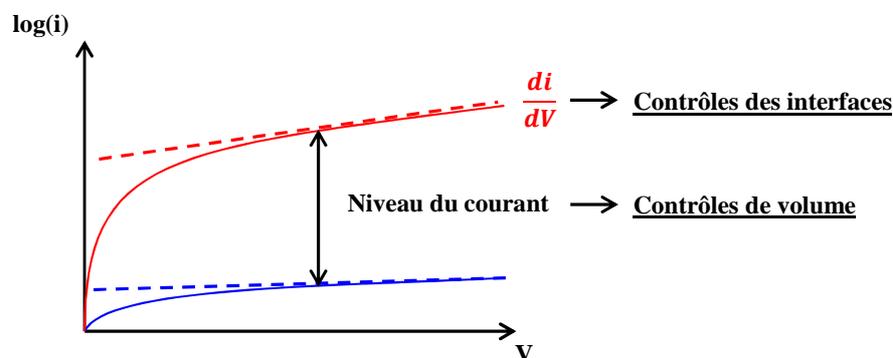


Figure 4.29 : Retour sur le Chapitre 2. La pente de la courbe de polarisation est influencée par les phénomènes intervenant aux interfaces alors que les facteurs de volume agissent sur le niveau global de la courbe.

Les paramètres de volume de l'oxyde, comme les coefficients de transport ou la réactivité chimique, agissent sur la hauteur des courbes de polarisation. Tandis que les paramètres de surface agissent sur la pente de ces courbes. Rappelons que N. Bererd a montré que l'irradiation par les neutrons augmente les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zirconie [2]. On peut en déduire que l'irradiation tend à augmenter les niveaux de courant.

L'examen de l'influence de l'hydrogène sur la stabilité des défauts montre que l'hydrogène stabilise les défauts dans la zirconie. Le défaut le plus stable au niveau de l'interface interne est le complexe lacune/hydrogène chargé une fois positivement. L'origine de cette stabilisation des lacunes par l'hydrogène a été expliquée par la création de plusieurs liaisons entre l'hydrogène et les atomes voisins [153]. Comme le gradient de concentration en lacunes à travers l'oxyde est augmenté, l'hydrogène favorise l'oxydation du zirconium. On montre également que les interstitiels OH^- sont les défauts les plus stables sur l'interface externe. L'environnement extérieur, à travers les potentiels chimiques de l'oxygène et de l'hydrogène est apparu comme un facteur essentiel pour la détermination des énergies de formation des défauts. Par exemple, l'augmentation du potentiel d'oxygène doit avoir tendance à diminuer la stabilité des lacunes et à augmenter la stabilité des défauts. A chaque changement de cette valeur, la hiérarchie des défauts doit être examinée. Les effets du pH peuvent également être étudiés sur la stabilité des défauts.

5.2 Limite des hypothèses utilisées

Le modèle de Schottky fonctionne pour une interface entre un métal et un semi-conducteur inerte. De plus, les courbes de courant obtenues sont déterminées sans tenir compte du caractère transitoire des charges d'espace. Globalement, les hypothèses que nous avons utilisées permettent de comprendre les tendances mais pas de retrouver des courbes expérimentales.

Le modèle d'interface Jellium/Oxyde a montré l'influence des états de surface sur la barrière de Schottky. Cependant, ce modèle est également tributaire d'approximations importantes qui ont permis une écriture analytique du potentiel de charge d'espace. D'une façon générale, le modèle du Jellium néglige les trois éléments suivants [154,155,156]:

- L'énergie de surface.
- Les contraintes de surface.
- Le travail d'extraction de l'électron du métal.

La modélisation effectuée ne permet pas une étude quantitative mais prédit le sens de variation des charges d'espace avec les états de surface.

En ce qui concerne l'analyse des effets de l'hydrogène, l'énergie de formation des défauts est calculée au centre d'une super-cellule de 96 atomes. La suite logique de cette étude serait de construire l'interface réelle entre le métal et l'oxyde. Dans un tel système interviendrait alors l'apport énergétique de l'interface entre le métal et l'isolant et modifierait en conséquence les énergies de formation des défauts. Des interfaces métal/HfO₂ ont déjà été étudiées par ab initio [157]. Cette étude permettrait notamment de mettre en évidence les aspects géométriques de l'interface.

Synthèse du chapitre

Dans ce chapitre nous avons montré comment l'exploitation du modèle d'oxydation permet d'aller plus loin dans les conclusions apportées par l'étude du modèle de couplage galvanique. Nous pouvons retenir trois points importants par rapport aux effets des interfaces sur l'oxydation du zirconium :

- 1) Le développement des conditions aux limites a mis en évidence le rôle des interfaces sur les cinétiques d'oxydation. Les charges d'espace ont ainsi tendance à ralentir l'oxydation. Les états de surface à l'interface interne, en augmentant la charge d'espace, participent alors à inhiber la corrosion de la gaine.*
- 2) Nous avons distingué les effets de volume de ceux intervenant aux interfaces sur les cinétiques d'oxydation. Les facteurs de volume, comme le transport des défauts ou la réactivité chimique interne, agissent sur la hauteur de cette courbe. Les phénomènes d'interfaces ont une influence sur la pente de la courbe de polarisation. Par exemple, les états de surface à l'interface externe diminuent la pente de la courbe de polarisation en transposant une partie du potentiel appliqué dans la double couche.*

Rappelons que la shadow corrosion peut être contrôlée par le courant anodique. On montre dans ce chapitre quels sont les facteurs liés au niveau global du courant anodique (transport et réactivité interne) et quels sont ceux liés à sa dépendance en potentiel (charges d'espace et états de surface).

- 3) L'analyse thermodynamique des effets de l'hydrogène sur les défauts dans la zircone a démontré que cet élément stabilise les lacunes d'oxygène à l'interface entre le métal et l'oxyde. Particulièrement, l'hydrogène favorise la création du complexe lacunaire V_{OH}^{\bullet} . En favorisant la création des lacunes d'oxygène, l'hydrogène accélère l'oxydation du zirconium.*

Chapitre 5

Synthèse et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse des résultats obtenus. Par rapport au mécanisme suggéré par Lysell, nous détaillons l'effet des différents facteurs intervenant dans le cadre du modèle de couplage galvanique. Concernant le courant anodique, les facteurs de contrôle, à savoir le niveau de la courbe de polarisation et sa pente, sont respectivement liés aux mécanismes de transport et aux phénomènes interfaces. Par ailleurs, le pouvoir oxydant de l'électrolyte est une condition importante pour l'observation de la shadow corrosion, suggérant le rôle essentiel des espèces oxydantes provenant de la radiolyse de l'eau.

Ensuite, nous proposons un mécanisme complémentaire basé sur l'augmentation de la concentration en produits de radiolyse par réaction sur la contre-électrode. Nous discutons de la compatibilité de cette hypothèse, déjà proposée par Ramasubramanian, avec le mécanisme de couplage galvanique. Cette étude se base sur des calculs où sont couplés numériquement les deux modèles précédemment développés. Les épaisseurs d'oxyde ne sont alors plus déterminées par la loi de Faraday mais par le flux d'oxygène du modèle de transport. Ce dernier est modifié par le couplage avec la concentration en peroxyde d'hydrogène à la surface de l'oxyde.

Enfin, une réflexion pour l'étude des effets de la métallurgie de la gaine sur la shadow corrosion est présentée. Une version en deux dimensions du modèle d'oxydation est développée pour l'étude des précipités. Dans ce modèle, la frontière entre le métal et l'oxyde est déterminée de façon explicite via un maillage mobile. Concernant les éléments d'alliage, des pistes de réflexions sont proposées pour une future étude quantitative de leurs influences sur les épaisseurs d'oxyde.

1 Modélisation élémentaire de la shadow corrosion

La revue bibliographique réalisée au Chapitre 1 a souligné l'importance des résultats synthétisés par Andersson pour la mise en évidence des principaux facteurs entraînant la shadow corrosion [64]. L'auteur a ainsi démontré que ce phénomène peut être étudié expérimentalement sous irradiation. Il ressort également de ces expériences le rôle du couplage galvanique, de la radiolyse de l'eau, du flux de neutrons et des précipités. La shadow corrosion est donc à la fois un problème de physique des matériaux et d'électrochimie. En effet, si la gaine, par la maîtrise de la taille des précipités peut modifier les profils d'oxydation, le milieu a également son importance comme le montrent l'effet de la distance et la nécessité de la présence des produits de la radiolyse.

Partant de cette distinction entre le milieu et le matériau, nous avons d'abord étudié l'hypothèse du couplage galvanique. La chute de potentiel entre les électrodes provoque l'hétérogénéité du potentiel le long de l'anode et par suite l'augmentation du courant anodique sous la cathode, d'où l'augmentation locale de l'épaisseur d'oxyde. Ce travail, accompli au Chapitre 2, a mis en évidence différents facteurs propres à un tel mécanisme. Si les effets de la conductivité de l'électrolyte sont évidents, l'étude des courants aux électrodes a apporté des éclairages nouveaux. Les éléments suivants ont été étudiés :

- Partie anodique : niveau de la courbe $I(V)$ et sa dépendance en potentiel
- Partie cathodique : importance du pouvoir oxydant de l'électrolyte

L'étude du courant anodique nous a montré que le niveau de courant est aussi important que sa dépendance en potentiel. Cependant, quelle que soit la valeur du courant anodique, la shadow corrosion n'apparaît pas si le courant cathodique n'est pas assez élevé. En mettant ce résultat en perspective avec ceux obtenus expérimentalement dans les réacteurs de Studsvik et du MIT on propose un moyen d'action de la radiolyse de l'eau. Ces résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a pas de shadow corrosion hors irradiation, par contre les produits de la radiolyse seule provoquent ce phénomène [64]. Nous en concluons que les espèces oxydantes produites par la radiolyse de l'eau alimentent la réaction cathodique, qui n'est alors plus limitée par le pouvoir oxydant de l'électrolyte. Le courant anodique contrôle la shadow corrosion, mais c'est la radiolyse de l'eau, en augmentant la concentration en espèces oxydantes, qui permet au couplage galvanique d'atteindre des densités de courant suffisantes pour l'apparition de ce phénomène.

À travers l'étude du courant anodique et l'effet de la chute de potentiel dans la zircone, il nous a semblé nécessaire d'approfondir l'étude de l'oxydation du zirconium. Ainsi, à partir du modèle de transport dans l'oxyde développé au Chapitre 3, nous avons étudié les mécanismes

d'oxydation de la gaine. Ensuite, le développement des conditions aux limites, effectué au Chapitre 4, montre comment agissent les différents facteurs de l'oxydation sur la polarisation. Notamment, les effets de volume ont été distingués des effets des interfaces sur les courbes de polarisation. Le transport des défauts dans l'oxyde ou la réactivité chimique interne à la zirconie agissent sur le niveau de la courbe de polarisation alors que les phénomènes aux interfaces agissent sur la pente de cette courbe. Par exemple, les charges d'espaces à l'interface interne ont tendance à inhiber à l'oxydation de la gaine. Inversement, un effet possible de l'irradiation par les neutrons est d'accroître les coefficients de transport [2], ce qui augmente alors la valeur du courant anodique.

La Figure 5.1 schématise le mécanisme élémentaire avec les facteurs clés contrôlant les profils d'oxydation. Les effets combinés du couplage galvanique et des irradiations, par les neutrons et la radiolyse de l'eau, provoquent le renforcement local de la corrosion de la gaine.

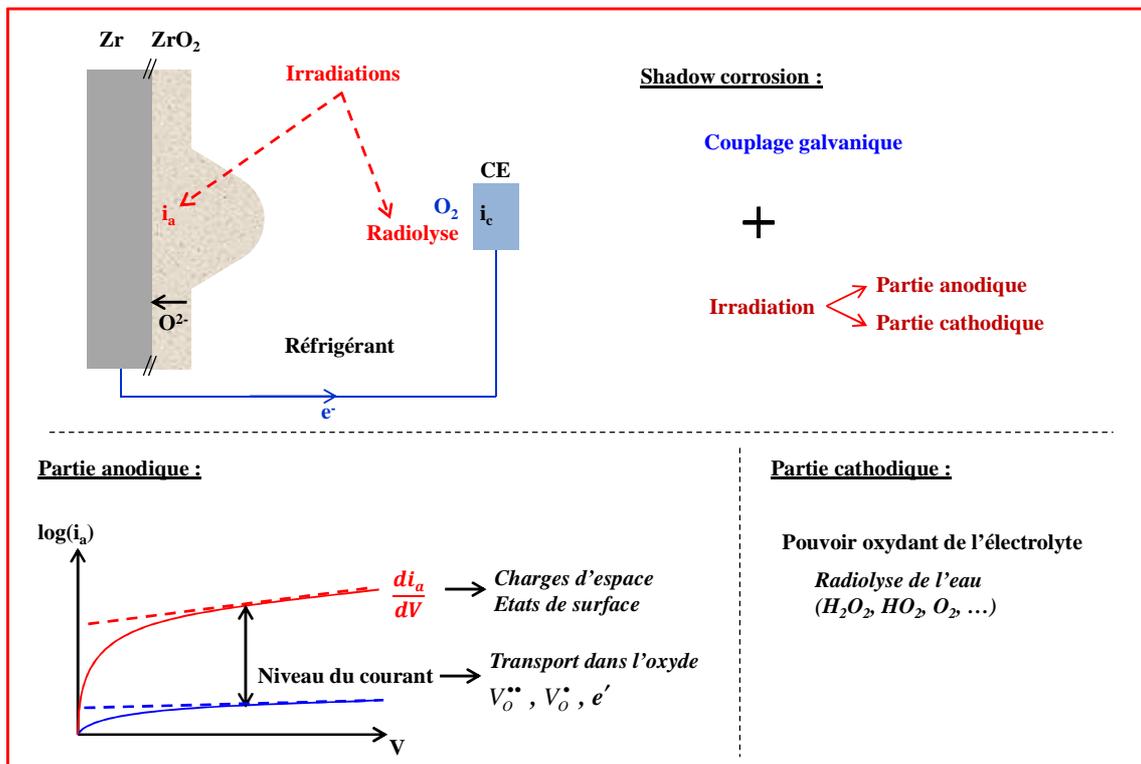


Figure 5.1 : Mécanisme élémentaire de la shadow corrosion. La shadow corrosion apparaît comme un phénomène de couplage galvanique électrochimique, nécessitant les produits de la radiolyse de l'eau pour être révélé et pouvant être contrôlé par le courant anodique.

La shadow corrosion n'a pas jusque-là été observée hors irradiation. Cependant, les résultats de cette étude permettent de penser qu'elle est possible. La part primordiale du couplage galvanique amène à une réflexion sur les réactions de réduction ayant lieu à la surface de la contre-électrode. Comme les expériences du MIT montrent que la radiolyse sans l'irradiation suffisent à générer la shadow corrosion, on peut penser qu'augmenter le pouvoir

oxydant de l'électrolyte permettrait d'élever suffisamment la valeur du courant cathodique pour assurer le couplage avec la partie anodique. Cela suppose cependant que le courant anodique soit assez élevé pour assurer l'accélération locale de la corrosion de la gaine. L'intérêt de reproduire ce phénomène hors irradiation serait de faciliter son étude expérimentale et d'en réduire le coût de façon significative.

2 Mécanisme complémentaire

2.1 Hypothèses de travail

Le mécanisme présenté dans le paragraphe précédent complète le scénario proposé par Lysell basé sur le couplage galvanique [65] en proposant un effet de la radiolyse et une meilleure compréhension de la partie anodique.

Le scénario proposé par Ramasubramanian [71] nous a semblé moins pertinent car il ignore le contact électrique entre les électrodes et s'avère impossible si ce contact est effectif (cf. Chapitre 1). Cependant, l'hypothèse de la radiolyse locale, i.e. l'augmentation locale de la concentration en produits de radiolyse, est intéressante et pourrait être valable même dans le cadre du couplage galvanique. On se propose alors, au titre d'un mécanisme complémentaire, d'étudier les effets possibles de l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la contre-électrode.

L'étude de cette hypothèse est réalisée par le couplage numérique des modèles développés aux Chapitres 2 et 3. La polarisation est alors contrôlée par les paramètres du modèle d'oxydation. On considère dans le cadre de ce calcul que le courant anodique est conditionné par l'augmentation locale des produits de la radiolyse de l'eau.

La Figure 5.2 représente le mécanisme proposé. Sont considérés à la fois l'oxydation du zirconium, le couplage galvanique et la diffusion de H_2O_2 dans l'électrolyte. On s'inspire des schémas de couplage galvanique prenant en compte les diagrammes énergétiques [158,126], à la différence près que, dans notre cas il y a un isolant à la surface de l'anode.

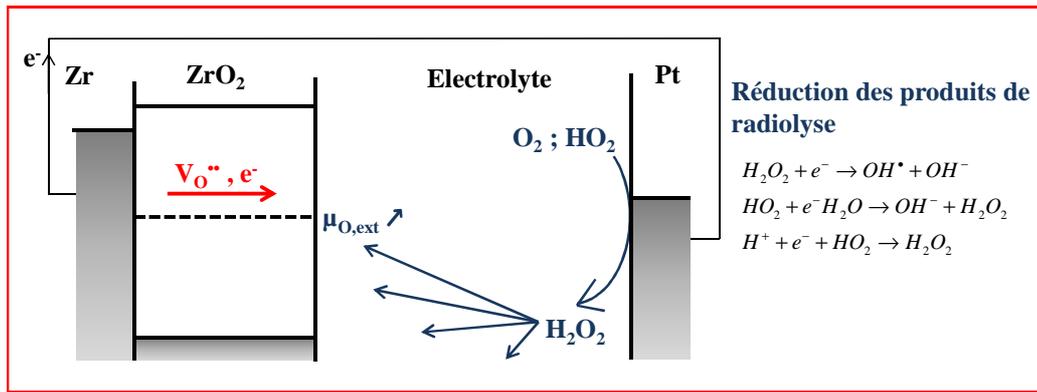


Figure 5.2 : Mécanisme pour la shadow corrosion. Ce mécanisme fait intervenir le couplage galvanique, le transport dans la zircone, et le renforcement local de la concentration en H_2O_2 .

L'oxydation du Zr ne se fait pas en surface mais à l'interface entre le métal et l'oxyde. Le courant anodique ne provient pas de la simple dissolution du métal. Les électrons créés par l'oxydation du zirconium ont deux trajets possibles dans le cas du couplage galvanique. Soit ils vont réduire les espèces oxydantes à la surface de la contre-électrode, soit ils permettent l'absorption d'oxygène dans la zircone. Concernant le trajet des électrons, on suppose que le contact électrique avec la cathode modifie les charges d'espaces créées à l'interface interne. Cela a pour effet à la fois d'apporter les électrons pour la réaction cathodique et de diminuer le potentiel de charge d'espace. Comme nous l'avons vu au Chapitre 4 la diminution du potentiel de charge d'espace augmente la cinétique d'oxydation. Par ailleurs, les électrons provenant de la réaction d'oxydation du zirconium traversent l'oxyde pour l'absorption des atomes d'oxygène à la surface de la zircone.

Concernant la partie cathodique, l'augmentation du pouvoir oxydant permet d'alimenter les réactions de réduction. Classiquement, on considère la réaction électrochimique suivante (comme nous l'avons fait lors du Chapitre 2) :



Sous irradiation, d'autres réactions de réduction peuvent également se produire lorsque les produits de la radiolyse interviennent [5,159]:



Les réactions mettant en jeu les produits de la radiolyse de l'eau comme espèces oxydantes peuvent ainsi intervenir dans la partie cathodique. Comme il a été vu au paragraphe précédent, le courant cathodique n'est alors plus limité par la diffusion de ces espèces dans l'électrolyte.

Dans le cadre du mécanisme complémentaire, on s'intéresse spécifiquement aux effets de l'augmentation de la concentration en produits de radiolyse sur la contre-électrode. Contrairement aux réactions proposées par Ramasubramanian [71], le contact électrique impose des réactions de réduction à la surface de la contre-électrode. On considère donc une augmentation de la concentration en H_2O_2 et non en O_2 et HO_2 , mais l'idée générale reste la même, à savoir que les réactions électrochimiques à la surface de la contre-électrode provoquent une augmentation en produit de radiolyse.

Rappelons que le peroxyde d'hydrogène facilite l'intégration de l'oxygène dans la zircone [59] en augmentant le potentiel de l'oxygène au niveau de l'interface externe. Nous avons montré lors de l'étude sur l'effet de l'hydrogène dans le Chapitre 4 que le défaut le plus stable à l'interface externe est l'interstitiel OH^\cdot . En augmentant le potentiel chimique de l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène augmente la sur-stœchiométrie de la zircone en surface. Par construction, le modèle d'oxydation étant de type lacunaire, il ne considère pas le transport d'interstitiels. On suppose pour ce mécanisme que la présence de l'oxygène interstitiel stimule l'émission des lacunes d'oxygène (cf. Figure 5.3), le flux de ces défauts est alors augmenté.

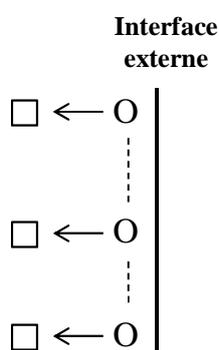


Figure 5.3 : L'oxygène en position interstitiel près de l'interface externe augmente le flux des lacunes d'oxygène.

Nous reprenons ici aussi une idée du mécanisme de Ramasubramanian, à savoir que les réactions de surface augmentent la diffusion des espèces dans l'oxyde. Mais dans notre cas de figure, c'est l'accélération de la diffusion des lacunes qui est considérée plutôt que la stimulation de l'émission des électrons.

Concrètement, cela se traduit par une condition sur le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène. Celui-ci est augmenté en cas de présence du peroxyde d'hydrogène à la surface de l'oxyde. En supposant l'additivité des effets sur les coefficients de transport [160,161], on propose l'écriture suivante pour le coefficient de diffusion :

$$D_{V_o,rad} = D_{V_o} + f.D_{V_o} \quad (5.3)$$

Où $D_{V_o,rad}$ est le coefficient de diffusion généralisé des lacunes, D_{V_o} le coefficient classique, f une fonction qui dépend de la concentration en oxygène interstitiel. Le coefficient de diffusion généralisé des lacunes d'oxygène est écrit comme la somme du terme classique et d'un terme provoqué par la présence des oxygènes interstitiels. La fonction f étant nulle lorsqu'il n'y a pas de peroxyde d'hydrogène en surface. La diffusion des défauts étant accélérée sous la cathode, il y a un accroissement local de l'oxydation de la gaine.

Ce mécanisme différencie les phénomènes locaux des phénomènes non locaux. Par exemple, l'inhibition des charges d'espace par le couplage galvanique est un effet non local. Inversement, la chute du potentiel électrique dans l'électrolyte ou l'augmentation du potentiel chimique de l'oxygène par le peroxyde d'hydrogène, sont des phénomènes locaux à l'origine de l'effet d'ombre sous la contre-électrode.

2.2 Simulation numérique

2.2.1 Conditions de simulation

Le programme est composé de trois parties, représentées sur la Figure 5.4. Les deux premières sont composées du modèle d'oxydation et du modèle de couplage galvanique. Dans ce dernier, le transport de H_2O_2 est pris en compte. Ces deux modèles sont couplés, d'une part dans le sens Électrolyte/Matériaux par la concentration en H_2O_2 , et d'autre part dans le sens Oxyde/Électrolyte par la densité de courant, déterminée à partir du modèle d'oxydation par la formule permettant d'extraire le courant (cf. Chapitre 4). La densité de courant dans l'oxyde étant calculée à partir de la différence du flux d'oxygène augmenté par le flux d'oxygène non perturbé (cf. Équation (5.4)), une troisième partie du modèle se compose du modèle d'oxydation sans retour du modèle de couplage galvanique mais injectant à chaque instant le flux d'oxygène pour une oxydation dans un environnement isolé.

Le modèle d'oxydation est résolu en « pseudo-2D » afin de prendre en compte l'inhomogénéité de la concentration en H_2O_2 à la surface de l'oxyde. C'est-à-dire que le coefficient de diffusion des lacunes est différent suivant l'axe horizontal de l'oxyde (selon la quantité de peroxyde d'hydrogène à sa surface). Mais on conserve la résolution en coordonnées réduites suivant l'axe vertical. Les flux de matière sont ainsi différents suivant leurs coordonnées en abscisse, mais restent parallèles les uns aux autres. Les flux ont une composante verticale, différente suivant l'abscisse, mais pas de composante horizontale.

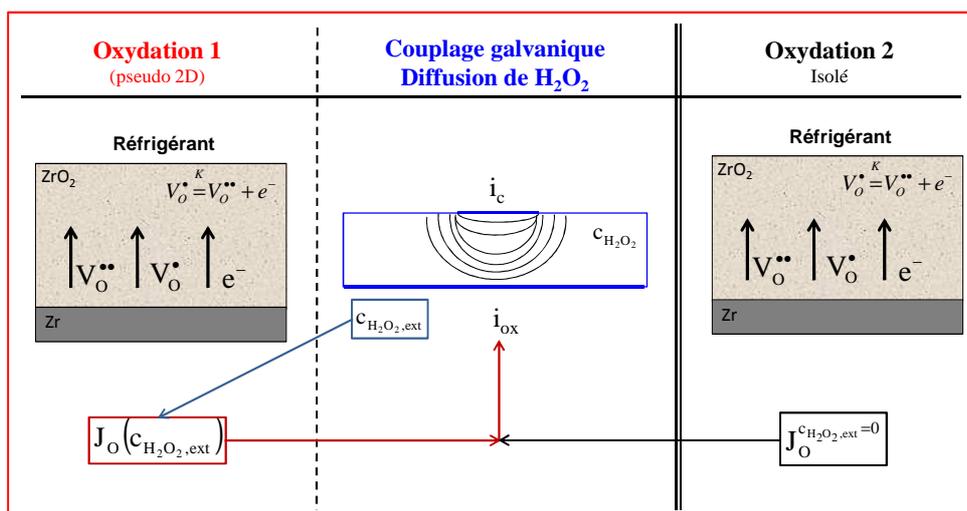


Figure 5.4 : L'accroissement de l'oxydation se produit dans le modèle d'oxydation 1 pour lequel il y a un aller-retour entre le flux d'oxygène et la concentration en H_2O_2 . Le modèle d'oxydation 2 apporte le flux d'oxygène sans interactions.

Quelques hypothèses ont été posées pour la mise en équation du problème. Ces hypothèses ont permis la mise en place d'une première version du programme mais nécessiteront quelques discussions qui seront explicitées. Les conditions initiales sont établies en résolvant le modèle sans les couplages pour un temps $t = 2 h$. Puis, les couplages sont activés et le modèle est résolu pour un temps $t = 350 j$.

2.2.2 Mise en équation du problème

Reprenant le modèle de couplage galvanique développé au Chapitre 2, on ajoute l'équation de diffusion de H_2O_2 dans le volume de l'électrolyte. Les flux de H_2O_2 aux électrodes sont donnés par les courants électriques au niveau des frontières. Il s'agit d'un couplage multiphysique entre l'équation de Laplace et l'équation de diffusion. Le transport du peroxyde d'hydrogène est décrit par les équations figurant dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1: Équations régissant le transport du peroxyde d'hydrogène dans l'électrolyte.

Equation de diffusion	Flux entrant, CE	Flux sortant, gaine
$\frac{\partial c_{H_2O_2}}{\partial t} = D_{H_2O_2} \Delta c_{H_2O_2}$	$J_{H_2O_2} = \frac{-i_C}{F}$	$J_{H_2O_2} = \frac{-i_{ox}}{F}$

La valeur du coefficient de diffusion du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de réacteur est égale à $10^{-9} m^2.s^{-1}$ [162]. Le modèle donne la concentration en H_2O_2 le long de la gaine. Cette concentration est injectée dans le modèle d'oxydation à travers la modification du coefficient de diffusion des lacunes donnée par l'Équation (5.3).

Dans le cadre de cette modélisation, on considère que la fonction f est définie par la relation : $f = k * c_{H_2O_2}$. Le coefficient de proportionnalité k est pris comme étant de l'ordre

de grandeur de l'inverse de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans l'électrolyte dans le cas de la radiolyse [71] ($k = 10^6 \text{ L.mol}^{-1}$).

Le courant net traversant l'oxyde, qui correspond à la densité de courant i_{ox} définissant le courant anodique, est calculé à partir du modèle d'oxydation suivant l'équation suivante :

$$i_{ox} = \left[J_O(c_{H_2O_2,ext}) - J_O^{c_{H_2O_2,ext}=0} \right] \frac{2F}{t_{ionic}} \quad (5.4)$$

$J_O(c_{H_2O,ext})$ représente le flux d'oxygène en présence de peroxyde d'hydrogène en surface et $J_O^{c_{H_2O,ext}=0}$ représente le flux d'oxygène en l'absence de peroxyde d'hydrogène. La valeur du flux d'oxygène pour le modèle isolé est donnée par le modèle d'oxydation 2. Ainsi, cette modélisation lie le courant anodique à la concentration en peroxyde d'hydrogène à la surface de l'oxyde. Il y a deux couplages dans ce modèle multiphysique : d'une part la concentration en peroxyde d'hydrogène est injectée dans le modèle d'oxydation, et d'autre part les flux d'oxygène calculés sont injectés dans le modèle électrochimique pour le calcul de la densité de courant anodique.

2.2.3 Résultats

Sur la Figure 5.5 on représente la distribution d'épaisseur le long de la gaine. Dans le cadre de cette modélisation, l'épaisseur d'oxyde n'est plus donnée par la loi de Faraday comme au Chapitre 2 mais par le modèle d'oxydation.

Loin de la cathode, la gaine s'oxyde normalement. Sous la cathode, on retrouve l'effet d'ombre, à savoir que l'épaisseur d'oxyde est augmentée. Dans le cadre de ce calcul, l'accélération de la croissance de l'oxyde provient uniquement de l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène sous la cathode, lorsque le paramètre k est égal à zéro, il n'y a pas d'accélération locale de la corrosion.

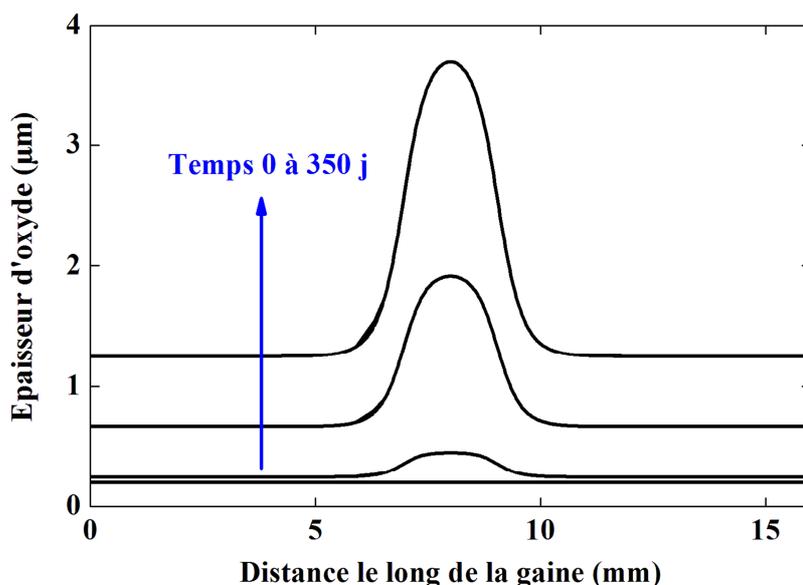


Figure 5.5 : Épaisseur d'oxyde le long de la gaine. On distingue la différence entre l'oxydation homogène, loin de la cathode et l'accroissement de la corrosion sous la cathode.

On compare les épaisseurs en fonction du temps aux points $x = 0$ mm et $x = 8$ mm, ce dernier point se situant sous la cathode. Les courbes des cinétiques d'oxydation sont représentées sur la Figure 5.6. L'oxydation est plus rapide sous la cathode que loin de celle-ci.

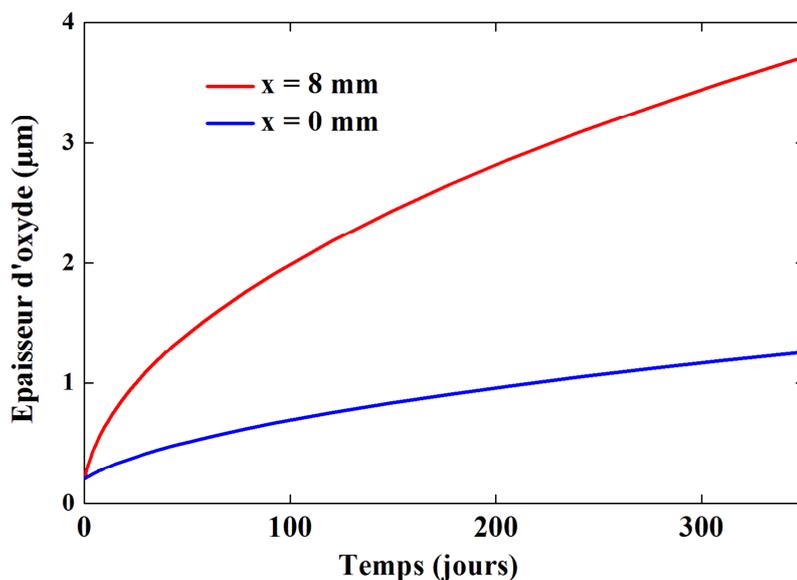


Figure 5.6 : La cinétique d'oxydation est plus importante sous la contre-électrode.

Ensuite, on représente sur la Figure 5.7 les distributions du peroxyde d'hydrogène et du potentiel électrochimique autour de la cathode. La concentration en peroxyde d'hydrogène augmente sous la cathode.

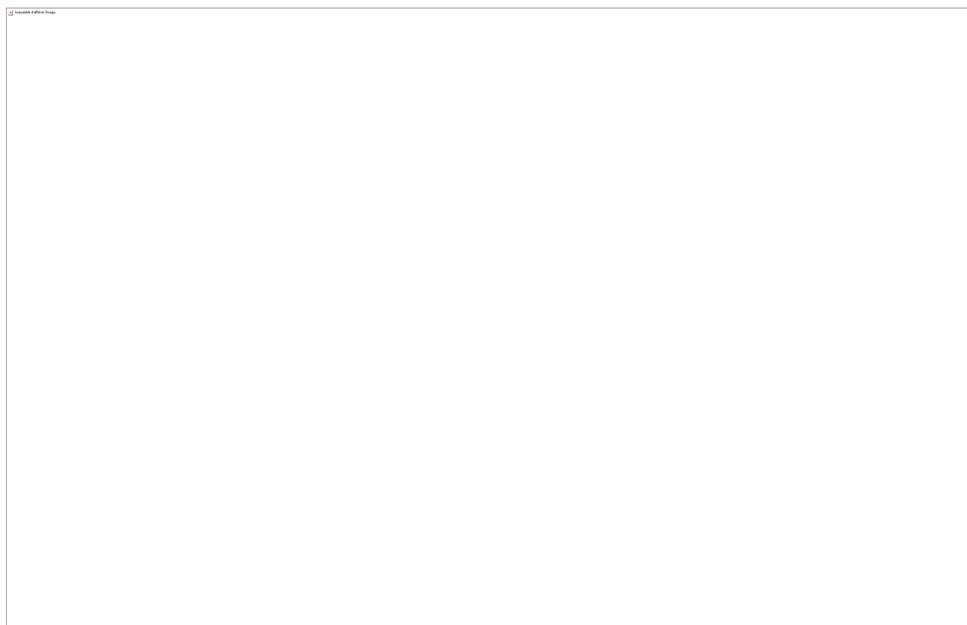
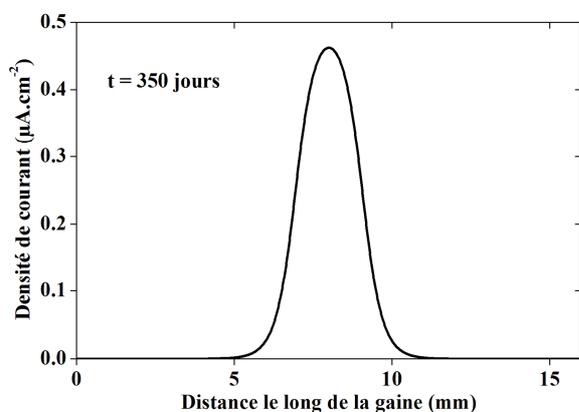


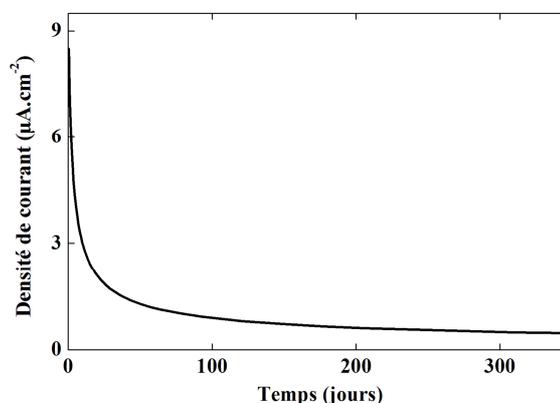
Figure 5.7 : Distribution de H_2O_2 et du potentiel dans l'électrolyte à $t = 350$ jours.

On obtient une concentration en H_2O_2 d'environ 10^{-5} mol.L⁻¹ alors que celle-ci se situe autour de 10^{-6} mol.L⁻¹ dans le cadre de la radiolyse classique [71], l'ordre de grandeur est correct pour ce paramètre. Cependant, la chute de potentiel dans l'électrolyte est faible. Cela provient de la définition incomplète de courant anodique, uniquement couplé avec la concentration en peroxyde d'hydrogène. Nous reviendrons sur ce point dans les paragraphes suivants.

On s'intéresse enfin au courant anodique calculé par le modèle d'oxydation (Équation (5.4)). La densité de courant le long de la gaine est représentée sur la Figure 5.8-a et la densité de courant en fonction du temps au point $x = 8$ mm est représentée sur la Figure 5.8-b.



a) Densité de courant le long de la gaine



b) Densité de courant en fonction du temps

Figure 5.8 : Densité de courant net traversant l'oxyde.

Comme attendu, la densité de courant augmente sous la cathode. La diminution de la densité de courant avec le temps correspond à la diminution du flux d'oxygène dû à la croissance de l'oxyde.

2.3 Limites du mécanisme complémentaire

Cette version du couplage numérique entre le modèle d'oxydation et le modèle de couplage galvanique fonctionne et nous permet de montrer que l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène peut aussi participer à la shadow corrosion. Notons que dans ce modèle, la croissance de l'oxyde est calculée par le modèle d'oxydation et non par la loi de Faraday comme c'est le cas dans la modélisation du Chapitre 2. Néanmoins, cette démarche, encore incomplète, mérite des commentaires sur la pertinence des approximations utilisées.

Le mécanisme complémentaire nécessite une étude systématique de la radiolyse de l'eau à travers un modèle qui calcule les concentrations en produits de la radiolyse afin de vérifier la pertinence de l'hypothèse d'action du peroxyde d'hydrogène. Un modèle intéressant peut être celui développé par Macdonald [159]. En effet, celui-ci considère la chimie d'une trentaine de réactions impliquant les produits de la radiolyse de l'eau et calcule les concentrations des espèces résultantes. Cela permettrait de valider notre hypothèse d'inverser les réactions proposées par Ramasubramanian et qui a pour conséquence l'augmentation locale de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Par ailleurs, le lien entre le peroxyde d'hydrogène et le transport dans l'oxyde n'est pas clairement établi dans cette modélisation. On sait seulement que celui-ci augmente les cinétiques [59], mais pas comment, on a donc utilisé une loi linéaire entre le coefficient de transport des lacunes et la concentration en H_2O_2 .

Enfin, il faut prendre en compte l'effet du potentiel électrostatique sur l'intercalation de l'oxygène en position interstitiel à l'interface. On montre seulement que le peroxyde d'hydrogène peut participer à l'accroissement local de la corrosion de la gaine. Rappelons que comme l'oxyde écran l'interface interne, où a lieu l'oxydation du zirconium, le potentiel de l'électrolyte agit sur la gaine au niveau de la surface de l'oxyde. Des modélisations par dynamique moléculaire montrent qu'un champ électrique peut faciliter l'intercalation de l'oxygène dans la zircone [163]. Le mécanisme complémentaire met ainsi en évidence la difficulté de considérer un couplage avec la prise en compte explicite des interfaces interne et externe de l'oxyde.

Un moyen expérimental de différencier le scénario de Ramasubramanian d'un mécanisme basé sur le couplage galvanique, serait de mesurer le pH au niveau des électrodes pendant la shadow corrosion. En effet, son mécanisme provoque une acidification au voisinage de la contre-électrode et une basification au voisinage de la gaine alors qu'un couplage galvanique provoque des effets inverses au niveau du pH.

2.4 Éléments pour la suite de cette étude

Le couplage numérique entre les deux modèles, présenté dans le paragraphe précédent, est incomplet. Son développement doit être poursuivi en se concentrant sur le potentiel dans la cellule métal-oxyde-électrolyte, représenté sur la Figure 5.9.

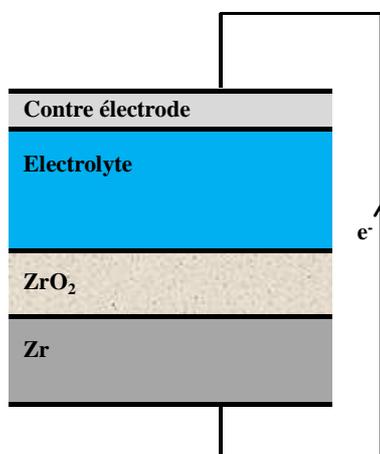


Figure 5.9 : Le potentiel de la gaine évolue avec le temps pendant le couplage.

Pour avoir un couplage numérique complet des deux modèles, le potentiel électrochimique doit être associé au potentiel de la gaine en Zircaloy et à celui de la contre électrode, étant donné que le potentiel d'un métal dépend de la composition de la solution [158]. Théoriquement, le niveau de Fermi de la contre électrode et de zirconium s'égalisent avec le contact électrique, la différence de potentiel entre les métaux provoquant la polarisation anodique de la gaine (dans le vide, le niveau du Fermi du zirconium est -4 eV et celui du platine et -5.6 eV, le contact électrique polarise donc anodiquement le zirconium). Ainsi, la prise en compte explicite du potentiel du métal permettrait d'étudier son évolution au cours du temps. Le modèle d'oxydation doit permettre de définir la chute de potentiel dans la gaine considérant que celle-ci se compose de la somme de la chute de potentiel dans le volume de l'oxyde et de la chute de potentiel aux interfaces métal/oxyde et oxyde-électrolyte.

3 Discussion sur les effets métallurgiques

À travers les simulations numériques, les mécanismes principaux gouvernant la shadow corrosion sont un peu plus clairs et des facteurs clés ont été dégagés. L'objectif à terme est de pouvoir définir de nouvelles nuances d'alliage de zirconium résistant mieux à ce phénomène de corrosion locale. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux effets métallurgiques propres à la gaine de confinement. On cherche à comprendre comment les différentes études de ce travail peuvent apporter des pistes à suivre qui permettraient de quantifier numériquement les effets des éléments d'alliages.

3.1 Modèle d'oxydation en deux dimensions

Le modèle d'oxydation développé au Chapitre 3 est résolu en une dimension. La prise en compte des précipités métalliques dans l'oxyde brise la symétrie et impose de résoudre les équations en deux dimensions. La Figure 5.10 représente l'oxydation en 2D telle qu'on la modélise. On reprend exactement les mêmes équations que celles développées au Chapitre 3. L'épaisseur d'oxyde est toujours calculée selon la formule suivante :

$$\frac{de}{dt} = \frac{-1}{c_{O,int}} J_{O,int} \quad (5.5)$$

Dans cette modélisation, l'équation pilote n'est pas résolue en coordonnées réduites. Le mouvement de l'interface est explicitement pris en compte via un maillage mobile, la vitesse de déplacement de l'interface étant donnée par l'Équation (5.5). Comme illustré sur la figure précédente, le front d'oxydation se dirige vers le métal.

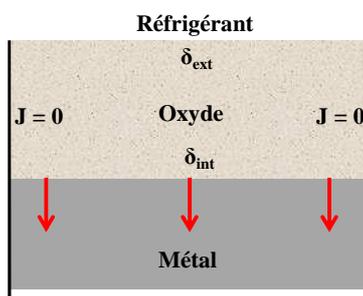


Figure 5.10 : Conditions aux limites pour le modèle d'oxydation du zirconium en 2D

On considère un précipité de 100 nm de diamètre sans interaction avec la matrice, sachant qu'il s'oxyde en retard du front d'oxydation [13]. Numériquement, cela revient à considérer pour le calcul qu'il n'y a pas de flux à la limite entre le précipité et la matrice. Il s'agit simplement d'un obstacle géométrique aux flux de matière parcourant l'oxyde. Le résultat du calcul est représenté sur la Figure 5.11.

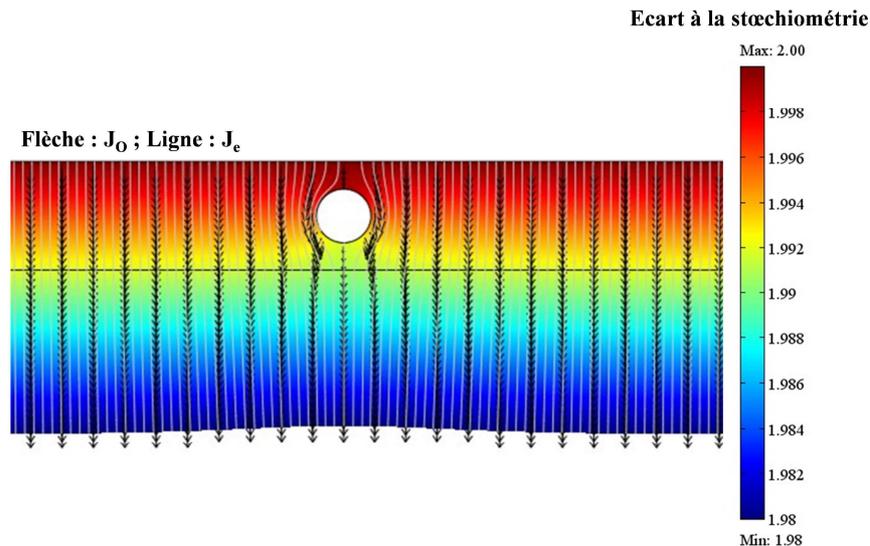


Figure 5.11 : Résolution du modèle d'oxydation en deux dimensions. Il n'y a pas de flux de matière entre le précipité et la matrice. L'effet géométrique implique un léger changement dans le front d'oxydation.

Sur les Figure 5.12-a et b sont représentés d'une part le front d'oxydation et d'autre part l'épaisseur d'oxyde calculée sous l'inclusion et à $1 \mu\text{m}$ de l'inclusion en fonction du temps.

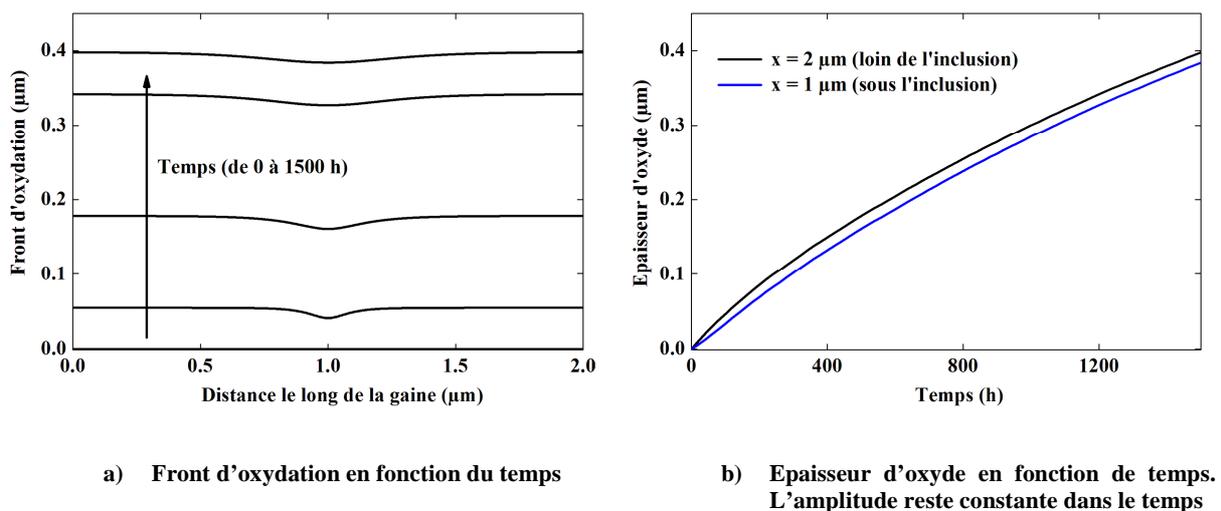


Figure 5.12 : Effet de l'inclusion sur l'oxydation de la gaine

L'amplitude maximale de l'ondulation n'évolue pas en fonction du temps, par contre les effets de l'inclusion se propage le loin de la gaine. Dans le cadre de ce calcul, l'effet reste cependant très faible.

Le modèle d'oxydation du zirconium est transposable en deux dimensions et permet alors d'étudier l'influence des précipités sur les cinétiques d'oxydation. Cependant, ce calcul n'est valable que dans les premiers temps où le front d'oxydation a dépassé l'inclusion. Ensuite, le précipité s'oxyde et le fer diffuse vers la matrice. Il y a des flux de matières traversant les frontières entre l'inclusion et la matrice, les conditions aux limites doivent être modifiées. On peut s'attendre à ce qu'un flux entrant d'oxygène vers l'inclusion va ralentir l'oxydation sous

le précipité. À ce titre, l'étude réalisée récemment par C. Proff sur l'oxydation des précipités des alliages de zirconium pourrait apporter des pistes pour la mise en œuvre de ces conditions aux limites [164].

Rappelons qu'expérimentalement les précipités ralentissent les cinétiques d'oxydation uniquement en corrosion sous eau. Sous air sec ceux-ci n'ont pas d'influence [38]. Par ailleurs Isobe et Murai ont proposé un rôle électrochimique des précipités, conférant une protection anodique à la gaine [48] (cf. Chapitre 1). Un modèle d'oxydation qui permettrait d'étudier le rôle des précipités doit contenir d'une part les interactions entre l'hydrogène et les précipités, et d'autre part l'impact possible de la protection anodique. Ce modèle pourrait être finalement complété par les contraintes mécaniques générés par l'oxydation des précipités qui stabilise localement la phase quadratique de la zircone.

3.2 Perspectives pour l'étude de la composition de l'alliage

Les paramètres d'entrée des modèles développés ne permettent d'intégrer directement les éléments d'alliages. Ces éléments modifient la stabilité thermodynamique de la zircone, par exemple en modifiant la transition cinétique [13]. Or le modèle d'oxydation est un modèle volumique qui ne prend pas en compte explicitement la microstructure de l'oxyde.

On expose dans ce paragraphe les différentes parties des modèles pour lesquels les éléments d'alliage pourraient jouer un rôle et comment ces effets pourraient être quantifiés par d'autres méthodes de calculs. Bien qu'il soit difficile d'appréhender l'effet direct des éléments d'alliages sur les modèles, on présente dans le Tableau 5.2 les paramètres qui sont susceptibles d'être modifiés suivant les nuances.

Tableau 5.2: Paramètres des modèles développés pouvant être tributaires des éléments d'alliages

Couplage galvanique	Paramètres correspondant
Courant anodique	i_a^0, V_{0a}, b_a
Oxydation du zirconium	
Diffusion des défauts	$D_{V_o}^{\bullet\bullet}; D_{V_o}^{\bullet}; D_{e'}$
Réactivité interne	E
Interfaces	
Stabilité des lacunes	E_f
Charge d'espace	$\Delta\phi$
États de surface (int. interne)	$l_M; l_i; l_p$
États de surface (int. externe)	γ

Un élément important pour les cinétiques d'oxydation est l'énergie de formation des lacunes. Des calculs *ab initio* permettraient de quantifier les effets des éléments d'alliage sur ces énergies de formation. À l'image de ce qui a été fait pour l'hydrogène, les résultats de ces calculs pourraient alors être injectés dans le modèle d'oxydation.

Le modèle d'interface Jellium/Oxyde présenté au Chapitre 4 fait intervenir des phénomènes d'écrantage. Les états de surface modifient la barrière de Schottky qui tend à inhiber l'oxydation de la gaine. Parmi les grandeurs caractéristiques de ce modèle, il y a la longueur d'écrantage du côté du métal. Celle-ci est évaluée à partir de la densité des états du métal. Toute modification dans la composition de l'alliage peut engendrer une modification de la composante métallique de l'interface. Lorsque le paramètre l_M diminue le potentiel à l'interface augmente.

Parmi les éléments d'addition, les effets de l'étain et du niobium pourraient être approfondis par des méthodes équivalentes à celles développées dans cette étude. Pendant l'oxydation, la charge de l'étain varie de Sn^{+2} à Sn^{+4} [13,165], autrement dit, l'étain dégage des électrons. C'est-à-dire que cet élément présent dans la matrice de la zircone aura tendance à limiter le piégeage des électrons. Comme il a été observé au Chapitre 3, cela a pour conséquence d'augmenter les cinétiques d'oxydation, cet effet correspond au fait que l'étain contribue à accélérer l'oxydation du Zircaloy. L'étude de Merkle et Maier porte sur l'addition d'un dopant qui provoque une réactivité chimique supplémentaire [114]. Une étude équivalente, qui reprend le formalisme des ensembles conservatifs avec les effets d'un dopant, devrait permettre de quantifier les effets de l'étain sur le transport des lacunes dans la zircone.

Le niobium apporte quant à lui des états de surface au niveau de l'interface externe [17]. Or comme nous l'avons vu au Chapitre 4, les états de surface à l'interface externe agissent sur les courbes $I(V)$ via le coefficient de partage. Ainsi, par les états de surface à l'interface externe, le niobium pourrait ralentir les cinétiques d'oxydation.

Finalement, parmi les différentes propositions décrites ci-dessus, la perspective la plus pertinente serait d'engager des calculs *ab initio* afin de déterminer l'effet des éléments d'alliage sur la stabilité des défauts dans la zircone. Les résultats obtenus apporteraient des informations significatives qui pourraient compléter le modèle d'oxydation dans une étude multi-échelle.

Synthèse

Dans ce chapitre nous avons abordé le problème de la shadow corrosion suivant trois points de vue différents.

- 1) Le mécanisme élémentaire proposé complète le mécanisme précédemment suggéré par Lysell. La shadow corrosion apparaît comme la conséquence de l'effet combiné du couplage galvanique et des produits de la radiolyse de l'eau. Les facteurs clés de ce phénomène sont la pente et le niveau de la courbe de polarisation anodique, respectivement liés aux phénomènes d'interfaces et au transport dans l'oxyde. Quel que soit le courant anodique cependant, aucune shadow corrosion ne peut se produire si le pouvoir oxydant de l'électrolyte n'est pas suffisant.*
- 2) En complément de ce mécanisme, nous discutons des effets possibles de l'augmentation de la concentration en produits de radiolyse sur la contre-électrode. Pour appuyer cette discussion, les modèles de couplage galvanique et d'oxydation sont couplés numériquement. Bien que ces travaux ne soient pas encore achevés, il apparaît que l'augmentation de la concentration en produits de la radiolyse de l'eau permet de retrouver l'effet d'ombre sous la cathode. Nous en déduisons que ce phénomène pourrait participer également à l'accroissement de l'épaisseur d'oxyde dans le cadre du modèle de couplage galvanique.*
- 3) Un modèle d'oxydation en deux dimensions permet d'étudier l'effet des précipités dans les premiers temps où ils ne sont pas encore oxydés. Le front d'oxydation, calculé explicitement, est peu perturbé par la présence du précipité. Ce travail pourrait être prometteur après étude des interactions entre l'hydrogène et les précipités. Concernant l'effet des éléments d'alliage, les travaux actuels ne permettent pas de conclure, mais les modèles développés pourraient bénéficier de calcul ab initio tels que ceux qui ont été entrepris pour les effets de l'hydrogène.*

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié par simulation numérique le phénomène de la shadow corrosion. Cette forme de corrosion locale est observée sur les alliages de zirconium constituant les assemblages de combustibles des réacteurs à eau bouillante. Il s'agit d'une augmentation de l'épaisseur d'oxyde dans les zones de l'assemblage en vis-à-vis avec d'autres éléments métalliques en Inconel comme les croix de contrôles ou les grilles d'espacement. Dans un premier temps, nous avons concentré nos travaux sur l'étude du couplage galvanique :

- À partir du modèle électrochimique de couplage galvanique, des facteurs clés contrôlant ce phénomène ont été révélés. Outre les effets volumiques comme la conductivité de l'électrolyte ou la distance, le rôle des électrodes a pu être défini. Concernant la partie anodique, le niveau du courant et sa dépendance en potentiel détermine le caractère local de ce phénomène. Cependant, aucun accroissement local de la corrosion n'a lieu si le courant cathodique n'est pas assez élevé. Nous avons attribué cela au pouvoir oxydant de l'électrolyte. Ce pourrait être l'effet des produits de la radiolyse de l'eau, qui en augmentant ce dernier, permettrait au courant cathodique d'être assez élevé pour assurer le couplage. L'hypothèse de la nécessité d'un pouvoir oxydant de l'électrolyte assez fort suggère que ce phénomène pourrait être reproduit hors irradiations par ajout d'espèces fortement oxydantes dans l'électrolyte.

Après avoir utilisé une loi empirique pour le courant anodique, l'étude de l'oxydation du zirconium a été approfondie par l'utilisation d'un modèle de transport :

- Le modèle d'oxydation utilisé est fondé sur la thermodynamique des processus irréversibles et sur la théorie des ensembles conservatifs. Considérant une oxydation limitée par la diffusion des défauts dans le volume de l'oxyde, le modèle adopté est basé sur le transport multi particules des lacunes d'oxygène et des électrons. Les flux ionique et électronique sont couplés via la réactivité chimique interne de l'oxyde. Les résultats des simulations numériques sont en accord avec les données expérimentales de cinétique d'oxydation et de conductivité électronique.

À partir de ce modèle, nous avons poursuivi l'étude de l'oxydation par celle des conditions aux limites. Cela nous a permis de trouver les effets sur les cinétiques de la polarisation et de l'hydrogène provenant de la dissociation de l'eau :

- Nous avons déterminé les effets de l'interface métal/oxyde et de l'interface externe en s'appuyant sur la théorie des structures électroniques, considérant l'oxyde comme un

semi-conducteur. Concernant l'interface interne, nous avons montré que la charge d'espaces tend à limiter l'oxydation. L'utilisation du modèle jellium/oxyde a par ailleurs révélé que la charge d'espace augmente avec la densité des états de surface. Les états de surface électronique à l'interface externe de l'oxyde transposent une partie de la polarisation, via un coefficient de partage, dans la double couche. Nous montrons que ces effets d'interface influencent la pente des courbes de polarisation, alors que les effets de transport influencent le niveau de cette courbe. L'hydrogène stabilise les lacunes d'oxygène, en favorisant la création de complexe lacune-oxygène. Cela provoque l'accélération des cinétiques d'oxydation.

Le modèle d'oxydation développé est basé sur plusieurs hypothèses de construction qu'il est possible d'améliorer. On propose sur la figure suivante les axes de perfectionnement possibles. L'axe de l'espace correspond aux dimensions du modèle, dans le cadre de ce travail un modèle en deux dimensions a été esquissé. Cette voie est indispensable pour l'étude des précipités. L'axe des interactions correspond aux traitements des défauts. Le modèle actuel suppose des solutions idéales, à savoir aucune interaction physique entre les défauts. Enfin, le troisième axe correspond à l'environnement du modèle.

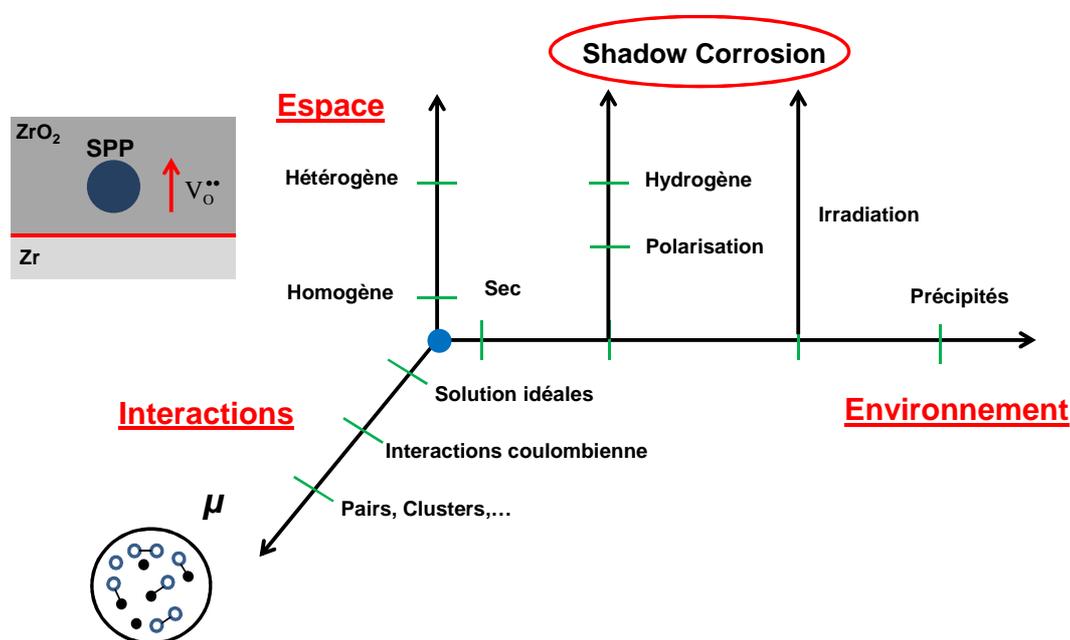


Figure 1 : Développements possibles du modèle d'oxydation.

On note que l'irradiation, qui n'est pas prise en compte explicitement dans le modèle d'oxydation présenté, peut influencer l'oxyde de plusieurs façons : ajouter des défauts électroniques comme les paires électrons-trous, ou créer des perturbations dans la microstructure. Des développements futurs du modèle, en deux dimensions ou en modifiant la

définition des ensembles conservatifs considérés, pourraient prendre en compte ces différents facteurs.

Enfin, nous discutons de la compatibilité de l'hypothèse de l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la contre-électrode avec le modèle de couplage galvanique. Cette discussion se base sur des premiers travaux constituant à coupler le modèle d'oxydation et le modèle de couplage galvanique. Bien que ce travail ne soit pas terminé, des pistes de réflexion sont engagées : l'augmentation de la concentration en produit de la radiolyse de l'eau à la surface de la contre électrode pourrait participer à l'effet d'ombre.

Finalement, notre étude a mise en évidence les facteurs de contrôles possibles suivants :

- **La shadow corrosion est provoquée par le couplage galvanique avec l'Inconel sous irradiation.**
- **Le niveau du courant anodique et sa dépendance en potentiel sont des facteurs de contrôle de la shadow corrosion. Ces facteurs sont attribués aux mécanismes de transport dans l'oxyde et aux phénomènes intervenant aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte.**
- **Pour avoir lieu, il est nécessaire que le courant cathodique soit assez élevé. La radiolyse de l'eau pourrait intervenir dans la shadow corrosion par ce biais. Sous irradiation et grâce aux produits de la radiolyse de l'eau, le courant cathodique ne serait plus limité par la concentration des espèces oxydantes.**

Annexes

Annexe A :

Formulation faible

Lorsque qu'une condition aux limites d'un modèle est complexe, comme par exemple la définition de l'épaisseur par une équation aux dérivées partielles dans le modèle d'oxydation développé, celle-ci doit être implémentée sous forme faible pour faciliter la convergence. Cette annexe rappelle dans un premier temps les principes de la formulation faible d'un problème et dans un deuxième temps comment implémenter une condition aux limites sous forme faible avec le logiciel COMSOL Multiphysique™.

4 Principe du passage à la forme faible

Zimmerman propose une description de la méthode des éléments finis [78]. Soit le problème stationnaire défini par l'équation aux dérivées partielles suivante, défini dans l'espace Ω :

$$\nabla \cdot \Gamma = F \quad (\text{A.1})$$

Soit la fonction arbitraire v , définie sur Ω , appelée « fonction test ». La résolution de l'équation précédente est équivalente à celle de la formulation intégrale :

$$\int_{\Omega} v \nabla \cdot \Gamma \, dA = \int_{\Omega} v \cdot F \, dA \quad (\text{A.2})$$

où dA est un élément de surface. En utilisant la formule de Green pour intégrer par partie, l'équation A.2 devient :

$$\int_{\partial\Omega} v \cdot \Gamma \cdot \mathbf{n} \, ds - \int_{\Omega} \nabla v \cdot \Gamma \, dA = \int_{\Omega} v \cdot F \, dA \quad (\text{A.3})$$

où ds est un élément de longueur et \mathbf{n} un vecteur normal à la frontière. Finalement, résoudre l'Équation (A.1) est équivalent à résoudre l'équation suivante pour toute fonction v :

$$\int_{\Omega} (\nabla v \cdot \Gamma + v \cdot F) \, dA - \int_{\partial\Omega} v \cdot \Gamma \cdot \mathbf{n} \, ds = 0 \quad (\text{A.4})$$

Cette formulation correspond à la forme faible, l'ordre de dérivation de Γ diminue. Cette formulation exige moins de régularité sur la solution que la forme forte (Équation A.1). La convergence est alors facilitée.

5 Implémenter une équation aux limites sous forme faible

Pour implémenter une équation sous forme faible aux frontières d'un domaine avec le logiciel COMSOL Multiphysique™ le mode d'application utilisé est « *boundary weak form* ». Soit l'équation définissant l'évolution de l'épaisseur d'oxyde dans le modèle d'oxydation développé au Chapitre 3 :

$$\frac{\partial e_{ox}}{\partial t} = \frac{-1}{c_{Oint}} J_{Oint} \quad (\text{A.5})$$

Où e_{ox} est l'épaisseur d'oxyde, c_{Oint} la concentration en oxygène à l'interface interne et J_{Oint} le flux d'oxygène. Concrètement, dans ce mode d'application, le premier terme de cette équation s'écrit sous la forme :

$$e_test \times e_time \quad (\text{A.6})$$

Où e_test est la fonction test. Le second terme est implémenté suivant la forme :

$$e_test \times \left(\frac{-1}{c_{Oint}} J_{Oint} \right) \quad (\text{A.7})$$

L'utilisation de ce mode d'application et des relations (A.6) et (A.7) aboutissent à la résolution sous forme faible de l'équation donnant l'épaisseur.

Annexe B :

Au-delà des solutions idéales : concept de « building unit »

Le modèle d'oxydation du Chapitre 3 a été développé avec l'hypothèse de l'approximation des solutions idéales. Cette hypothèse a permis une écriture simple du potentiel chimique des défauts. Dans cette annexe, nous décrivons une méthode rigoureuse pour traiter les défauts dans un oxyde dans le cadre des solutions non idéales et comment déterminer leurs potentiels chimiques [109].

1 Définition thermodynamique des défauts

1.1 Contrainte de structure

Soit F l'énergie libre d'un système contenant des lacunes d'oxygène :

$$F^{oxide} = f(N_{e'}, N_{V_{O^{\bullet\bullet}}}, N_{O_o^{\times}}, N, T) \quad (\text{B.1})$$

Le potentiel chimique de la lacune s'écrit sous la forme :

$$\mu_{V_{O^{\bullet\bullet}}} = \left(\frac{\partial F^{oxide}}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_{j \neq V_{O^{\bullet\bullet}}}} \quad (\text{B.2})$$

Où N_j est la quantité d'un élément. Par définition, tous les paramètres autres que le défaut lui-même sont constants pour la dérivée de l'énergie libre. Or, la lacune d'oxygène et l'oxygène sont liés par la contrainte de structure, c'est-à-dire que dans le cas de la zircone la relation suivante est vérifiée :

$$N_{V_{O^{\bullet\bullet}}} + N_{O_o} = 2N \quad (\text{B.3})$$

Il est donc en réalité impossible de définir le potentiel chimique d'un défaut seul, puisque lorsque la quantité de lacune d'oxygène varie, la quantité d'oxygène varie en même temps. Considérons, pour décrire le potentiel chimique de la lacune, l'ensemble lacune + oxygène. Cet ensemble est appelé « *building unit* », il est noté pour la lacune chargée deux fois positivement : $\{V_{O^{\bullet\bullet}}\} = V_{O^{\bullet\bullet}} - O_o$. L'énergie libre du système s'écrit alors :

$$F^{oxide} = f\left(N_{e'}, N_{\{V_o^{\bullet\bullet}\}}, N, T\right) \quad (B.4)$$

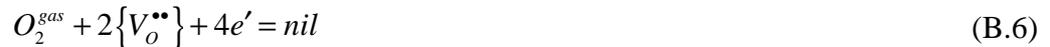
Le potentiel chimique du *building unit* peut être écrit sans briser la contrainte de structure.

1.2 Contrainte d'électroneutralité

Concernant les défauts chargés, le même problème devrait se poser pour la contrainte d'électroneutralité. Nous pouvons cependant considérer le potentiel chimique d'un *building unit* comme celui d'un défaut neutre. L'énergie libre d'un système peut être divisée en deux :

$$\begin{aligned} \mu_j &= \left(\frac{\partial F^{oxide}}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_{k \neq j}} = \left(\frac{\partial F^{neutral}}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_{k \neq j}} + \left(\frac{\partial F^{charging}}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_{k \neq j}} \\ &= \mu_j^{neutral} + \mu_j^{charging} \end{aligned} \quad (B.5)$$

Le potentiel chimique d'un défaut chargé, s'écrit donc comme la somme d'une partie neutre et d'une partie chargée. La question est de savoir si le second membre de l'énergie libre, celui qui correspond à la partie chargée, peut être négligé. Pour cela, il faut poser que les réactions faisant intervenir les défauts conservent globalement la charge. Par exemple, la réaction d'incorporation de l'oxygène s'écrit :



La charge totale de l'oxyde reste inaltérée pendant l'incorporation de l'oxygène. La partie chargée de l'énergie libre peut alors être négligée devant la partie neutre. Nous pouvons écrire le potentiel chimique de l'oxygène avec la partie neutre de l'énergie libre :

$$\mu_{O_2^{gas}} = 2\left(\frac{\partial F^{neutral}}{\partial N_o}\right) \quad (B.7)$$

En considérant de plus la réaction d'incorporation à l'équilibre, le potentiel chimique de l'oxygène peut être définie en fonction du potentiel chimique de la lacune et de celui des électrons de conduction :

$$\mu_{O_2^{gas}} = -2\mu_{\{V_o^{\bullet\bullet}\}}^{neutral} - 4\mu_{e'}^{neutral} \quad (B.8)$$

2 Expression du potentiel chimique des défauts non idéaux

Pour avoir une expression du potentiel chimique d'un défaut, l'énergie libre doit être définie au moyen de la fonction de partition, notée Z [109]:

$$F^{oxide} = -k_B T \ln Z ; Z = \sum_{j=1}^{j=\Omega} \exp\left(\frac{-E_j}{k_B T}\right) \quad (\text{B.9})$$

La fonction de partition est la somme des énergies des défauts et des interactions intervenant entre ceux-ci. L'expression du potentiel chimique va donc dépendre des interactions qui sont considérées. Dans le Tableau B.1 sont proposés trois cas d'interactions.

Tableau B.1 : Expression du potentiel chimique pour trois cas différents

Défauts distribués aléatoirement, pas d'interaction	Interactions coulombiennes, théorie de Debye-Hückel	Interactions faibles entre défauts voisins, création de paires
μ_1 	μ_2 	μ_3

Soit μ_i le potentiel chimique du défaut $\{V_O^{\bullet\bullet}\}$, pour chacune de ces trois configurations considérées, celui-ci s'écrit :

$$\mu_1 = \varepsilon_{\{V_O^{\bullet\bullet}\}}^0 + k_B T \ln\left(\frac{N_{\{V_O^{\bullet\bullet}\}}}{2N - N_{\{V_O^{\bullet\bullet}\}}}\right) \quad (\text{B.10})$$

$$\mu_2 = \mu_1 - \frac{z^2 q^2}{8\pi\epsilon} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \quad (\text{B.11})$$

où z est la valence du défaut, q la charge élémentaire, ϵ la constante diélectrique, κ la longueur de Debye et a la distance d'approche.

$$\mu_3 = \mu_1 + \langle N \rangle_{\{V_O^{\bullet\bullet}\}}^{\{V_O^{\bullet\bullet}\}-\{V_O^{\bullet\bullet}\}} \varepsilon_{\{V_O^{\bullet\bullet}\}-\{V_O^{\bullet\bullet}\}} + \langle N \rangle_{\{V_O^{\bullet\bullet}\}}^{\epsilon'-\{V_O^{\bullet\bullet}\}} \varepsilon_{\epsilon'-\{V_O^{\bullet\bullet}\}} \quad (\text{B.12})$$

où N est la quantité de paires et ϵ l'énergie de formation d'une paire. Dans le premier cas, où les défauts sont distribués aléatoirement, seul l'effet de l'exclusion de site est pris en compte. C'est à dire que deux défauts ne peuvent pas être à la même place. Notons que cette expression, pour les solutions diluées, se ramène au potentiel chimique d'une solution idéale. Lorsque il est nécessaire d'étudier les interactions entre les défauts il faut d'abord écrire le potentiel chimique du *building unit*, puis ajouter des facteurs qui vont dépendre du type d'interaction étudiée.

Annexe C :

Notion de polaron

Les électrons sont traités comme des quasi-particules dans le modèle d'oxydation, c'est-à-dire qu'ils sont considérés comme des défauts classiques. Dans cette annexe nous rappelons la notion de polaron [166,167].

Dans un cristal ionique, le polaron désigne le couplage entre l'électron et la vibration du réseau. Dans la théorie des polarons, la dynamique de l'électron est fortement couplée aux degrés de liberté des ions. Ses principales propriétés sont : son extension spatiale, son niveau d'énergie et sa masse effective. Le mode de transport des polarons dépend de la force du couplage entre les électrons et les phonons.

Les polarons peuvent être classés en deux catégories selon leur extension spatiale : les « *small polarons* » et les « *large polarons* ». Dans le premier cas, la polarisation du réseau est forte et l'électron est piégé sur un atome du réseau, le transport se fait par saut d'un atome à un autre (« *hopping* »). Dans le second cas, la polarisation du réseau est faible, le transport se fait par effet tunnel. L'augmentation de la température tend à favoriser le hopping. Sur la Figure C.1 est représentée une schématisation du couplage entre l'électron et les atomes du réseau.

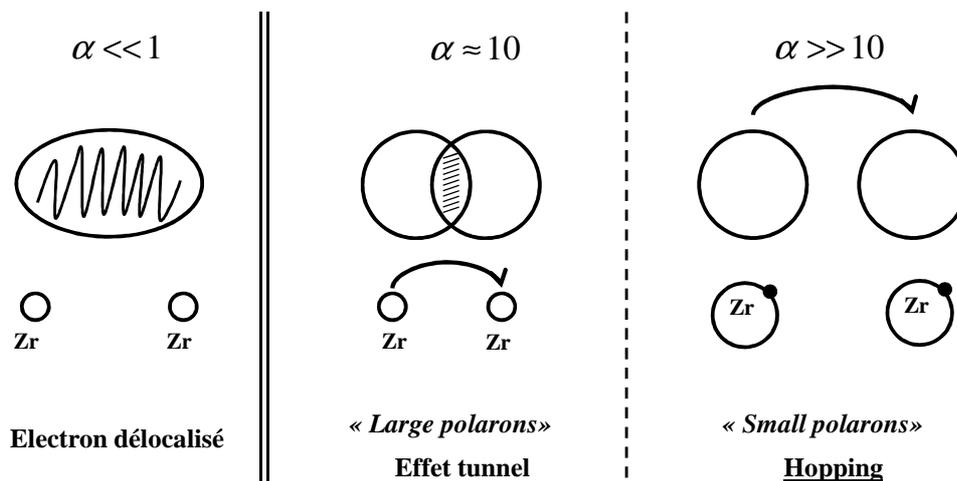


Figure C.1 : Le coefficient de couplage α est fonction de la température. Dans le cas où ce coefficient est élevé, la taille du polaron est faible et le polaron est localisé sur l'atome de Zr.

La largeur de la bande interdite de la zircone étant importante (5.4 eV), le mode de transport dans le modèle d'oxydation est le hopping, l'électron est localisé sur l'atome de Zr.

Annexe D :

Théorie des ensembles conservatifs

Dans cette annexe est décrite la théorie des ensembles conservatifs développée par J. Maier [103]. Ce formalisme permet d'écrire les équations de transport pour plusieurs espèces impliquées dans des réactions chimiques en s'affranchissant du terme source. Cette description de la théorie s'inspire des travaux de Lankhorst [109].

3 Ensemble conservatif

Deux ensembles de défauts sont considérés, le premier contient tous les défauts liés à l'oxygène, le second tous ceux liés à l'électron. Dans la figure suivante sont schématisés ces deux ensembles considérant les lacunes d'oxygène neutres, chargées +1, +2 et les électrons. Les lacunes neutres et chargées +1 sont des lacunes d'oxygène +2 ayant capté deux ou un électron, ce sont aussi des porteurs de charges, ces défauts font partie des deux ensembles. Dans ce formalisme, on étudie le transport de ces deux ensembles. Les lacunes neutres et chargées +1 vont constituer un couplage entre le flux ionique et le flux électronique.

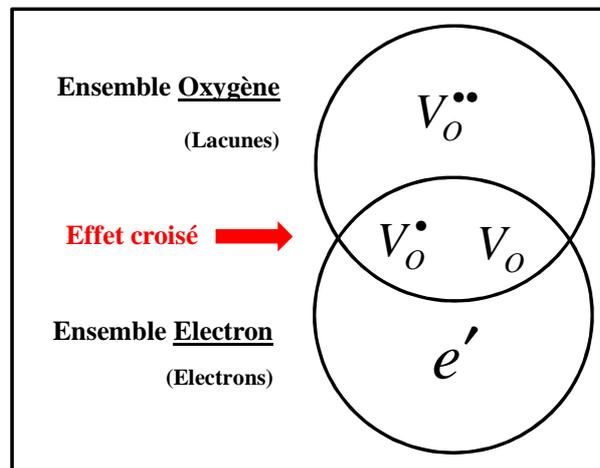


Figure D.1 : Ensembles conservatifs liés à l'oxygène et à l'électron

Pour chaque ensemble sont définis sa concentration et son flux en fonction des concentrations et des flux des espèces constitutifs de l'ensemble. L'ensemble conservatif lié à l'oxygène est défini par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} c_o^* &= c_o^0 - c_{V_o^{\bullet\bullet}} - c_{V_o^\bullet} - c_{V_o} \\ J_o^* &= -J_{V_o^{\bullet\bullet}} - J_{V_o^\bullet} - J_{V_o} \end{aligned} \quad (D.1)$$

La concentration de l'ensemble lié à l'oxygène correspond à l'écart à la stœchiométrie de l'oxygène, en d'autres termes c'est la concentration en atomes d'oxygène dans l'oxyde. L'ensemble lié à l'électron est défini par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} c_e^* &= c_{e'} + c_{V_o^\bullet} + 2c_{V_o} \\ J_e^* &= J_{e'} + J_{V_o^\bullet} + 2J_{V_o} \end{aligned} \quad (D.2)$$

Les lacunes d'oxygène neutres et chargées +1 proviennent des réactions chimiques de piégeage d'électrons :



Les ensembles sont conservatifs car leurs concentrations ne varient pas avec la réactivité chimique. Le but de cette démarche est de s'affranchir du terme source propre à la réactivité chimique dans une loi de conservation. Comme les réactions internes sont considérées à l'équilibre, nous pouvons écrire les égalités suivantes entre les potentiels électrochimiques des défauts et ceux des ensembles conservatifs :

$$\begin{aligned} \eta_{V_o^{\bullet\bullet}} &= -\eta_o^* \\ \eta_{V_o^\bullet} &= -\eta_o^* + \eta_e^* \\ \eta_{V_o} &= -\eta_o^* + 2\eta_e^* \\ \eta_e &= \eta_e^* \end{aligned} \quad (D.4)$$

Les termes de couplages entre les défauts sont négligés, c'est-à-dire que ne sont pas pris en compte les interactions entre les défauts. Le flux d'un défaut s'écrit alors, suivant le formalisme de la TPI : $J_i = s_i \nabla \eta_i$. Le coefficient phénoménologique s_i dépend de la conductivité du défaut suivant la relation : $\sigma_i = z_i q^2 s_i$ avec q la charge élémentaire, z la charge du défaut et σ sa conductivité.

Le flux de chaque ensemble conservatif s'écrit également suivant le formalisme de la TPI, un terme de couplage apparaît dans la définition des flux.

$$\begin{aligned} J_o^* &= -s_{oo}^* \nabla \eta_o^* - s_{oe}^* \nabla \eta_e^* \\ J_e^* &= -s_{eo}^* \nabla \eta_o^* - s_{ee}^* \nabla \eta_e^* \end{aligned} \quad (D.5)$$

Le couplage entre ces deux flux provient des coefficients de transport des lacunes neutres et chargées +1. C'est-à-dire que les flux ionique et électronique sont couplés par la réactivité

chimique interne à l'oxyde. Les coefficients de transport sont donnés par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} s_{OO}^* &= s_{V_o^{\bullet\bullet}} + s_{V_o^\bullet} + s_{V_o} \\ s_{ee}^* &= s_{e'} + s_{V_o^\bullet} + 4s_{V_o} \\ s_{Oe}^* &= s_{eO}^* = -s_{V_o^\bullet} - 2s_{V_o} \end{aligned} \quad (D.6)$$

Les relations d'Onsager permettent d'écrire l'égalité des termes de couplages. Comme le transport des cations dans l'oxyde n'est pas pris en compte, le flux d'oxygène est égal au flux de l'ensemble conservatif lié à l'oxygène :

$$J_o = J_o^* \quad (D.7)$$

4 Transport de l'oxygène

Dans le cadre de la théorie de Wagner, l'équation de transport de l'oxygène dans l'oxyde est écrite à partir des flux définis pour les ensembles liés à l'oxygène et à l'électron. On définit préalablement les relations suivantes pour les coefficients de transport :

$$\begin{cases} \sigma_{mn}^* = z_m z_n e^2 s_{mn}^* \\ t_{nm}^* = \frac{\sigma_{mn}^*}{\sigma_0} \\ \sigma_0 = \sum_m \sum_n \sigma_{mn}^* \end{cases} \quad (D.8)$$

où σ_{mn} est la conductivité, les indices m et n représentent les ensembles conservatifs. On a donc une conductivité pour chaque ensemble et une conductivité de couplage entre les ensembles. Considérant l'électroneutralité globale dans l'oxyde, les deux flux sont liés par la relation suivante :

$$z_o^* J_o^* + z_e^* J_e^* = 0 \quad (D.9)$$

C. Wagner a décrit dans un article paru en 1975 comment obtenir le flux d'oxygène à partir des relations D.6 et l'électroneutralité globale définie par l'équation D.10 [99]. Il faut d'abord écrire le potentiel chimique de l'oxygène en fonction du potentiel électrochimique de l'ensemble oxygène et de l'ensemble électron (cette égalité est valable tant que l'équilibre local est respecté) :

$$\nabla \mu_o = \nabla \eta_o^* - \frac{z_o^*}{z_e^*} \nabla \eta_e^* \quad (\text{D.10})$$

Ensuite, le flux de l'ensemble conservatif oxygène peut être écrit suivant deux relations (la première étant donnée par la définition du flux et la deuxième par l'électroneutralité globale) :

$$\begin{cases} J_o^* = -s_{oo}^* \nabla \left(\mu_o + \frac{z_o^*}{z_e^*} \eta_e^* \right) - s_{oe}^* \nabla \eta_e^* \\ -\frac{z_o^*}{z_e^*} J_o^* = -s_{eo}^* \nabla \left(\mu_o + \frac{z_o^*}{z_e^*} \eta_e^* \right) - s_{ee}^* \nabla \eta_e^* \end{cases} \quad (\text{D.11})$$

La résolution de ce système d'équation aboutit à la relation entre le potentiel d'oxygène et le flux d'oxygène :

$$J_o = J_o^* = \frac{-\sigma_{amb}}{z_o^{*2} e^2} \nabla \mu_o \quad (\text{D.12})$$

où la conductivité ambipolaire σ_{amb} est définie par :

$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_{ee}^* \sigma_{oo}^* - \sigma_{eo}^* \sigma_{oe}^*}{\sigma_o} \quad (\text{D.13})$$

La conductivité ambipolaire correspond à un transport dans l'oxyde où le flux ionique et le flux électronique sont liés par l'électroneutralité globale. Globalement, la cinétique oxydation est limitée par l'ensemble conservatif ayant la plus faible conductivité. L'équation de conservation de l'oxygène met en évidence le coefficient de diffusion chimique D^δ .

$$\frac{\partial c_o^*}{\partial t} = \nabla D^\delta \nabla c_o^* \quad (\text{D.14})$$

Le coefficient de diffusion chimique est défini par la relation :

$$D^\delta = \frac{\sigma_{amb}}{z_o^{*2} e^2} \left(\frac{d\mu_o}{dc_o^*} \right) \quad (\text{D.15})$$

Ce coefficient de diffusion intègre les coefficients de transport des espèces mais aussi la chimie interne de l'oxyde à travers la capacité chimique. L'expression de ce dernier terme dans un modèle d'oxydation dépend des réactions chimiques internes prises en compte dans le modèle.

Concernant le modèle d'oxydation développé au Chapitre 3, il faut pouvoir définir les relations donnant la conductivité ambipolaire et la capacité chimique en fonction des concentrations en défauts et de la loi d'action de masse. Les Équations (D.6), (D.8) et (D.13)

donnent simplement la formulation de la conductivité ambipolaire en fonction de la conductivité des défauts.

Pour la capacité chimique, il faut d'abord séparer le potentiel chimique de l'oxygène dans sa partie ionique et électronique (Équation D.10). Ensuite, le potentiel chimique d'un ensemble peut s'écrire en fonction du potentiel chimique d'un défaut (Relations D.4). La définition analytique peut alors être déduite [114]:

$$\frac{\partial \mu_o}{\partial c_o^*} = \frac{\partial (\mu_{o^*} - 2\mu_{e^*})}{\partial c_o^*} = \frac{-\partial \mu_{v_o^{**}}}{\partial c_o^*} + 4 \frac{\partial \mu_{e'}}{\partial c_e^*} = \frac{-\partial \mu_{v_o^{**}}}{\partial c_{v_o^{**}}} \frac{\partial c_{v_o^{**}}}{\partial c_o^*} + 4 \frac{\partial \mu_{e'}}{\partial c_{e'}} \frac{\partial c_{e'}}{\partial c_e^*} \quad (\text{D.16})$$

Connaissant les relations entre les concentrations des ensembles conservatifs et la concentration en défauts les constituants (Équations D.1 et D.2), les rapports des différentiels peuvent être déterminés analytiquement en fonction des concentrations en défauts. Dans le cadre des solutions idéales, le rapport de la dérivée du potentiel chimique d'un défaut sur la dérivée de sa concentration est simple à obtenir.

Bibliographie

-
- [1] P. Pradel, *Les combustibles nucléaires*, CEA ed. Saclay, 2008.
- [2] N. Bererd, "Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone," Thèse, 2003.
- [3] D. G. Franklin and P. M. Lang, *Zirconium in the Nuclear Industry*, p. 3, 1991.
- [4] B. Cox, "Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 335, pp. 331-368, 2005.
- [5] International Atomic Energy Agency, "Corrosion of zirconium in nuclear power plants," IAEA-TECDOC-996, 1998.
- [6] INSTN, *La chaudière des réacteurs à eau sous pression*. EDP Sciences, 2004.
- [7] C. Vockenhuber, et al., "Measurement of the thermal neutron capture cross section and the resonance integral of radioactive ^{182}Hf ," *Physical Review C*, vol. 77, p. 044608.,2008
- [8] C. Lemaignan and A. Motta, "Zirconium Alloys in Nuclear Applications," in *Materials Science and Technology*, 1994, ch. Chap. 7.
- [9] P. Rudling and G. Wikmark, "A unified model of Zircaloy BWR corrosion and hydriding mechanisms," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 265, pp. 44-59, 1999.
- [10] X. Zhao and D. Vanderbilt, "Phonons and lattice dielectric properties of zirconia," *Physical Review B*, vol. 65, p. 075105, 2002.
- [11] M. Tupin, M. Pijolat, F. Valdivieso, and M. Soustelle, "Oxidation kinetics of ZrNbO in steam: Differences between the pre- and post-transition stages," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 342, pp. 108-118, 2005.
- [12] J. J. Vermoyal, L. Dessemond, A. Hammou, and A. Frichet, "In situ characterization of Zircaloy-4 oxidation at 500°C in dry air," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 298, pp. 297-308, 2001.
- [13] Y. Dali, "Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes," Thèse, 2007.
- [14] W. W. Smeltzer, R. R. Haering, and J. S. Kirkaldy, "Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen," *Acta Metallurgica*, vol. 9, no. 9, pp. 880-885, 1961.
- [15] G. A. Eloff, C. J. Greyling, and P. E. Viljoen, "The role of space charge in the oxidation of Zircaloy-4 between 350°C and 450°C," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 199, pp. 285-288, 1993.
- [16] A. T. Fromhold, *Theory of Metal Oxidation*. New York, North Holland, 1993, vol. Vol.2, Space charge.
- [17] J. J. Vermoyal, "Contribution à l'identification des processus cinétiquement limitant de l'oxydation des alliages de zirconium. Caractérisation en électrochimie des solides des films d'oxyde formés à haute température," Thèse, 2000.
- [18] J. Favergeon, T. Montesin, and G. Bertrand, "Mechano-Chemical Aspects of High Temperature Oxidation: A Mesoscopic Model Applied to Zirconium Alloys," vol. 64, no. 314, pp. 253-279, 2005.
- [19] D. M. Bradhurst and P. M. Heuer, "The influence of the oxide stress on the breakway oxidation of Zircaloy-2," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 37, pp. 35-47, 1970.
- [20] N. Pétigny, P. Barberis, C. Lemaignan, C. Valot, and 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 Material*, vol. 280, pp. 318-330, 2000.
- [21] R. A. Ploc, "Breakway oxidation of zirconium at 573 K," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 82, no. 2, pp. 411-418.
-

- [22] E. A. Garcia and 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, pp. 221-227, 1999.
- [23] J. J. Vermoyal, A. Hammou, L. Dessemond, and A. Frichet, "Electrical characterization of waterside corrosion films formed on ZrNb(1%)O(0.13%)," *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 2679-2695, 2002.
- [24] 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, 2002.
- [25] B. Cox and J. P. Pemsler, "Diffusion of oxygen in growing zirconia films," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 28, p. 73, 1968.
- [26] J. L. Whitton, "The Measurement of Ionic Mobilities in the Anodic Oxides of Tantalum and Zirconium by a Precision Sectioning Technique," vol. 115, pp. 58-61, 1968.
- [27] U. Brossman, R. Würschum, U. Södervall, and H.-E. Schaefer, "Oxygen diffusion in ultrafine grained monoclinic ZrO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 7646, 1999.
- [28] B. Kralik, E. K. Chang, and S. G. Louie, "Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia," *Physical Review B*, vol. 57, p. 7027, 1998.
- [29] A. S. Foster, V. B. Sulimov, F. Lopez Gejo, A. L. Shluger, and R. M. Nieminen, "Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia," *Physical Review B*, vol. 64, p. 224108, 2001.
- [30] J. X. Zheng, G. Ceder, T. Maxisch, W. K. Chim, and W. K. Choi, "First-principles study of native point defects in hafnia and zirconia," *Physical Review B*, vol. 75, p. 104112, 2007.
- [31] B. Cox, "Hydrogen Absorption by Zircaloy-2 and Some Other Alloys during Corrosion in Steam," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 109, pp. 6-12, 1962.
- [32] G. Lelièvre, D. Fruchart, P. Convert, and F. Lefèvre-Joud, "Characterization by neutron diffraction in high temperature pressurized water of the surface corrosion and hydrogen embrittlement of Zircaloy-4," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 347, pp. 288-294, 2002.
- [33] G. Lelièvre, "Etude du rôle des précipités intermétalliques dans l'absorption d'hydrogène lors de la corrosion aqueuse d'alliages de zirconium," Thèse, 1998.
- [34] T. Norby, M. Wideroe, R. Glöckner, and Y. Larring, "Hydrogen in oxides," *Dalton Transaction*, pp. 3012-3018, 2004.
- [35] K. D. Kreuer, E. Schönherr, and J. Maier, "Proton and oxygen diffusion in BaCeO₃ based compounds: A combined thermal gravimetric analysis and conductivity study," *Solid State Ionics*, vol. 70/71, pp. 278-284, 1994.
- [36] K. D. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides," *Solid State Ionics*, vol. 125, pp. 285-302, 1999.
- [37] J.-H. Yu, J.-S. Lee, and J. Maier, "Water incorporation in oxides: A moving boundary problem," *Solid State Ionics*, vol. 18, pp. 154-162, 2010.
- [38] P. Barberis, N. Dupin, C. Lemaignan, A. Pasturel, and J. M. Grange, "Microstructure and Phase Control in Zr-Fe-Cr-Ni Alloys: Thermodynamic and Kinetic Aspects," *Journal of ASTM International*, vol. 2, no. 5, pp. 129-156, 2005.
- [39] V. Bouineau, et al., "Journal of ASTM international," vol. 5, p. 405, 2008.
- [40] M. Blat, L. Legras, D. Noel, and H. Amanrich, "Contribution to a Better Understanding of the Detrimental Role of Hydrogen on the Corrosion Rate of Zircaloy-4 Cladding Materials," *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354*, pp. 563-591, 2000.

-
- [41] D. Eder and R. Kramer, "The stoichiometry of hydrogen reduced zirconia and its influence on catalytic activity," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, pp. 795-801, 2002.
- [42] P. Barberis, "Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 226, pp. 34-43, 1995.
- [43] H. G. Kim, S. Y. Park, M. H. Lee, Y. H. Jeong, and S. D. Kim, "Corrosion and microstructural characteristics of Zr-Nb alloys with different Nb contents," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, pp. 429-432, 2008.
- [44] Y. H. Jeong, H. G. Kim, and T. H. Kim, "Effect of β phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristic of Zr-xNb alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 317, pp. 1-12, 2003.
- [45] Y. H. Jeong, H. G. Kim, D. J. Kim, B. K. Choi, and J. H. Kim, "Influence of Nb concentration in the α -matrix on the corrosion behavior of Zr-xNb binary alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 323, pp. 72-80, 2003.
- [46] 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'alliage de Zr)," Thèse, 1993.
- [47] B. Cox and H. I. Sheikh, "Redistribution of the alloying elements during Zircaloy-2 oxidation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 249, pp. 17-32, 1997.
- [48] T. Isobe, T. Murai, and Y. Mae, "Anodic Protection Provided by Precipitates in Aqueous Corrosion of Zircaloy," *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, pp. 203-217, 1996.
- [49] T. Murai, T. Isobe, and Y. Mae, "Polarization curve of precipitates in zirconium alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 226, pp. 327-329, 1996.
- [50] T. Murai, T. Isobe, and Y. Mae, "Polarization curve of precipitates in zirconium alloys (2)," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 230, pp. 178-180, 1996.
- [51] N. Béreard, A. Chevarier, N. Moncoffre, and H. Jaffrézic, "Zirconium oxidation under high-energy heavy-ion irradiation," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 083528, 2005.
- [52] G. Baldinozzi, et al., "Evidence of extended defects in pure zirconia irradiated by swift heavy ions," *Physical Review B*, vol. 74, p. 132107, 2006.
- [53] D. Simeone, D. Gosset, J. Bechade, and A. Chevarier, "Analysis of the monoclinic-tetragonal phase transition of zirconia under irradiation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 300, pp. 27-38, 2002.
- [54] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, and S. Le Caër, "Phase transition of pure zirconia under irradiation: a textbook example," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 250, pp. 95-100, 2006.
- [55] P. Vizcaino, A. D. Banchik, and J. P. Abriata, "Synchrotron X-ray diffraction evidences of the amorphization/dissolution of the second phase particles (SPPs) in neutron irradiated Zircaloy-4," *Materials Letters*, no. 62, pp. 491-493, 2008.
- [56] F. Garzarolli, H. Ruhmann, and L. Van Swam, "Alternative Zr Alloys with Irradiation Resistant Precipitates for High Burnup BWR Application," *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium, STP 1423*, p. 119., 2002.
- [57] B. Cox, "Effects of irradiation on the oxidation of zirconium alloys in high temperature aqueous environments: a review," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 28, pp. 1-47., 1968.
- [58] M. Tribet, "Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite," Thèse, 2007.
-

- [59] R. Salot, "Influence de la radiolyse sur la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium en milieu R.E.P.," Thèse de l'INP, 1996.
- [60] N. Ramasubramanian, "Out-reactor nodular corrosion behaviour of Zircalloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 119, pp. 208-218, 1983.
- [61] W. Goll and I. Rey, "The Behavior of Intermetallic Precipitates in Highly Irradiated BWR LTP-Cladding," *Proceedings of 13th International Symposium on Zr in the Nucl. Industry, ASTM-STP-1423*, p. 80, 2001.
- [62] C. Lemaignan, "Impact of β -radiolysis and transient products on irradiation-enhanced corrosion of Zr alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 187, pp. 122-130, 1992.
- [63] J. S. F. Chen and R. B. Adamson, "Observation of Shadow Phenomena on Zirconium Alloys," in *Proceeding of the International Topical Meeting on LWR Fuel Performance*, West Palm Beach, Florida, pp. 309-317, 1994.
- [64] B. Andersson, et al., "Test Reactor Studies of the Shadow Corrosion Phenomenon," *Zirconium in the Nuclear Industry, Thirteenth International Symposium, ASTM STP 1423*, pp. 583-615, 2002.
- [65] G. Lysell, A. -C. Nystrand, and M. Ullberg, "Shadow Corrosion Mechanism of zircaloy," *ASTM Symposium on Zirconium on the Nuclear Industry: Fourteenth International Symposium on 13-17*, 2004.
- [66] A. R. Châtelain, B. Andersson, R. G. Ballinger, and G. Wikmark, "Enhanced Corrosion of Zirconium Base Alloys in Proximity to Other Metals: the "Shadow Effect"," *ANS International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*, Apr. 2000.
- [67] A. R. Châtelain, "Enhanced Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Proximity to Other Metals: The "Shadow Effect"," Master of Science, MIT, 1999.
- [68] F. Garzarolli, P. B. Hoffmann, and A. Seibold, "Shadow corrosion or crevice corrosion?," *Journal of Nuclear Materials* 289 (2001) 338-341, vol. 289, pp. 338-341, 2001.
- [69] T. Shikama and G. P. Pells, "A comparison of the effects of neutron and other irradiation sources on the dynamic property changes of ceramic insulators," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 212, pp. 80-89, 1994.
- [70] Y.-J. Kim, et al., "Photo-electrochemical Investigation of Radiation Enhanced Shadow Corrosion Phenomenon," *16thg Int. Sympsiium on Zirconium in the Nuclear Industry*, May 9-13, 2010.
- [71] N. Ramasubramanian, "Shadow Corrosion," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 328, no. 249-252, 2004.
- [72] J. Maier, *Physical Chemistry of ionic Materials*, Wiley, Ed. 2004.
- [73] G. Belly, "Modélisation par éléments finis (FEMLAB) de la corrosion haute température des alliages de zirconium," CRC Cezus/ENSEEG PFE, 2005.
- [74] J. Debuigne, "Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal," Thèse, 1965.
- [75] X. Ma, C. Toffolon-Masclat, T. Guilbert, D. Hamon, and J. C. Brachet, "Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 377, pp. 359-369, 2008.
- [76] C. Corvalán-Moya, C. Desgranges, C. Toffolon-Masclat, C. Servant, and J. C. Brachet, "Numerical modeling of oxygen diffusion in the wall thickness of Low-Tin Zircaloy-4 fuel cladding tube during high temperature (1100-1250°C) steam oxidation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 400, pp. 196-204, 2010.

-
- [77] B. Mohammadi and J.-H. Saïac, *Pratique de la simulation numérique*, Dunod, Ed. 2003.
- [78] W. B. J. Zimmerman, *Process Modelling and Simulation with Finite Elements Methods*, W. Scientific, Ed. 2004.
- [79] *COMSOL AB, COMSOL Multiphysics, Ver 3.5a, Stockholm*, 2008.
- [80] V. Zhdanov and B. Kasemo, "Kinetics of electrochemical O₂ reduction on Pt," *Electrochemistry Communications*, vol. 8, pp. 1132-1136, 2006.
- [81] J. M. Lee, "Numerical analysis of galvanic corrosion of Zn/Fe interface beneath a thin electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 3256-3260, 2006.
- [82] C. T. J. Low, E. P. L. Roberts, and F. C. Walsh, "Numerical simulation of the current, potential and concentration distributions along the cathode of a rotating cylinder Hull cell," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 3831-3840, 2007.
- [83] Z. Liu, J. S. Wainright, W. Huang, and R. F. Savinell, "Positioning the reference electrode in proton exchange membrane fuel cell: calculations of primary and secondary current distribution," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 923-935, 2004.
- [84] R. Oltra, G. M. Indrianjafy, and R. Roberge, "Effect of Electrical Transient Coupling Phenomena on the Initiation of Pits by a Pulsed Laser," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 343-347, 1993.
- [85] N. Murer, "Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : définition d'une méthodologie d'étude des phénomènes de corrosion bimétallique," Thèse, 2008.
- [86] N. Murer, R. Oltra, B. Vuillemin, and O. Néel, "Numerical modelling of the galvanic coupling in aluminium alloys: a discussion on the application of local probes techniques," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 130-139, 2010.
- [87] W. L. Marshall, "Electrical Conductance of Liquid and Supercritical Water Evaluated from 0°C and 0.1MPa to High Temperatures and Pressures. Reduced-State Relationships," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 32, pp. 221-226, 1987.
- [88] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2005.
- [89] International Association for the Properties of Water and Steam, "Release on the Ionization Constant of H₂O," 2007.
- [90] C. C. Lin, "A review of corrosion product transport and radiation field buildup in boiling water reactors," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 51, pp. 207-224, 2009.
- [91] Y. Chen, M. Urquidi-Macdonald, and D. D. Macdonald, "The electrochemistry of zirconium in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 348, pp. 133-147, 2006.
- [92] C. Wagner, "Theoretical Analysis of the Current Density Distribution in Electrolytic Cells," *Journal of the Electrochemistry Society*, vol. 98, pp. 116-128, 1951.
- [93] D. K. Dawson and R. H. Creamer, "The electrical conductivity of zirconium dioxide films at intermediate temperatures," *British Journal of Applied Physics*, vol. 16, pp. 1643-1647, 1965.
- [94] Farhataziz and M. A. J. Rodgers, *Radiation Chemistry: Principles and Applications*, VCH, Ed. 1987.
- [95] R. Scott Lillard and D. P. Butt, "The Corrosion of Materials in Spallation Neutron Sources," *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 50, pp. 56-59, 1998.
- [96] F. A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, N.-H. P. Company-Amsterdam, Ed. 1964.
-

- [97] B. N. Cabrera and N. F. Mott, "Theory of the oxidation of metals," *Reports on Progress in Physics*, vol. 12, p. 163, 1949.
- [98] A. Atkinson, "Transport processes during the growth of oxides films at elevated temperature," *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, pp. 437-470, 1985.
- [99] C. Wagner, "Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 10, no. 3, pp. 3-16, 1975.
- [100] L. Onsager, "Reciprocal Relation in Irreversible Processes," *Physical Review*, vol. 37, p. 407, 1931.
- [101] C. Y. Chao, L. F. Lin, and D. D. MacDonald, "A Point Defect Model for Anodic Passive Films I. Film Growth Kinetics," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 128, no. 6, pp. 1187-1194, 1981.
- [102] A. T. Fromhold and E. L. Cook, "Kinetics of Oxide Film Growth on Metal Crystals: Thermal Electron Emission and Ionic Diffusion," *Physical Review*, vol. 163, p. 650, 1967.
- [103] J. Maier, *Physical Chemistry of ionic Materials Ions and Electrons in Solids*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [104] S. Ciuchi and S. Fratini, "Hopping dynamics of interacting polarons," *Physical Review B*, vol. 79, p. 035113, 2009.
- [105] J. Maier and G. Schwitzgebel, "Theoretical Treatment of the Diffusion Coupled with Reaction, Applied to the Example of a Binary Solid Compound MX," *Physica Status Solidi (b)*, no. 113, pp. 535-547, 1982.
- [106] J. Maier, "Mass Transport in the Presence of Internal Defect Reactions-Concept of Conservative Ensemble : I, Chemical Diffusion in Pure Compounds," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 5, pp. 1212-1217, 1993.
- [107] J. Maier, "Mass Transport in the Presence of Internal Defect Reactions-Concept of Conservative Ensembles : II, Evaluation of Electrochemical Transport Measurements," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 5, pp. 1218-1222, 1993.
- [108] J. Maier, "Mass Transport in the Presence of Internal Defect Reactions-Concept of Conservative Ensembles : III, Trapping Effect of Dopants on Chemical Diffusion," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 5, pp. 1223-1227, 1993.
- [109] M. H. R. Lankhorst, H. J. Bouwmeester, and H. Verweij, "Thermodynamics and Transport of Ionic and Electronic Defects in Crystalline Oxides," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 80, no. 9, pp. 2175-98, 1996.
- [110] A. T. Fromhold, "Recombination and local equilibrium in growing oxide films," *Journal of Chemical Physics*, vol. 69, no. 11, pp. 5192-5194, 1978.
- [111] De Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, D. Publications, Ed. The Netherlands, 1984.
- [112] G. J. Dudley and B. C. H. Steele, "Theory and Practice of Powerful Technique for Electrochemical Investigation of Solid Solution Electrode Materials," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 31, pp. 233-247, 1980.
- [113] R. Ben-Michael, D. S. Tannhauser, and J. Genossar, "ESR centers in reduced stabilized zirconia," *Physical Review B*, vol. 43, no. 10, p. 7395, 1991.
- [114] R. Merkle, J. Maier, K. D. Becker, and M. Kreye, "Chemical diffusion with non-constant D and the appearance of a parabolic rate law : Model study on SrTiO₃," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, pp. 3633-3638, 2004.
- [115] T. Arima, et al., "Oxidation kinetics of Zircaloy-2 between 450°C and 600°C in oxidizing atmosphere," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 257, pp. 67-77, 1998.

- [116] J. Maier, "Interactions of oxygen with oxides : How to interpret measured effective rate constants?," *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 575-588, 2000.
- [117] E. Chen, T.-L. Tsai, and R. Dieckmann, "Does the valence state of an ion affect its diffusivity? Part I : Oxygen activity dependence of the diffusion of iron in alumina-doped MgO," *Solid State Sciences*, vol. 10, pp. 735-745, 2008.
- [118] M. Nastar, "A mean field theory for diffusion in a dilute multi-component alloy : a new model for the effect of solutes on self-diffusion," *Philosophical Magazine*, vol. 85, no. 32, pp. 3767-3794, 2005.
- [119] H.-I. Yoo, B.-J. Koo, J.-O. Hong, I.-S. Hwang, and Y.-H. Jeong, "A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 299, pp. 235-241, 2001.
- [120] A. P. Zhilyaev and J. A. Szpunar, "Influence of stress developed due to oxide layer formation on the oxidation kinetics of Zr-2.5%Nb alloy," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 264, pp. 327-332, 1999.
- [121] A. T. Fromhold, *Theory of metal oxidation, vol II : Space charge*, H. P. Co., Ed. 1980.
- [122] R. D. Astumian, "Reciprocal Relations for Nonlinear Coupled Transport," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 046802, 2008.
- [123] A. Goossens, M. Vazquez, and D. D. Macdonald, "The nature of electronic states in anodic zirconium oxide films part 1: the potential distribution," *Electrochimica Acta*, vol. 41, pp. 35-45, 1996.
- [124] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, and G. F. Neumark, "Native defects and self-compensation in ZnSe," *Physical Review B*, vol. 45, p. 10965, 1992.
- [125] J. L. Zhao, W. Zhang, X. M. Li, J. W. Feng, and X. Shi, "Convergence of the formation energies of intrinsic point defects in wurtzite ZnO: first-principles study by projector augmented wave method," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, pp. 1495-1508, 2006.
- [126] N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, E. B.V., Ed. 1998.
- [127] R. T. Tung, "Recent advances in Schottky barrier concepts," *Materials Science and Engineering*, vol. R 35, pp. 1-138, 2001.
- [128] N. F. Mott, "The Theory of Crystals Rectifiers," *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 171, pp. 27-38, 1939.
- [129] J. Maier, "Mass storage in space charge regions of nano-sized systems," *Faraday Discussions*, vol. 134, pp. 51-66, 2007.
- [130] X. Guo and R. Waser, "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria ," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 151-210, 2006.
- [131] J. Maier, "Space charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution-I. Conductance enhancement in the system ionic conductor-'inert' phase and application on AgCl:Al₂O₃ and AgCl:SiO₂," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 46, pp. 309-320, 1985.
- [132] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *Journal de Physique Théorique et appliquée*, vol. 9, p. 457, 1910.
- [133] D. L. Chapman, "A contribution to the theory of electrocapillarity," *Philosophical Magazine*, vol. 25, pp. 475-481, 1913.
- [134] A. Rose, "Space-Charge-Limited Currents in Solids," *Physical Review*, vol. 97, p. 1538, 1955.
- [135] H. Frank, "Transport properties of zirconium alloy oxides films," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 306, pp. 85-98, 2002.

- [136] F. Dabosi, G. Beranger, and B. Baroux, *Corrosion Localisée*, 1. é. d. physique, Ed. 1994.
- [137] P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, C. Press, Ed. 1997.
- [138] N. Ramasubramanian, P. Billot, and S. Yagnik, "Hydrogen Evolution and Pickup During the Corrosion of Zirconium Alloys: a cRitical Evaluation of the Solid State and Porous Oxide Electrochemistry," in *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium, ASTM STP 1423*, West Conshohocken, pp. 222-244, 2002.
- [139] C. Noguera, *Physique et chimie des surfaces d'oxydes*, Eyrolles, Ed. 1995.
- [140] G. Bordier and C. Noguera, "Electronic structure of a metal-insulator interface," *Surface Science*, vol. 251, pp. 457-461, 1991.
- [141] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Physical Review*, vol. 59, p. 1758, 1999.
- [142] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical Review*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [143] J. Bardeen, "Surface States and Rectification at a Metal Smi-Conductor Contact," *Physical Review*, vol. 71, p. 717, 1947.
- [144] B. Baroux, "Localized corrosion of passive metals: a meeting point of physics and metallurgy," in , Nice.
- [145] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, "Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions," *Nature*, vol. 423, pp. 626-628, 2003.
- [146] J. Kang, E.-C. Lee, and K. J. Chang, "H-related defect complexes in HfO₂ : A model for positive fixed charge defects," *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 3894, 2004.
- [147] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, "Hydrogen in Semiconductors," *Annual Review of Materials Research*, vol. 36, pp. 179-198, 2006.
- [148] K. Xiong, J. Robertson, and J. Clark, "Behavior of hydrogen in wide band gap oxides," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 083710, 2007.
- [149] S. F. J. Cox, J. L. Gavartin, J. S. Lord, and S. P. Cottrell, "Oxide muonics: II. Modeling the electrical activity of hydrogen in wide-gap and high-permittivity dielectrics," *Journal of Physics: Condensed Matters*, vol. 18, p. 1079, 2006.
- [150] P. W. Peacock and J. Robertson, "Behavior of hydrogen in high dielectric constant oxide gate insulators," *Applied Physics Letters*, vol. 83, p. 2025, 2003.
- [151] B. Malki, O. Lebacq, and A. Pasturel, "Ab initio study of hydrogen related defect in ZrO₂: consequences on dry and aqueous oxidation," *Article soumis à Journal of Nuclear Materials*, 2011.
- [152] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, and M. Tao, "pH-dependence of conduction type in cuprous oxide synthesized from solution," *Journal of Applied Physics* , no. 107, p. 123717, 2010.
- [153] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Hydrogen multicentre bonds," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 44-47, 2007.
- [154] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*, Springer, Ed. 2006.
- [155] N. D. Lang and W. Kohn, "Theory of Metal Surfaces: Work Function," *Physical Review B*, vol. 3, p. 1215, 1971.
- [156] N. D. Lang and W. Kohn, "Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy," *Physical Review B*, vol. 1, p. 4555, 1970.
- [157] K. Y. Tse, D. Liu, and J. Robertson, "Electronic and atomic structure of metal-HfO₂ interfaces," *Physical Review B*, vol. 81, p. 035325, 2010.

-
- [158] F. Forstmann, "The Fermi level in electrolytes - about electrochemical potentials at electrolyte - electrode interfaces," in *Recent Developments in Physical Chemistry*, 3rd Mexican Meeting on Mathematical and Experimental Physics, pp. 181-194, 2008
- [159] D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, J. H. Mahaffy, and &. all, "Electrochemistry of Water-Cooled Nuclear Reactors," Pennsylvania State University, Nuclear Energy Education Research, Final Technical Progress Report, 2006.
- [160] J. Töpfer, S. Aggarwal, and R. Dieckmann, "Point defects and cation tracer diffusion in $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_4$ spinels," *Solid State Ionics*, vol. 81, pp. 251-266, 1995.
- [161] Z. Grzesik, M. Migdalska, and S. Mrowec, "Chemical diffusion in non-stoichiometric cuprous oxide," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, pp. 928-933, 2008.
- [162] F. Nielsen and M. Jonsson, "Simulations of H_2O_2 concentration profiles in the water surrounding spent nuclear fuel taking mixed radiation fields and bulk reactions into account," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 374, pp. 281-285, 2008.
- [163] S. K. R. S. Sankaranarayanan, E. Kaxiras, and S. Ramanathan, "Electric field tuning of oxygen stoichiometry at oxide surfaces: molecular dynamics simulations studies of zirconia," *Energy Environment Science*, vol. 2, pp. 1196-1204, 2009.
- [164] C. Proff, "Aspects microstructuraux de l'oxydation des alliages de zirconium," Thèse, 2011.
- [165] D. Pêcheur, V. P. Filippov, A. B. Bateev, and J. J. Ivanov, "Mössbauer investigations of the chemical states of tin and iron atoms in zirconium alloy oxide film," in *Zirconium In the Nuclear Industry, 13th international symposium, ASTM STP 1423*, pp. 135-153, 2002.
- [166] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des solides*, E. sciences, Ed. 2002.
- [167] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*, C. Press, Ed. 1993.

Modélisation de la corrosion des alliages de zirconium par l'eau : application aux éléments de combustible nucléaire

La « shadow corrosion » est un phénomène observé sur les gaines en alliages de zirconium des assemblages de combustibles dans les réacteurs nucléaires. Il consiste en l'augmentation de la corrosion sur les zones de la gaine qui sont à proximité d'autres parties de l'assemblage en Inconel. Afin d'améliorer la compréhension de ses mécanismes, des modèles numériques sont développés suivant deux axes d'études. Un premier modèle de couplage galvanique a pour but de dégager les facteurs de premier ordre. Les résultats des simulations montrent que l'intensité du courant anodique, et sa dépendance en potentiel, contrôlent le caractère local (effet d'ombre) de ce phénomène. D'autre part, cet effet nécessitant un courant cathodique assez élevé révèle l'importance du pouvoir oxydant de l'électrolyte. Un deuxième modèle d'oxydation du zirconium est développé en intégrant le transport multi particules dans l'oxyde. Ce modèle, couplé aux effets d'interfaces (métal/oxyde et oxyde/électrolyte), permet de démontrer le rôle crucial de la polarisation et de l'hydrogène provenant de la dissociation de l'eau sur les cinétiques d'oxydation. A partir de ces modèles, un scénario explicatif de la shadow corrosion est élaboré suggérant l'importance de la radiolyse de l'eau.

Mots clés : shadow corrosion, zirconium, modélisation, oxydation, couplage galvanique

Modelling the corrosion of zirconium alloys in water: application to nuclear fuel elements

Shadow corrosion is a phenomenon observed on the zirconium alloys used as cladding material in fuel assemblies in nuclear power plant. It consists in a corrosion enhancement on the areas of the cladding that are close to other parts of the assembly made of Inconel. To improve the understanding of its mechanisms, numerical models are developed along two lines of study. A first galvanic coupling model aims to identify first-order parameters. The simulation results show that the anodic current intensity, as well as the electrochemical potential, control the localized effect (shadow effect) of this phenomenon. This effect requires a relatively high cathodic current, revealing the importance of the oxidizing power of the electrolyte. A second model of zirconium oxidation is developed including multiple particle transport in the oxide. This model, coupled with the effects of interfaces (metal/oxide and oxide/electrolyte), demonstrates the crucial role of polarization and hydrogen on the kinetics of oxidation. From these models, a scenario explaining the shadow corrosion is elaborated suggesting the importance of water radiolysis.