



**HAL**  
open science

# 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

Marc Tupin

► **To cite this version:**

Marc 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. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002. Français. NNT : . tel-00996817

**HAL Id: tel-00996817**

**<https://theses.hal.science/tel-00996817v1>**

Submitted on 27 May 2014

**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.

**THESE**

Présentée par

**Marc TUPIN**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**APPROFONDISSEMENT DES MECANISMES D'OXYDATION DE  
DEUX ALLIAGES DE ZIRCONIUM : ZIRCALOY-4 ET ZrNbO, SOUS  
OXYGENE ET SOUS VAPEUR D'EAU.  
COMPARAISON DES REGIMES CINETIQUEMENT LIMITANTS.**

Soutenue à Saint-Etienne le 15 octobre 2002

**COMPOSITION du JURY**

<b>Monsieur</b>	<b>A. GALERIE</b>	<b>Président</b>
<b>Madame</b>	<b>A.M. HUNTZ</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Monsieur</b>	<b>B. PIERAGGI</b>	
<b>Mesdames</b>	<b>M. PIJOLAT</b>	<b>Examineurs</b>
	<b>F. VALDIVIESO</b>	
<b>Monsieur</b>	<b>C. GONNIER</b>	
<b>Messieurs</b>	<b>M. SOUSTELLE</b>	<b>Invités</b>
	<b>A. FRICHET</b>	
	<b>P. BARBERIS</b>	





**THESE**

Présentée par

**Marc TUPIN**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**APPROFONDISSEMENT DES MECANISMES D'OXYDATION DE  
DEUX ALLIAGES DE ZIRCONIUM : ZIRCALOY-4 ET ZrNbO, SOUS  
OXYGENE ET SOUS VAPEUR D'EAU.  
COMPARAISON DES REGIMES CINETIQUEMENT LIMITANTS.**

Soutenue à Saint-Etienne le 15 octobre 2002

**COMPOSITION du JURY**

<b>Monsieur</b>	<b>A. GALERIE</b>	<b>Président</b>
<b>Madame</b>	<b>A.M. HUNTZ</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Monsieur</b>	<b>B. PIERAGGI</b>	
<b>Mesdames</b>	<b>M. PIJOLAT</b>	<b>Examineurs</b>
	<b>F. VALDIVIESO</b>	
<b>Monsieur</b>	<b>C. GONNIER</b>	
<b>Messieurs</b>	<b>M. SOUSTELLE</b>	<b>Invités</b>
	<b>A. FRICHET</b>	
	<b>P. BARBERIS</b>	





« Je ne forge pas d'hypothèses ... »  
G. Bachelard

à Marielle, ma famille, mes amis ...





## REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier ici R. LALAUZE et M. COURNIL pour m'avoir accueilli au centre de recherche SPIN et pour leurs qualités humaines.

Je tiens à rendre hommage aux initiateurs de ce projet, Alain FRICHET et Pierre BARBERIS, dont la maîtrise et la connaissance du sujet n'ont d'égal que leur ouverture d'esprit.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à mes deux directrices de thèse, Michèle PIJOLAT et Françoise VALDIVIESO, auprès desquelles j'ai beaucoup appris, tant du point de vue scientifique, qu'au niveau des relations humaines. Leurs disponibilités, leurs investissements et leurs motivations ont été autant de preuves de considérations vis-à-vis de mon travail et d'encouragements nécessaires à l'épanouissement du jeune chercheur en formation. Un encadrement exemplaire, un souvenir inoubliable.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de juger le contenu scientifique de cette thèse et pour leurs témoignages de considérations.

Je tiens à remercier tous les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de cette étude, notamment N. BERNE, G. BLANC, P. JOUFFREY, P. PASSET, Y. FLANDIN-REY, G. CHERBLANC, O. VALFORT ...

Une gratitude particulière à l'égard de J.P. VASSAULT de CEZUS, dont la qualité de son travail n'a d'égal que sa gentillesse.

Je souhaite également témoigner ma reconnaissance aux professeurs, M. SOUSTELLE et R. LALAUZE, pour leur soutien scientifique et les discussions enrichissantes que nous avons eues, ainsi qu'à K. WOLSKI, pour sa disponibilité, ses compétences scientifiques et techniques.

Enfin, je remercie toutes les personnes du centre pour l'accueil chaleureux qu'elles m'ont réservé.





# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Généralités sur les phases solides mises en jeu</b>	<b>3</b>
<b>1.1.1 Les phases métalliques</b>	<b>3</b>
<b>1.1.2 Les oxydes de zirconium</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Oxydation sous oxygène</b>	<b>5</b>
<b>1.2.1 Régimes cinétiques sous oxygène</b>	<b>5</b>
1.2.1.1 Lois et modèles cinétiques en pré-transition	6
1.2.1.2 Transition cinétique	6
1.2.1.3 Post-transition	7
<b>1.2.2 Influence des variables intensives sur la vitesse d'oxydation</b>	<b>7</b>
1.2.2.1 Influence de la température	7
1.2.2.2 Influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse d'oxydation	8
<b>1.2.3 Influence des éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation</b>	<b>9</b>
1.2.3.1 Influence de l'étain sur la vitesse	9
1.2.3.2 Influence des précipités intermétalliques sur la vitesse d'oxydation	9
<b>1.2.4 Structure de la couche d'oxyde</b>	<b>9</b>
1.2.4.1 Morphologie des couches d'oxyde	9
1.2.4.2 Porosité des couches d'oxyde	10
1.2.4.3 Variations du taux de zircone quadratique dans la couche et évolution des facteurs stabilisant cette phase	10
<b>1.2.5 Différence de réactivité entre les alliages Zy4 et ZrNbO</b>	<b>10</b>
1.2.5.1 Comparaison des lois cinétiques	10
1.2.5.2 Effet d'un dépôt d'un métal noble en surface de l'oxyde sur la vitesse	11
<b>1.3 Oxydation sous eau</b>	<b>12</b>

<b>1.3.1 Régimes cinétiques sous eau</b>	<b>12</b>
1.3.1.1 Lois et modèles en pré-transition sous eau	12
1.3.1.2 Transition cinétique	13
1.3.1.3 Lois et modèles en post-transition	13
<b>1.3.2 Variables intensives influant sur la vitesse d'oxydation</b>	<b>14</b>
1.3.2.1 Influence de la pression d'eau	14
1.3.2.2 Influence des éléments d'addition sur la vitesse	15
<b>1.3.3 Etat des couches d'oxyde formées lors de l'oxydation des alliages de zirconium</b>	<b>16</b>
1.3.3.1 Structure de la couche	16
1.3.3.2 Défauts microniques	17
1.3.3.3 Défauts ponctuels	18
1.3.3.4 Propriétés conductrices des couches d'oxyde	19
1.3.3.5 Couplage électrochimique et propriétés des couches d'oxyde	20
<b>1.3.4 Transport de l'hydrogène</b>	<b>21</b>
1.3.4.1 Diffusion de l'hydrogène dans la zircone	21
1.3.4.2 Influence du milieu sur le type d'espèce diffusante	21
1.3.4.3 Influence des précipités intermétalliques sur l'absorption d'hydrogène	21
1.3.4.4 Relation entre la prise de masse et la quantité d'hydrogène absorbée	22
1.3.4.5 Transport de l'hydrogène dans le métal	22
<b>1.3.5 Différence de réactivité entre les alliages Zy4 et ZrNbO sous eau</b>	<b>23</b>
<b>1.4 Bilan de cette revue bibliographique</b>	<b>23</b>
<b>CHAPITRE 2 : Démarche et méthodologie</b>	<b>27</b>
<b>2.1 Description phénoménologique de l'oxydation des alliages</b>	<b>27</b>
<b>2.2 Présentation de la démarche</b>	<b>29</b>
<b>2.3 Méthodologie de la modélisation cinétique</b>	<b>30</b>
<b>2.3.1 Equations fondamentales</b>	<b>30</b>
<b>2.3.2 Modélisation physico-chimique</b>	<b>30</b>

<b>2.3.3</b>	<b>Hypothèse de l'étape limitante</b>	<b>35</b>
2.3.3.1	Hypothèse de pseudo-stationnarité du système	36
2.3.3.2	Forme de la vitesse	37
<b>2.3.4</b>	<b>Etude des variations de la réactivité surfacique de croissance</b>	<b>43</b>
2.3.4.1	Expressions des vitesses et des réactivités surfaciques de croissance	43
2.3.4.2	Méthode d'étude par décrochements	45
2.3.4.3	Méthode d'étude à partir des courbes cinétiques isobares	46
<b>2.3.5</b>	<b>Etude des cas mixtes</b>	
2.3.5.1	Cas mixte non pseudo-stationnaire	47
2.3.5.2	Cas mixte pseudo-stationnaire	47
<b>2.4</b>	<b>Modèles de diffusion</b>	<b>48</b>
<b>2.5</b>	<b>Influence du dopage sur le flux de diffusion</b>	<b>50</b>
<b>2.6</b>	<b>Bilan</b>	<b>52</b>
<b>CHAPITRE 3 : Etude expérimentale de l'oxydation</b>		<b>53</b>
<b>3.1</b>	<b>Matériaux</b>	<b>53</b>
<b>3.2</b>	<b>Etude cinétique de l'oxydation</b>	<b>54</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Corrosion sous vapeur d'eau</b>	<b>54</b>
3.2.1.1	Allure générale des courbes cinétiques de prise de masse	55
3.2.1.2	Etude du régime cinétique en pré-transition	56
3.2.1.2.1	<i>Pseudo-stationnarité des systèmes</i>	56
3.2.1.2.2	<i>Test du <math>\phi E</math></i>	60
3.2.1.2.3	<i>Variations de la réactivité de croissance en Fonction des contraintes physico-chimiques</i>	64
3.2.1.3	Etude de la transition cinétique et du régime post-transitoire	67
3.2.1.3.1	<i>Pseudo-stationnarité</i>	67
3.2.1.3.2	<i>Test du <math>\Phi E</math></i>	70
3.2.1.3.3	<i>Influence des variables intensives sur la vitesse</i>	72
3.2.1.4	Conclusions sur l'oxydation sous vapeur d'eau	77
<b>3.2.2</b>	<b>Oxydation sous oxygène</b>	<b>77</b>

3.2.2.1	Allure générale des courbes cinétiques de prise de masse	77
3.2.2.2	Etude des régimes cinétiques	78
3.2.2.2.1	<i>Pseudo-stationnarité des systèmes</i>	78
3.2.2.2.2	<i>Forme de la vitesse</i>	81
3.2.2.2.3	<i>Conclusion sur l'existence d'une étape limitante</i>	86
3.2.2.2.4	<i>Etude de l'influence de la pression partielle d'oxygène</i>	86
<b>3.3</b>	<b>Caractérisation des couches d'oxyde et du substrat</b>	<b>89</b>
3.3.1	Echantillons oxydés sous vapeur d'eau/hydrogène	89
3.3.2	Echantillons oxydés sous oxygène	95
3.3.3	Spectroscopie à décharge lumineuse	99
3.3.4	Quantité d'hydrogène absorbé dans le métal	102
<b>3.4</b>	<b>Comparaison du comportement à l'oxydation de différents alliages</b>	<b>107</b>
3.4.1	Comparaison des cinétiques d'oxydation d'alliages de zirconium	107
3.4.2	Influence du niobium sur la vitesse d'oxydation	110
3.4.3	Influence d'un dépôt de Platine sur la vitesse d'oxydation sous vapeur d'eau	111
<b>3.5</b>	<b>Synthèse des résultats</b>	<b>113</b>
<b>CHAPITRE 4 : Analyse et interprétation</b>		<b>115</b>
4.1	Données et calculs thermodynamiques	115
4.2	Régime cinétique en pré-transition	116
4.2.1	Zircaloy-4	117
4.2.1.1	Oxydation sous oxygène	117
4.2.1.2	Oxydation sous vapeur d'eau/hydrogène	120
4.2.2	Alliage ZrNbO	123
4.2.2.1	Oxydation sous oxygène	123
4.2.2.2	Oxydation sous vapeur d'eau/hydrogène	130



<b>4.2.3 Conclusion sur la pré-transition</b>	<b>135</b>
<b>4.3 Transition cinétique et post-transition</b>	<b>136</b>
<b>4.3.1 Transition cinétique et dégradation de la couche d'oxyde</b>	<b>136</b>
<b>4.3.2 Modélisation géométrique de la transition cinétique</b>	<b>136</b>
<b>4.3.3 Oxydation de Zy4 sous oxygène en post-transition</b>	<b>143</b>
<b>4.3.4 Oxydation de ZrNbO sous oxygène en post-transition</b>	<b>148</b>
<b>4.3.4 Conclusion sur l'oxydation sous oxygène en post-transition</b>	<b>150</b>
<b>4.3.6 Oxydation de Zy4 sous vapeur d'eau/hydrogène en post-transition</b>	<b>150</b>
<b>4.3.7 Oxydation de ZrNbO sous vapeur d'eau/hydrogène en post-transition</b>	<b>158</b>
<b>4.3.8 Conclusion sur l'oxydation sous vapeur d'eau en post-transition</b>	<b>161</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>163</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>167</b>
<b>Annexe A : Revue bibliographique</b>	<b>177</b>
<b>Annexe B : Equations fondamentales de la cinétique<sup>(Sou90)</sup></b>	<b>241</b>
<b>Annexe C : Modèles de diffusion</b>	<b>245</b>
<b>Annexe D : Flux couplés et influence du dopage sur la cinétique d'oxydation</b>	<b>265</b>
<b>Annexe E : Transformations thermomécaniques</b>	<b>273</b>
<b>Annexe F : Décapage des échantillons</b>	<b>275</b>
<b>Annexe G : Caractérisations des surfaces par XPS : application à l'impact du décapage chimique sur la cinétique d'oxydation</b>	<b>277</b>
<b>Annexe H : Analyse thermique : application aux études cinétiques</b>	<b>281</b>

<b>Annexe I :</b>	<b>Microstructure des couches d'oxyde : analyse par Microscopie Electronique à Balayage</b>	<b>287</b>
<b>Annexe J :</b>	<b>Distribution de l'hydrogène dans les couches : Spectroscopie de Glow Discharge Optical Spectroscopy (GDOS)</b>	<b>291</b>
<b>Annexe K :</b>	<b>Concentration d'hydrogène dans le métal : Analyse par catharométrie</b>	<b>293</b>
<b>Annexe L :</b>	<b>Oxydation de ZrNbO sous oxygène : détermination Des constantes intervenant dans l'expression de la Réactivité de croissance</b>	<b>295</b>

## INTRODUCTION

Les alliages de zirconium sont utilisés comme tubes de gainage du combustible nucléaire, en raison de leur faible pouvoir absorbant des neutrons, leur résistance à la corrosion et leurs propriétés mécaniques. Dans les réacteurs à eau pressurisée (REP), les gaines en Zircaloy-4 (alliage encore majoritairement utilisé) sont soumises à de fortes contraintes corrosives ( $T \sim 320^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 15\text{MPa}$ ). Ce processus de corrosion est en partie responsable de la fragilisation des tubes et de la limitation de leur durée de vie en réacteur. Pour augmenter le temps de séjour des gaines, FRAMATOME a développé, depuis quelques années, un nouvel alliage plus performant, contenant comme élément d'addition principal du niobium et qui remplacera le Zircaloy-4 à moyen terme. Outre le développement de nouveaux matériaux, une meilleure maîtrise des processus de corrosion peut permettre d'améliorer la longévité des gaines en réacteur. Notre étude s'inscrit dans ce contexte d'optimisation et de compréhension des mécanismes d'oxydation.

En l'état, les processus d'oxydation des alliages, que ce soit sous irradiation ou non, ne sont que partiellement compris. Il est généralement admis que l'étape limitant la vitesse d'oxydation est la diffusion des anions dans la couche d'oxyde. Cette hypothèse serait, pour certains systèmes réactionnels, remise en cause par des résultats récents. Enfin, l'origine de l'influence des précipités sur la vitesse est toujours méconnue.

Sur ces problèmes, notre objectif est d'apporter des réponses et des conclusions claires, susceptibles d'être un support fiable pour les travaux de recherche à venir. La finalité est, plus précisément, de confirmer ou d'infirmer, pour un système donné, les interprétations préexistantes sur les régimes cinétiquement limitants et de proposer une ou des interprétations sur les systèmes qui n'ont pas encore été étudiés. Enfin, il importe, pour nous de caractériser et d'intégrer l'impact des précipités et des éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation dans les mécanismes réactionnels.

Pour atteindre ces objectifs, des hypothèses, souvent admises, comme la pseudo-stationnarité du système et l'existence d'une étape limitante seront vérifiées expérimentalement grâce à des tests adaptés. De plus, au travers de l'étude des variations de la vitesse avec les variables intensives à l'aide de la méthode des décrochements utilisée au laboratoire, nous pourrions en déduire l'étape limitante si elle existe et valider les mécanismes réactionnels envisagés.

Deux alliages feront prioritairement l'objet de nos recherches : le Zircaloy-4 et le ZrNbO. Leur comportement à l'oxydation sera étudié sous oxygène et sous vapeur d'eau. L'étude morphologique des couches d'oxyde sera menée parallèlement à celle des régimes cinétiques. La caractérisation des couches formées sera principalement réalisée par microscopie électronique à balayage. Les techniques classiques de thermogravimétrie seront

utilisées pour suivre l'oxydation des alliages. Sur le plan cinétique, plusieurs composantes de la vitesse seront considérées :

- ① le temps ;
- ② la température ;
- ③ les pressions partielles.

Enfin, l'influence sur la vitesse de la teneur en éléments d'addition dans l'alliage a également été étudiée.

Ce mémoire va se décomposer en quatre chapitres. Le premier traite de l'état de l'art sur l'oxydation des alliages de zirconium et plus particulièrement sur les mécanismes et la vitesse d'oxydation de ces alliages. Le deuxième chapitre est consacré à la démarche et la méthodologie adoptées pour réaliser cette étude et répondre aux objectifs fixés. Dans une troisième partie, l'étude expérimentale de l'oxydation sera présentée, en insistant sur les implications cinétiques des résultats. Enfin, nous proposerons, dans le quatrième chapitre, des interprétations ou des voies d'investigations pour les différents régimes cinétiques étudiés et tenterons d'expliquer les différences de comportement des deux alliages vis à vis de l'atmosphère gazeuse oxydante.

# CHAPITRE 1

## Synthèse bibliographique

Cette étude bibliographique a pour but de faire le point sur l'état des connaissances concernant l'oxydation des alliages de zirconium. Compte tenu de l'approche cinétique adoptée et des objectifs fixés pour cette thèse, notre première préoccupation sera d'extraire de la littérature particulièrement fournie sur le sujet tout ce qui peut toucher de près ou de loin aux mécanismes d'oxydation de ces alliages. Dans un premier temps, il sera présenté quelques propriétés intrinsèques du zirconium et la composition des alliages qui nous intéressent. Deuxièmement, la structure cristallographique et l'état des défauts dans la zircone seront abordés afin de connaître les principales caractéristiques de cet oxyde. Les troisième et quatrième paragraphes seront respectivement consacrés à l'oxydation sous oxygène et sous eau liquide ou vapeur. Cinquièmement, nous nous intéresserons aux coefficients de diffusion dans la zircone en insistant sur le type de coefficients de diffusion introduits. Enfin, un bilan complet de l'état de la littérature sera effectué, pour préciser, d'une part, ce que l'on peut considérer comme acquis et d'autre part, les points sujets encore à polémiques.

Afin d'alléger le manuscrit, nous avons synthétisé et condensé la revue bibliographique complète de l'annexe 1, en une vingtaine de pages. Le plan de cette synthèse est semblable à celui de la revue détaillée.

### 1.1 Généralités sur les phases solides mises en jeu

Dans un réacteur nucléaire, les pastilles d'oxyde d'uranium sont soumises à un flux de neutrons, lesquels amorcent la fission nucléaire. Les gaines, qui contiennent ces pastilles, sont constituées d'alliage de zirconium. Ce dernier a été choisi en raison de sa faible section efficace de capture des neutrons, en d'autres termes, pour son caractère perméable à ces particules.

#### 1.1.1 Les phases métalliques

##### ☛ Le zirconium :

Le zirconium est un métal du groupe IV comme le titane, de structure cristalline à basse température de type hexagonal compact (phase  $\alpha$ ). Au delà de 860°C, la phase  $\beta$  de type cubique face centrée est la structure stable à pression atmosphérique. Ce métal est capable de solubiliser l'oxygène en grande quantité dans son réseau cristallin<sup>(Abr86)</sup> et de dissoudre dans une moindre mesure l'hydrogène<sup>(Bec62)</sup>.



Afin d'améliorer les propriétés intrinsèques des gaines de zirconium tant au niveau mécanique que vis-à-vis de la corrosion, il a été élaboré des alliages plus performants que le métal zirconium seul.

### ➤ Les alliages de zirconium :

L'alliage communément utilisé en tant que tube de gainage dans les réacteurs PWR (réacteur à eau pressurisée) est le Zircaloy-4 (Zy4). Celui-ci est composé d'une solution solide d'étain dans la phase  $\alpha$  et de précipités intermétalliques, appelés phases de Laves  $Zr(Fe, Cr)_2$ . Chronologiquement, avant l'adoption du Zircaloy-4, était employé un alliage de composition assez semblable à ce dernier, le Zircaloy-2 (Zy2). Celui-ci contient des précipités avec du nickel ( $Zr_2(Fe, Ni)$ ), en plus de ceux rencontrés dans le Zy4.

Framatome développe, depuis quelques années, un alliage avec du niobium comme élément d'addition principal. Celui-ci sera dénommé, dans toute la suite du manuscrit, ZrNbO. Il est constitué d'une solution solide de niobium dans la phase  $\alpha$ , de précipités  $\beta$ -Nb<sup>(Abr82)</sup> (à 85 % de niobium) et de précipités intermétalliques  $Zr(Fe, Cr, Nb)_2$ .

D'autres alliages à base de zirconium sont également utilisés dans l'industrie nucléaire. L'alliage Zr-2,5%Nb sert depuis longtemps comme tube de force dans les réacteurs CANDU (réacteur canadien fonctionnant avec de l'eau lourde). Enfin, dans les pays de l'Europe de l'Est, il est également employé l'alliage Zr-1%Nb (3) pour les gaines de combustible (tableau 1.1).

La composition chimique de tous les alliages évoqués précédemment est donnée dans le tableau 1.1.

	Zircaloy_2	Zircaloy_4	Zr-2,5Nb	Zr-1Nb(3)	ZrNbO
Sn	1,2-1,7	1,2-1,7			
Fe	0,07-0,2	0,18-0,24		0,006-0,012	0,015-0,06
Cr	0,05-0,15	0,07-0,13			
Ni	0,03-0,08				
Nb			2,5-2,8	0,95-1,05	0,8-1,2
O	0,1-0,14	0,1-0,14	0,12	0,05-0,07	0,09-0,18

Tableau 1.1 : composition des alliages de zirconium utilisés dans l'industrie nucléaire

Les données pour Zy2, Zy4 et Zr-2,5Nb correspondent aux normes ASTM<sup>(IAE98)</sup>. L'étude réalisée au cours de cette thèse traite exclusivement du Zircaloy-4 et de ZrNbO.

Le rôle des différents éléments d'alliage, leurs limites de solubilité dans le métal, la taille des précipités et des grains et les procédés d'élaboration de l'alliage Zy4 sont décrits dans l'annexe A §1.1.1.

Après avoir détaillé la composition des alliages étudiés, le paragraphe suivant sera consacré à l'oxyde de zirconium : structure cristallographique et défauts dans l'oxyde de zirconium.

## 1.1.2 Les oxydes de zirconium

---

Lors de l'oxydation des gaines par l'eau, une couche d'oxyde se forme en surface du métal.

Il existe trois variétés polymorphiques de zircone, la monoclinique ( $T < 1075^{\circ}\text{C}$ ), la quadratique ( $T < 1900^{\circ}\text{C}$ ) et la cubique, stable au-delà de  $2000^{\circ}\text{C}$ .

- ☛ Comme nos expériences ont été réalisées à des températures de l'ordre de  $500^{\circ}\text{C}$ , l'oxyde recouvrant l'alliage au cours de l'oxydation devrait être de la zircone monoclinique, phase stable à cette température. En fait, la forme quadratique peut aussi exister dans un domaine de température beaucoup plus faible. Plusieurs facteurs participent à sa stabilisation : les contraintes de compression<sup>(Abr86)</sup>, la taille des grains<sup>(Met92, Bar95)</sup> et la concentration en défauts ponctuels<sup>(Kou91)</sup>.
- ☛ La zircone est généralement considérée comme un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques. Le degré d'ionisation de ces dernières dépend de la température. Qualitativement, elles seront d'autant plus ionisées que la température sera élevée. Concernant les défauts intrinsèques et extrinsèques rencontrés dans la zircone dopée, par exemple, à l'yttrium, les défauts prédominants sont les lacunes ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) et les ions yttrium ( $Y'_{\text{Zr}}$ ), dont les concentrations sont liées par l'électroneutralité. Ces deux défauts, au-delà d'une certaine concentration en dopant, peuvent s'associer sous forme de complexe<sup>(Bau84)</sup>.
- ☛ Lorsque la zircone est placée dans une atmosphère humide, la vapeur d'eau peut réagir avec les lacunes pour former soit des protons en position interstitielle<sup>(Wag68)</sup> soit des ions hydroxydes<sup>(Met92)</sup>. Elle a également un effet accélérateur sur le grossissement des grains de zircone quadratique et sa présence favorise par conséquent la transformation polymorphique quadratique-monoclinique<sup>(Guo98)</sup>.

En annexe A §1.1.2, tous ces points sont davantage détaillés et la conductivité de la zircone est présentée.

Intéressons-nous maintenant à l'oxydation sous oxygène.

## 1.2 Oxydation sous oxygène

---

### 1.2.1 Régimes cinétiques sous oxygène

---

D'une manière générale, quel que soit l'alliage considéré, le profil de prise de masse présente deux régimes cinétiques, l'un pré-transitoire sub-parabolique, l'autre post-transitoire, assimilable à une loi cinétique quasi-linéaire.

### 1.2.1.1 Lois et modèles cinétiques en pré-transition

---

Compte tenu de la stricte décroissance de la vitesse d'oxydation avec l'avancement de la réaction, il est souvent admis que celle-ci est limitée par la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde.

D'un point de vue phénoménologique, plusieurs interprétations ont été envisagées pour expliquer l'écart entre la loi parabolique (2<sup>e</sup> loi de Fick dans l'approximation de Wagner) et la courbe cinétique expérimentale:

- ① diffusion de l'oxygène aux joints de grains<sup>(Ber65)</sup> et, plus généralement, par des voies courts-circuits<sup>(Sme61)</sup> ;
- ② diffusion sous champ en présence de charges d'espace<sup>(Eil93)</sup> ;
- ③ diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal<sup>(Deb62, Wal64)</sup> ;
- ④ régime mixte de diffusion et de réaction d'interface<sup>(Pet98, Ver00)</sup> ;
- ⑤ diffusion dans une couche non homogène<sup>(Gar95)</sup>.

Aussi, de nombreuses lois mathématiques, notamment la loi puissance, ont été utilisées pour décrire l'évolution des courbes cinétiques. Deux lois n'ont cependant pas été testées, celle de Mott et Cabrera<sup>(cab48)</sup> et celle proposée par U.R. Evans<sup>(Eva47)</sup>, puis démontrée, en 1977, par M. Cournil et G. Thomas<sup>(Cou77)</sup>.

Nous nous inspirerons des lois proposées dans ce paragraphe pour interpréter nos courbes cinétiques.

En annexe A § 1.2.1.1, nous avons réalisé une étude critique des modèles proposés et recensé de manière presque exhaustive, l'ensemble des lois utilisées pour décrire les courbes d'oxydation.

Après la pré-transition, la vitesse augmente pour atteindre une valeur quasi-constante. La phase, pendant laquelle la vitesse croît, est appelée transition cinétique.

### 1.2.1.2 Transition cinétique

---

La transition cinétique est généralement interprétée en termes de dégradation de la couche dense protectrice formée en pré-transition sur les alliages de type zircaloy. Cette interprétation est inspirée par la différence de morphologie entre les couches d'oxyde pré et post-transitoires. En effet, les premières sont relativement compactes et présentent quelques fissures réparties aléatoirement alors que les couches post-transitoires sont poreuses avec un réseau de fissures très développé<sup>(Bra70, Ari01, Nak93)</sup>.

En l'état, l'origine de cette dégradation est encore sujette à polémiques. Plusieurs hypothèses ont néanmoins été proposées pour expliquer l'origine de cette dégradation :

- ① origine mécanique : relaxation des contraintes (Bra70) ;
- ② origine chimique : transformation polymorphique de zircon quadratique en zircon monoclinique (Pet00, Ari01) ;
- ③ origine mécano-chimique : régions craquelées dues à la présence de précipités (Plo 79).

Mais aucune de ces interprétations n'est satisfaisante et le facteur prépondérant de cette déstructuration n'a pas encore été clairement identifié. Une analyse approfondie de ces hypothèses est proposée en annexe A § 1.2.1.2.

Après la transition, se met en place un régime cinétique « quasi-linéaire », appelée post-transition.

### 1.2.1.3 Post-transition

---

Le problème inhérent à la post-transition réside premièrement dans la description de la loi expérimentale. Certains considèrent que la loi est linéaire (Cox87, Ver00) alors que d'autres estiment qu'il s'agit d'une succession de régimes paraboliques (Bos99).

Concernant la première citée et plus particulièrement son régime cinétique, trois interprétations ont été envisagées :

- ① la vitesse est limitée par la diffusion de l'oxygène dans une couche dense d'épaisseur constante ;
- ② la vitesse est limitée par le flux de diffusion du gaz oxydant dans la couche poreuse (Daw68) ;
- ③ le milieu oxydant a accès directement au substrat (Cox87).

Mais toutes ces interprétations présentent des lacunes et ne sont pas à même d'expliquer l'ensemble des effets observés (cf. annexe A § 1.2.1.3).

Le paragraphe suivant est consacré à l'influence des variables intensives sur la vitesse d'oxydation, que ce soit en pré-transition ou en post-transition (température, pression partielle d'oxygène ...).

## 1.2.2 Influence des variables intensives sur la vitesse d'oxydation

---

### 1.2.2.1 Influence de la température

---

- ☛ Les énergies d'activation apparentes proposées dans la littérature pour le régime pré-transitoire sont très dispersées (IAE98). Cette dispersion résulte du fait que la valeur de ces énergies dépend du modèle ou de la loi adoptée pour représenter les courbes cinétiques (cf annexe A § 1.2.2.1).

- ☛ La température peut également affecter l'épaisseur à partir de laquelle la transition cinétique commence. Généralement, le début de la transition cinétique est définie par le minimum de vitesse. Compte tenu de cette définition de la transition, il est observé, expérimentalement, que l'épaisseur à la transition augmente avec la température<sup>(Daw68)</sup>.
- ☛ Peu d'articles sont consacrés à la dépendance de la vitesse avec la température en post-transition.

La deuxième variable intensive intéressante est la pression partielle d'oxygène. Que sait-on de son influence sur la vitesse ?

### 1.2.2.2 Influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse d'oxydation

- ☛ En pré-transition, la majorité des articles conclut à l'indépendance de la vitesse avec la pression partielle d'oxygène, quel que soit le domaine de pression étudié<sup>(Por60, Ari98, Wes64)</sup>. Seuls B. Cox<sup>(Cox87)</sup> et N. Pétigny<sup>(Pet98)</sup> ont montré que la pression d'oxygène avait un effet accélérateur sur la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 en pré-transition. Les résultats de N. Pétigny ont été obtenus avec des échantillons décapés avec une solution d'acide fluorhydrique. Et, ce décapage est à l'origine d'un dépôt, non négligeable, de fluor à la surface de l'échantillon<sup>(Garz91, Daw68)</sup>, lequel modifie la vitesse d'oxydation. B. Cox considère, quant à lui, que cette influence de la pression n'est pas significative. En résumé, nous retiendrons, que, quel que soit l'alliage, la vitesse d'oxydation pré-transitoire dépend peu ou prou de la pression partielle d'oxygène.
- ☛ La pression d'oxygène joue un rôle sur la transition cinétique. Premièrement, l'épaisseur de transition, définie comme précédemment (cf. § 1.2.2.1), diminue quand cette variable augmente<sup>(Daw68)</sup>. D'autre part, la dépendance de la vitesse avec la pression d'oxygène varie pendant la transition cinétique, d'après les résultats obtenus par B. Cox sur Zy2<sup>(Cox87)</sup>.
- ☛ En post transition, la vitesse d'oxydation du Zircaloy-2 est proportionnelle à la pression d'oxygène. L'auteur, B. Cox, en conclut que le flux de réactants à travers les pores de la couche externe est l'étape limitante en post-transition. Cette analyse rejoint celle proposée par J. K. Dawson<sup>(Daw68)</sup>. Contrairement au cas précédent, certaines études sur l'influence de la pression d'oxygène ont été réalisées en condition isotherme-isobare. D'après les travaux de J. Nakamura<sup>(Nak93)</sup>, la constante cinétique du régime linéaire en fonction de la pression partielle suit une loi puissance dont l'exposant est de l'ordre de 0,15. Il est clair que cette influence n'est pas en accord avec la dépendance proportionnelle observée par B. Cox. Sur ce problème, il importe, compte tenu des objectifs induits par le sujet, de trouver une (des) interprétation(s) susceptible(s) d'expliquer ces résultats a priori contradictoires.



Le paragraphe suivant porte, en partie, sur l'impact des précipités sur la vitesse d'oxydation.

### **1.2.3 Influence des éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation**

Les alliages type zircaloy sont constitués, entre autres, d'étain en solution solide dans le zirconium.

#### **1.2.3.1 Influence de l'étain sur la vitesse**

L'étain joue un rôle du premier ordre sur le temps à la transition<sup>(Por60)</sup>. Qualitativement, plus la teneur en étain est forte, plus la transition cinétique se produit tôt (cf. annexe A §1.2.3).

Les alliages type zircaloy contiennent également des précipités intermétalliques, à base de fer, chrome ou nickel (zircaloy-2).

#### **1.2.3.2 Influence des précipités intermétalliques sur la vitesse d'oxydation**

Quel que soit l'élément d'addition considéré (Fe, Cr, Ni), sa teneur dans l'alliage binaire étudié n'a pas d'influence sur la vitesse d'oxydation pré-transitoire<sup>(Bar01)</sup>. Ces binaires ne présentent pas, par ailleurs, de transition cinétique<sup>(Por60)</sup> pour la durée de l'étude.

Après cette synthèse sur la vitesse d'oxydation sous oxygène, le paragraphe suivant est consacré à la structure des films d'oxyde formés lors de la corrosion. Il présentera, dans un premier temps, l'aspect général des couches pré-transitoires et post-transitoires puis la taille des grains, le taux de zircone quadratique ainsi que le niveau de contraintes.

### **1.2.4 Structure de la couche d'oxyde**

#### **1.2.4.1 Morphologie des couches d'oxyde**

En pré-transition, les films sont relativement compacts avec de rares fissures aléatoirement distribuées. L'interface métal/oxyde est extrêmement ondulée et irrégulière<sup>(Par96)</sup>.

En post-transition, les couches<sup>(Bra70, Ari01, Nak93)</sup> présentent, d'une part, de larges fissures parallèles à l'interface métal/oxyde et d'autre part des porosités ouvertes, très marquées, perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Ces dernières permettent au milieu oxydant d'accéder à une interface localisée plus près de l'interface métal/oxyde, comparativement à la surface de l'échantillon.

### **1.2.4.2 Porosité des couches d'oxyde**

---

Au moyen de la porosimétrie à mercure, B. Cox a montré<sup>(Cox87)</sup> que le rayon moyen (rayon équivalent) des pores est de l'ordre de 8nm pour le zircaloy2. Ces pores sont présents au niveau de l'interface métal/oxyde, ce qui tend à prouver, selon lui, que le milieu oxydant est susceptible via ces pores d'atteindre l'interface métal/oxyde.

Dans le cas de Zr<sub>2,5</sub>Nb, la contribution des pores dont le rayon est supérieure à 2-3 nm n'est pas significative.

Le paramètre central, permettant de caractériser l'état de la couche d'oxyde, est la teneur en zircone quadratique, laquelle est corrélée à la taille des grains, aux contraintes de compression et à la concentration en défauts dans la couche. Le paragraphe suivant traite des corrélations entre ces facteurs et des variations de la teneur de cette phase dans la couche.

### **1.2.4.3 Variations du taux de zircone quadratique dans la couche et évolution des facteurs stabilisant cette phase**

---

Quel que soit l'alliage étudié, il existe, dans les couches pré-transitoires, un gradient de zircone quadratique. Celui-ci est plus marqué dans celles obtenues sur Zircaloy-4 (variation de 30 à 10 % en surface) que sur ZrNbO (variation de 8 à 4 % en surface)<sup>(Pet00)</sup>.

Concernant la quantification des contraintes de compression dans les couches, les résultats expérimentaux divergent d'une étude à l'autre et sont fortement dépendants de la technique utilisée<sup>(Ari01, Pet00)</sup> (cf annexe A § 1.2.4.3). Néanmoins, les conclusions tirées par les deux auteurs précédents, T. Arima et N. Pétigny, vont dans le même sens, à savoir, les contraintes de compression ne peuvent expliquer, à elles seules, la stabilisation de la phase quadratique.

En l'état, le facteur stabilisateur du premier ordre n'a toujours pas été déterminé<sup>(Pet98)</sup>.

L'objectif premier de ma thèse, étant de caractériser les différences entre Zircaloy-4 et ZrNbO, de comportement vis-à-vis de la corrosion, le paragraphe suivant est, par conséquent, consacré à la comparaison des vitesses d'oxydation de ces deux alliages sous oxygène.

## **1.2.5 Différence de réactivité entre les alliages Zy4 et ZrNbO**

---

### **1.2.5.1 Comparaison des lois cinétiques**

---

Les allures générales des courbes d'oxydation de Zy4 et ZrNbO sont semblables quel que soit le régime considéré<sup>(Bos99)</sup>.

De plus, il est reconnu que l'alliage ZrNbO s'oxyde plus rapidement que le Zircaloy-4 sous oxygène<sup>(Pet98, Bos99)</sup> (tous deux à l'état recristallisé).

Les courbes cinétiques de Zircaloy-4 sont interprétées par une succession de lois paraboliques<sup>(Bos99)</sup>, ou cubiques<sup>(Pet98, Por60)</sup>. Pour ZrNbO, comme la loi parabolique complète permet de décrire correctement les courbes cinétiques, les deux auteurs précédents, P. Bossis et N. Pétigny, concluent à un régime mixte de réaction d'interface et de diffusion sans préciser la réaction d'interface intervenant dans le contrôle de la vitesse.

D'autre part, il importe de présenter les interprétations de B. Cox<sup>(Cox87)</sup> concernant les régimes cinétiques des alliages Zircaloy-2 et Zr2,5%Nb. Les courbes intégrales mettent une nouvelle fois en évidence que l'alliage Zr2,5%Nb s'oxyde plus vite que Zircaloy-2, quel que soit l'avancement. Au niveau des lois cinétiques en pré-transition, celle relative à Zircaloy-2 est cubique alors que celle de Zr2,5%Nb est para-linéaire. Le profil cinétique de Zr2,5%Nb résulte, selon l'auteur, de la formation, au delà d'un certain avancement, d'une couche externe poreuse, qui coexiste avec une couche dense interne d'épaisseur constante. En post-transition, la loi cinétique est linéaire pour Zircaloy-2. D'après B. Cox, l'oxyde, après la transition cinétique, est totalement poreux et donc perméable à l'oxygène gazeux. Finalement, l'auteur interprète la différence de comportement entre les deux alliages en termes de différence de perméabilité de la couche d'oxyde vis-à-vis du milieu oxydant.

Certains ont essayé d'infirmer ou de confirmer l'hypothèse d'un cas mixte stationnaire de diffusion et de réaction d'interface pour interpréter les courbes cinétiques obtenues avec ZrNbO en pré-transition. Pour ce faire, ils ont déposé un métal noble sur des échantillons pré-oxydés et étudié son influence sur la vitesse.

#### **1.2.5.2 Effet d'un dépôt d'un métal noble en surface de l'oxyde sur la vitesse**

La vitesse d'oxydation de l'alliage ZrNbO en pré-transition est affectée par un dépôt de platine, contrairement à celle du Zircaloy-4. L'auteur de cette étude, J. J. Vermoyal<sup>(Ver00)</sup>, en déduit qu'une réaction d'interface externe intervient dans le contrôle de la vitesse de ZrNbO. Et, compte tenu de la stricte décroissance de la courbe de vitesse en présence de platine, il conclut que la vitesse de ZrNbO est régie par un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface externe.

Après avoir cherché à comprendre les mécanismes d'oxydation sous oxygène, les scientifiques se sont intéressés plus particulièrement à la réactivité des alliages à base de zirconium avec l'eau liquide ou la vapeur puisque les gaines en réacteur sont oxydées, sous irradiation, par de l'eau sous haute pression (15 MPa à 340°C).

## 1.3 Oxydation sous eau

---

### 1.3.1 Régimes cinétiques sous eau

---

Quel que soit l'alliage, le profil cinétique se décompose en deux domaines distincts, l'un pré-transitoire, dont la loi est sub-parabolique, et l'autre post-transitoire, caractérisé par une succession de régimes "paraboliques", dont l'ajustement moyen est linéaire.

Ce paragraphe sur l'oxydation sous eau sera structuré de manière sensiblement analogue au paragraphe précédent.

#### 1.3.1.1 Lois et modèles en pré-transition sous eau

---

Comme pour l'oxydation sous oxygène, l'hypothèse d'une diffusion limitante des ions oxygène dans la couche d'oxyde est généralement admise.

La problématique, concernant l'écart observé entre la courbe expérimentale et la loi parabolique, s'est également posée dans le cas de la corrosion sous eau. Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer cet écart :

- ☛ diffusion aux joints de grains, dans une couche d'oxyde où la taille des grains varie<sup>(Sab75, Mat94, Bar95)</sup> ;
- ☛ diffusion parallèle de l'oxygène aux joints de grains et en volume<sup>(God91)</sup> ;
- ☛ diffusion aux joints de grains sous contraintes<sup>(Dol83)</sup> .

Pour les derniers travaux cités, une analyse critique est proposée en annexe A § 1.3.1.1.

Le tableau 1.2 regroupe les différentes lois proposées dans la littérature, que ce soit sous oxygène ou sous vapeur d'eau.

Après le régime pseudo-parabolique du début d'oxydation vient une phase transitoire où il se produit une forte accélération de la vitesse appelée transition cinétique.

auteurs	lois
M. Parise <sup>(Par96)</sup>	$x^\beta - x_0^\beta = kt$ où $x$ est l'épaisseur d'oxyde, $x_0$ l'épaisseur initiale d'oxyde, $k$ une constante et $t$ le temps
G. P. Sabol <sup>(Sab75)</sup>	$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x^2}$ (loi cubique)
W. W. Smeltzer <sup>(Sme61)</sup>	$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 + k_2 e^{-k_3 t}}{x}$ où $k_1$ , $k_2$ et $k_3$ sont des constantes
G. A. Eloff <sup>(Elo93)</sup>	$\Delta W(t) = \Delta W_\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]^{1/2}$ où $\Delta W$ est la prise de masse, $\Delta W_\infty$ la prise de masse à temps infini, $t$ le temps d'oxydation et $\tau$ un temps caractéristique.
N. Cabrera <sup>(Cab48)</sup>	$\frac{dx}{dt} = k_1 \sinh\left(\frac{k_2}{x}\right)$
U. R. Evans <sup>(Eva47)</sup>	$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x} \exp(-k_2 x)$
J. J. Vermoya <sup>(Ver00)</sup>	$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 + k_2 x - \sqrt{k_3 + k_4 x + k_5 x^2}}{x^2}$ où $k_4$ et $k_5$ sont des constantes

Tableau 1.2 : lois de diffusion rencontrés dans la littérature.

### 1.3.1.2 Transition cinétique

Compte tenu de la structure poreuse observée par microscopie électronique à balayage en post-transition, la transition cinétique est généralement interprétée en termes de dégradation de la couche dense formée en pré-transition. Cette dégradation facilitant a priori l'accès du milieu oxydant à l'interface métal/oxyde s'accompagne d'une augmentation de la vitesse d'oxydation. Pour expliquer ce phénomène, les mécanismes de déstructuration envisagés sous eau sont sensiblement analogues à ceux proposés sous oxygène (cf. annexe A § 1.3.1.2) (relaxation des contraintes, transformation polymorphique quadratique-monoclinique).

### 1.3.1.3 Lois et modèles en post-transition

#### ☛ Description classique du comportement cinétique en post-transition :

Quelle que soit l'évolution temporelle des zones réactionnelles, la quasi-totalité des interprétations proposées en post-transition supposent implicitement que **l'étape limitante est la diffusion des ions oxygènes dans la couche dense.**

Pour expliquer les variations de la vitesse au cours du temps, deux théories ont été élaborées :

- ✎ la couche d'oxyde, après la transition, est composée de deux couches, l'une poreuse, l'autre dense, celles-ci ayant chacune des épaisseurs relativement uniformes ; au-delà d'un certain avancement, l'épaisseur de la couche dense n'évoluant plus dans le temps, la loi cinétique devient linéaire<sup>(Gar99)</sup> ;
- ✎ localement, pour une zone donnée, la transition se traduit par un accès direct du milieu oxydant au métal. Qualitativement, chaque zone de l'interface admettrait une épaisseur de transition propre, liée à la formation de fissures parallèles à l'interface métal/oxyde et déphasée dans le temps<sup>(Bry79, Par96)</sup>. Le profil cinétique de ces différentes zones suivrait, quel que soit l'avancement, une loi sub-parabolique identique au régime pré-transitoire. Par conséquent, la vitesse post-transitoire serait prédéterminée par la phase initiale d'oxydation et il suffirait pour décrire l'ensemble de la loi cinétique de déterminer les caractéristiques du régime pré-transitoire et celles de la transition (définition du temps à la transition).

#### ✎ **Hypothèse d'un changement de régime limitant :**

L'un des seuls à envisager un changement de mécanisme réactionnel ou de processus limitant entre la pré-transition et la post-transition, est Peter Rüdling<sup>(Rüd99)</sup>. Comme la présence d'hydrogène dans le métal influe sur la vitesse post-transitoire mais pas sur celle en pré-transition, le mécanisme post-transitoire est donc différent de celui en pré-transition.

Cette hypothèse d'un changement de régime limitant sera discutée dans la suite de ce manuscrit.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence des variables intensives et des éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation.

### **1.3.2 Variables intensives influant sur la vitesse d'oxydation**

---

Compte tenu de l'objet de l'étude, il est nécessaire de connaître l'état de l'art concernant l'effet de la pression d'eau sur la vitesse.

#### **1.3.2.1 Influence de la pression d'eau**

---

- ✎ Dans le domaine des basses pressions de vapeur d'eau (quelques hectopascals), la vitesse d'oxydation de  $Zn$  en pré-transition est insensible à une variation de la pression partielle de vapeur d'eau<sup>(Daw68, Cox62)</sup>. En post-transition, les conclusions divergent, quant à l'effet de la vapeur d'eau sur la vitesse<sup>(Daw68, Cox62)</sup> (cf. annexe A § 1.3.2.1). Enfin, d'après J. K. Dawson, l'épaisseur de transition est d'autant plus faible que la pression est forte.



Les conclusions sont donc contradictoires en post-transition et divergent suivant les auteurs.

- ☛ Pour des pressions de vapeur d'eau supérieures à la pression atmosphérique, Y. Ok<sup>(Ok98)</sup> a mis en évidence un très faible effet accélérateur de la vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation que ce soit en pré ou en post-transition. Aucune interprétation sur l'effet de cette variable n'est proposée par l'auteur.

### **1.3.2.2 Influence des éléments d'addition sur la vitesse**

---

Nous présenterons, dans un premier temps, l'effet des atomes « étrangers » constitutifs du Zircaloy-4 puis nous nous pencherons sur l'impact de ceux de ZrNbO sur la vitesse.

#### ☛ **Influence de l'étain :**

En pré-transition, les avis divergent quant à l'effet de cet élément sur la vitesse. Son influence cinétique est, de toute manière, incontestablement faible.

Qualitativement, d'un point de vue cinétique, l'étain joue un rôle prépondérant sur le temps à la transition<sup>(Bar95)</sup>. Ce temps augmente quand la teneur en étain diminue. En post-transition, d'après M. Harada, la vitesse d'oxydation croît avec sa concentration dans le binaire Zr-Sn<sup>(Har91)</sup>.

Concernant la stabilisation de la phase quadratique par l'étain, plusieurs analyses de ce problème ont été proposées mais les conclusions, étant totalement opposées, nous ne les présenterons pas dans cette synthèse (cf. annexe A § 1.3.2.2).

En l'état, il est clair que l'étain intervient dans le déclenchement de la transition mais son impact est encore méconnu. Qu'en est-il des éléments fer et chrome ?

#### ☛ **Influence du fer et du chrome :**

La présence des précipités à base de fer et/ou de chrome est indispensable à une bonne tenue à la corrosion des alliages sous eau<sup>(Mur00, Bar01, Iso99)</sup>. D'autre part, plus les précipités sont petits et dispersés, plus l'alliage présente une forte résistance à la corrosion. En fait, le paramètre principal<sup>(Bar01)</sup> régissant la vitesse d'oxydation serait non pas la taille de ces précipités mais leur fraction volumique dans la matrice, ce paramètre jouant un rôle d'autant plus important que la pression d'eau est forte.

En présence d'étain, la vitesse en post-transition est d'autant plus faible que la concentration en fer est forte<sup>(Bro00)</sup>. Enfin, le ratio fer/chrome est également un paramètre influant sur la vitesse : la résistance à la corrosion est optimale pour des ratios compris entre 1,5 et 5 (ratio nominal = 1,7).

## ☛ Influence du niobium et des précipités $\beta$ -Nb sur la vitesse :

Les alliages de type Zr-Nb, composés des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , ne résistent pas très efficacement à l'oxydation (cf. annexe1 § 1.1.1). De plus, l'absence de précipités  $\beta$ -Nb dans la matrice  $\alpha$ Zr est préjudiciable à la tenue à la corrosion<sup>(Kle63)</sup>. D'autre part, la vitesse ne dépend ni du nombre de ces précipités ni de leur concentration dans la matrice ; seule importe leur présence<sup>(Cho95)</sup>.

Enfin, K. N. Choo et ses collaborateurs<sup>(Cho95)</sup> ont également démontré que la vitesse d'oxydation augmentait avec la teneur en niobium en solution solide dans la matrice. Ils en déduisent que l'étape de réduction des protons intervient dans le contrôle de la vitesse.

Nous allons maintenant aborder un paragraphe portant sur la structure et les propriétés de la couche d'oxyde formée à la surface du métal.

### **1.3.3 Etat des couches d'oxyde formées lors de l'oxydation des alliages de zirconium**

---

L'étude de la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium est indissociable des problèmes de diffusion dans les oxydes. Pour appréhender justement ces phénomènes, il est nécessaire de connaître la morphologie et la structure cristalline des couches, les défauts ponctuels ainsi que les propriétés conductrices du film.

#### **1.3.3.1 Structure de la couche**

---

Nous allons nous intéresser tout d'abord à la forme et à la taille des grains.

- ☛ Quel que soit l'alliage, la taille des grains croît faiblement avec l'avancement de la réaction. Leur diamètre est de l'ordre de 10 à 30 nm<sup>(Par96)</sup>. Quant à leur morphologie, ceux-ci se présentent, quel que soit le régime, sous forme colonnaire<sup>(Bei94, Bos99)</sup>. Soulignons, enfin, qu'il existe également des grains équiaxes en extrême surface<sup>(Pec96)</sup>.

La coexistence de la zircone quadratique avec la phase monoclinique est un fait avéré et démontré quelle que soit la technique utilisée. Il importe, en outre, de connaître sa distribution dans la couche.

#### ☛ Distribution et stabilisation de la phase quadratique dans l'oxyde :

Les grains colonnaires évoqués précédemment sont essentiellement constitués de zircone monoclinique. La zircone quadratique est, quant à elle, principalement concentrée à l'interface métal/oxyde.

Pour certains<sup>(God00, Garz91)</sup>, la stabilisation de cette variété cristallographique résulte des contraintes de compression à l'interface interne. Mais, ces résultats et plus

particulièrement cette corrélation entre la teneur en zircon quadratique et le niveau de contraintes sont contestés, sur le plan technique, par d'autres chercheurs<sup>(Bar01)</sup>. En effet, à l'opposé des résultats précédents, P. Barberis a montré que le facteur stabilisant du premier ordre est la taille des grains de l'oxyde. Enfin, d'autres estiment qu'à l'effet stabilisateur des contraintes s'ajoute celui des précipités <sup>(Wik96, Hut95)</sup>.

En conclusion, les avis sont donc très divergents sur ce problème de la stabilisation de la phase quadratique et sur les variations de la proportion de cette phase (cf. annexe A § 1.3.3.1).

Enfin, il importe, pour la suite de ce manuscrit, de décrire clairement la structure de l'interface métal/oxyde.

#### ☛ **Microstructure de l'interface métal/oxyde :**

Compte tenu de la limite de solubilité de l'oxygène dans le zirconium, il existe toujours dans la matrice une quantité non négligeable de cet élément, inséré en position interstitielle dans le réseau hexagonal compact. Concernant plus spécifiquement la structure de l'interface considérée, celle-ci, d'après Anada <sup>(Ana96)</sup>, serait subdivisée en deux sous-couches, l'une composée de sous-oxyde d'environ 200nm et l'autre très fine (~80 nm) constituée essentiellement de zircon quadratique. La présence de cette couche de sous-oxyde a également été observé par P. Bossis et coll. <sup>(Bos00)</sup>.

La présence de fissures, de pores, de dislocations et des joints de grains peut modifier, de manière conséquente, le flux de diffusion et donc la vitesse d'oxydation.

### **1.3.3.2 Défauts microniques**

---

Les deux sous-paragraphes suivants sont respectivement consacrés à la distribution des fissures et à la répartition des pores.

#### ☛ **Forme et distribution des fissures dans la couche d'oxyde :**

Les fissures observées sur Zy4 apparaissent périodiquement<sup>(Par96, Bos01)</sup>. Cette périodicité est à corréler au cycle de transitions cinétiques. Pour ZrNbO, la distribution des fissures est relativement uniforme. Au niveau de la taille, quel que soit l'alliage et l'avancement de la réaction, la largeur des fissures est de l'ordre de quelques dixièmes de micromètre. Enfin, indépendamment de l'alliage, la densité de fissures<sup>(Bos99)</sup> est de l'ordre de 0,25  $\mu\text{m} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  soit 0,5 fissure  $\cdot \mu\text{m}^{-2}$  (pour des couches d'épaisseur supérieure à 3  $\mu\text{m}$ ).

#### ☛ **Porosités dans la couche d'oxyde :**

Pour les oxydes uniformes en pré-transition, Beie et ses collaborateurs<sup>(Bei94)</sup> remarquent la présence de pores de tailles variables. Ces pores ne sont pas interconnectés à la

surface. Le milieu oxydant ne pénètre donc pas dans la couche d'oxyde et n'atteint pas directement l'interface métal/oxyde. En post-transition, les auteurs observent seulement une concentration plus importante de ces pores. P. Bossis<sup>(Bos99)</sup> distingue, quant à lui, deux types de pores :

- ① les pores filiformes, de diamètre inférieur à 10 nm, parallèles à l'interface métal/oxyde qui peuvent correspondre à des dé-cohésions au pied des colonnes et qui peuvent être interconnectés entre eux ;
- ② les pores sphériques, de quelques nanomètres de diamètre, non interconnectés entre eux, et qui peuvent être localisés soit aux joints de grains soit dans les grains.

Par ailleurs, son travail montre également que ces pores existent avant et après la transition cinétique et ne sont pas, par conséquent, à l'origine de ce changement de régime.

Une analyse de l'impact des fissures et des pores sur le flux de diffusion est proposée en annexe A § 1.3.3.2.

L'oxydation des précipités dans la couche se traduit par la formation de défauts extrinsèques, issus de la dissolution des éléments d'addition constitutifs de ces précipités. Et suivant leur degré d'oxydation, ces éléments d'addition sont susceptibles, via l'électroneutralité, de modifier la vitesse d'oxydation.

### **1.3.3.3 Défauts ponctuels**

---

Avant d'aborder l'état d'oxydation des défauts extrinsèques dans l'oxyde, présentons l'état de l'art sur la transformation des précipités de Zircaloy-4 au cours de la corrosion<sup>(Pec93)</sup> ainsi que celle des précipités  $\beta$ -Nb<sup>(Pec93)</sup>.

Brièvement, pour une épaisseur d'oxyde inférieure à 0,3 $\mu$ m, les précipités, quels qu'ils soient, ne sont pas encore oxydés. Au delà de cette épaisseur, ils sont soit amorphes, soit partiellement oxydés. La structure cristalline des précipités oxydés est de type quadratique ou cubique.

Lors de l'oxydation des précipités Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> de l'alliage Zy4, le fer reste dans un premier temps à l'état métallique, ségrège à la périphérie des précipités puis se dissout en partie dans l'oxyde. En effet, le ratio fer-chrome, initialement de 1,7, décroît jusqu'à environ 0,5.

Quant aux précipités  $\beta$ -Nb de l'alliage ZrNbO, ceux-ci deviennent très rapidement amorphes avec des concentrations en niobium nettement plus faibles que celles initiales (10 à 50% au lieu de 85%). Par conséquent, une quantité importante de niobium se dissout dans la matrice. Suivant son degré d'oxydation, cet élément, comme le fer, va modifier les propriétés conductrices de la zircone (cf. § 1.3.3.4).

L'état d'oxydation des éléments d'addition a été suivie par deux techniques : la spectroscopie Mossbauer, pour le fer et l'étain et la spectroscopie de photoélectrons. Dans la littérature, trois éléments principaux ont été étudiés.

☛ Le fer dans la couche se présente sous trois formes distinctes <sup>(Pec99)</sup> :

- ☛  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , en solution solide dans la zirconite ;
- ☛  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ , soit dans les précipités intermétalliques ;
- ☛  $\alpha\text{-Fe}$ , soit sous forme métallique.

Cette présence du fer à l'état métallique corrobore les analyses par MET des précipités réalisées par D. Pécheur.

☛ L'étain, quant à lui, précipite sous forme d'oxyde ( $\text{SnO}$ ), de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ )<sup>(Saw98)</sup> ou d'hydroxydes ( $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ) ou reste à l'état métallique  $\beta\text{-Sn}$ . D'après ces analyses, ce dernier n'est jamais en position de substitution du zirconium, en d'autres termes, en solution solide dans l'oxyde.

☛ Le niobium ségrège à l'interface externe lorsque les échantillons sont oxydés sous eau liquide<sup>(Bos99)</sup>. Cette caractéristique n'est pas observée pour des atmosphères oxydantes telles que la vapeur d'eau ou l'oxygène. Enfin, le niobium, analysé par XPS, est, indépendamment du milieu oxydant, au degré d'oxydation +V dans la couche. Néanmoins, d'aucuns ont envisagé la possibilité de le trouver au degré II<sup>(Niu96)</sup>.

La conservation des charges dans la couche est régie par le degré d'oxydation des éléments d'addition. La concentration des espèces chargées intervient dans l'expression de la conductivité. Les films d'oxyde présentent-ils une conduction de type ionique ou électronique ? Cette question fait l'objet du paragraphe suivant.

#### **1.3.3.4 Propriétés conductrices des couches d'oxyde**

---

Sur ce sujet, il a été montré<sup>(Shi70)</sup> que, pour les films minces, la vitesse d'oxydation du zirconium pur est limitée par le transport électronique dans l'oxyde. En revanche, l'oxyde formé sur zircaloy2 est un semi-conducteur mixte.

L'énergie d'activation de la conductivité est comprise, quel que soit l'alliage, entre 0,4 et 0,65 eV<sup>(Ver00)</sup>. Compte tenu des valeurs déterminées sur zirconite réduite par M. Levy<sup>(Lev85)</sup>, la conduction ne peut être considérée comme purement électronique ou purement ionique. De plus, l'énergie d'activation varie sensiblement au moment de la transition, ce qui traduit, soit une évolution du mode de transport prépondérant soit un changement radical de la conductivité.

En résumé, nous retiendrons que les films d'oxyde présentent les caractéristiques d'un semi-conducteur mixte et qu'il existe, au delà d'une certaine épaisseur, un changement de « régime » de conduction.

### **1.3.3.5 Couplage électrochimique et propriétés des couches d'oxyde**

---

Dans ce paragraphe, deux points seront développés :

- l'action d'un couplage électrochimique sur la vitesse d'oxydation ;
- la signature électrique des couches d'oxyde.

#### **• Couplage électrochimique :**

Le couplage électrochimique entre le zirconium pur et des métaux plus nobles, comme les précipités<sup>(Wei91, Bar00)</sup>, améliore nettement la résistance à la corrosion du métal<sup>(Iso96)</sup>. T. Isobe et collaborateurs interprètent ce phénomène comme un processus de protection anodique, qui se traduirait par une augmentation du caractère passif de la couche d'oxyde en situation de couplage. Au delà d'un certain avancement, les précipités se transformeraient via le processus d'oxydation précédemment décrit (cf. § 1.3.3.3).

Plus récemment, des alliages ont été couplés électriquement avec de l'Inconel. Deux alliages ont été testés, le ZrNbO et le Zy4. Seul le premier cité est sensible au couplage. Qualitativement, la vitesse d'oxydation de ZrNbO augmente avec la surface de l'électrode d'Inconel. A. Frichet<sup>(Fri01)</sup> envisage deux possibilités pour expliquer cet effet: soit la vitesse est contrôlée par un cas pur de réduction de l'hydrogène, soit elle est limitée par un cas mixte de réduction et de diffusion de l'oxygène dans la couche dense. Concernant Zircaloy-4, l'absence d'influence du couplage sur la vitesse est en accord avec l'hypothèse d'un contrôle de la vitesse par la diffusion de l'oxygène.

#### **• Signature électrochimique et propriétés des couches d'oxyde :**

Avec la technique de spectroscopie d'impédance, d'aucuns estiment que la couche formée sur Zy4 en pré-transition n'est constituée que d'une seule couche, la couche dense<sup>(Garz91)</sup> alors que d'autres considèrent que cette dernière coexiste avec une couche « poreuse » externe<sup>(Bos00)</sup>. La transition se traduit par une diminution sensible de l'épaisseur de la couche dense (épaisseur déduite des caractéristiques électriques calculées). Dans le cas de ZrNbO, cette structure bi-couche existerait dès le début de l'oxydation<sup>(Ver00)</sup> et ces deux sous-couches présenteraient des épaisseurs croissantes avec le temps d'oxydation.

La protection anodique fournie par les précipités est indissociable de l'absorption d'hydrogène dans la couche et a fortiori de la formation d'hydrures. Le transport de l'hydrogène dans la couche jusqu'au métal est l'objet du paragraphe suivant.



### **1.3.4 Transport de l'hydrogène**

---

Concernant l'absorption d'hydrogène, deux phénomènes de transport sont à prendre en compte : la diffusion dans la couche, quelle que soit la voie privilégiée empruntée par l'espèce hydrogénée, et le transfert couche d'oxyde-matrice.

L'espèce hydrogénée formée au cours de la dissociation de l'eau à l'interface externe peut être soit réduite en hydrogène atomique puis se désorber en formant de l'hydrogène gazeux, soit être absorbée dans la couche d'oxyde<sup>(Cho95, Vers98)</sup>.

#### **1.3.4.1 Diffusion de l'hydrogène dans la zircone**

---

Il est de rigueur, en ce qui concerne la diffusion de l'hydrogène dans la zircone, de citer les travaux de D. Khatamian et coll.<sup>(Kha94)</sup>. Les coefficients de diffusion et la technique utilisée sont précisés en annexe A § 1.3.4.1.

Concernant la distribution de l'hydrogène, d'après G. Lelièvre<sup>(Le198)</sup>, les couches pré-transitoires et post-transitoires sont constituées de deux sous-couches, l'une externe (~ 0,1 µm), concentrée en hydrogène, l'autre interne, dense, présentant un profil d'hydrogène décroissant. Cependant, cette description de la distribution de l'hydrogène dans l'oxyde n'est pas confirmée par les analyses SIMS des couches obtenues par L. Aufore<sup>(Auf97)</sup>. En particulier, la transition s'accompagne d'une accumulation d'hydrogène près de l'interface métal/oxyde.

Connaissant la répartition de l'hydrogène dans la couche, il importe de préciser sous quelle forme diffuse l'hydrogène et quels sont les vecteurs de cette migration vers le métal.

#### **1.3.4.2 Influence du milieu sur le type d'espèce diffusante**

---

Il a été montré que l'hydrogène garde le même état électronique dans la zircone que dans le milieu extérieur<sup>(Lau94a, Par91b)</sup>. Une analyse plus détaillée est réalisée en annexe A § 1.3.4.2.

Les précipités et/ou les éléments d'alliage interviennent dans le transport de l'hydrogène.

#### **1.3.4.3 Influence des précipités intermétalliques sur l'absorption d'hydrogène**

---

Les précipités intermétalliques constituent des « fenêtres à hydrogène », pour le transport de cet élément<sup>(Hat97)</sup>. Localement, celui-ci est distribué, dans la couche, au voisinage de ces précipités encapsulés dans le film d'oxyde<sup>(Iso97)</sup>. Ceci n'est observée que si les précipités sont encore à l'état métallique<sup>(Le198)</sup>.

L'hydrogène qui diffuse dans la couche d'oxyde peut ensuite pénétrer dans le métal, et se dissoudre en solution solide dans la matrice et/ou former des hydrures de zirconium, au-delà d'une certaine concentration en hydrogène dans le métal.

#### **1.3.4.4 Relation entre la prise de masse et la quantité d'hydrogène absorbée**

D'une manière générale, il est reconnu que les variations de la prise d'hydrogène par le métal au cours du temps suivent sensiblement celle de la prise de masse<sup>(Le198, Cha94)</sup>.

Nous avons vu précédemment que les vecteurs prépondérants du transport d'hydrogène dans l'oxyde sont les précipités. Pour de petits précipités, certains auteurs ont montré<sup>(Hat97)</sup> que l'énergie d'activation de l'oxydation est égale à celle de l'hydruration (cf. annexe A § 1.3.4.4). Mais cette interprétation a été contredite par d'autres études<sup>(Cha94)</sup>.

Néanmoins, la forte corrélation entre la vitesse d'oxydation et la vitesse d'hydruration est un fait avéré.

#### **1.3.4.5 Transport de l'hydrogène dans le métal**

Le diagramme de phase Zr-H montre que, contrairement à l'oxygène, l'hydrogène n'est pas très soluble dans le zirconium. Concernant la solubilité limite de l'hydrogène, J. J. Kearns<sup>(Kear67)</sup> a mis en évidence qu'elle était indépendante de l'alliage étudié. Quantitativement, la solubilité limite moyenne en fonction de la température s'exprime comme suit :

$$C_s = 1,2 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{35700}{RT}\right) \text{ (ppm)} \quad (\text{E 1.1})$$

Concernant la vitesse d'hydruration du zirconium, la quantité d'hydrogène absorbé est proportionnelle à la racine carrée de la pression partielle d'hydrogène<sup>(Elm95)</sup>. Enfin, si l'échantillon a été préalablement oxydé, la couche engendre un retard à l'hydruration lié à l'épaisseur de cette couche.

Les données sur la solubilité limite de l'hydrogène dans la matrice nous serviront lors de l'exploitation de nos résultats expérimentaux.

Le dernier sous-paragraphe est consacré aux différences de réactivité observées entre ZrNbO et Zy4.

### 1.3.5 Différence de réactivité entre les alliages Zy4 et ZrNbO sous eau

---

#### ☛ Différence de comportement cinétique :

Quelle que soit la pression de vapeur d'eau, l'alliage ZrNbO s'oxyde plus vite en pré-transition que le Zircaloy-4<sup>(Bos99)</sup> (cas d'alliages recristallisés). Concernant l'étape limitante de Zircaloy-4, toutes les interprétations convergent vers un contrôle de la vitesse par la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Pour ZrNbO, la vitesse serait limitée par un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface<sup>(Bos99, Pet98, Ver00)</sup>.

Sous forte pression d'eau (quelques mégapascals), le Zircaloy-4 résiste mieux à la corrosion en post-transition que ZrNbO<sup>(Bar98)</sup>, ce qui n'est pas le cas sous faible pression (quelques hectopascals).

#### ☛ Comparaison des structures de couches d'oxyde :

Au niveau de la microstructure, le taux de zircone quadratique est plus faible pour ZrNbO que pour Zircaloy-4. Par contre, les contraintes de compression sont plus élevées dans les couches formées sur ZrNbO que sur celles obtenues avec Zy4<sup>(Pet98)</sup>. Par ailleurs, la distribution des fissures dans les couches d'oxyde de ZrNbO est quasi-uniforme alors que celles-ci apparaissent périodiquement dans le cas de Zy4 et cette périodicité semble liée à la transition cinétique<sup>(Bos99)</sup>.

#### ☛ Différence de comportement lors d'un couplage électrochimique :

L'alliage Zircaloy-4 est insensible à un couplage avec un alliage noble tel que l'Inconel, ce qui est cohérent avec une étape limitante de diffusion des ions oxygènes. En revanche, la vitesse d'oxydation de ZrNbO augmente avec la surface de l'électrode en Inconel. Ces résultats vont dans le sens d'un contrôle de la vitesse par un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion<sup>(Fri01)</sup>.

#### ☛ Comparaison des vitesses d'hydruration :

La prise d'hydrogène observée sur Zircaloy-4 est toujours nettement supérieure à celle obtenue avec des échantillons de ZrNbO. Il en est de même pour la fraction d'hydrogène absorbée<sup>(Ver00)</sup> (« H pick-up ratio ») (cf. Ch3 § 3.3.4).

En annexe A, le paragraphe 1.4 est consacré à une analyse approfondie des coefficients de diffusion évalués dans la littérature.

## 1.4 Bilan de cette revue bibliographique

---

Ce paragraphe se divise en trois points distincts.

## ➤ **Quels sont les résultats expérimentaux et les interprétations unanimement reconnus ?**

Quelle que soit l'atmosphère oxydante, la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 est contrôlée par la diffusion des ions oxygènes dans la couche d'oxyde. La pression partielle de l'agent oxydant a un très faible effet sur la vitesse d'oxydation.

Pour ZrNbO, un dépôt de platine en surface de l'échantillon accélère nettement la vitesse pré-transitoire sous oxygène. Sous eau liquide, cet alliage est également sensible à un couplage électrochimique avec un métal noble. La vitesse dépend de plus de la surface de l'électrode (cf. § 1.3.3.5). Un processus électrochimique intervient donc dans le contrôle de la vitesse.

Au niveau des propriétés conductrices des couches, l'oxyde n'est ni un semi-conducteur ionique ni un semi-conducteur électronique. Néanmoins, le dioxyde de zirconium est reconnu pour être un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques.

Enfin, lors de la corrosion sous eau, le fer, en solution solide dans l'oxyde, est au degré d'oxydation +II ou +III. L'étain est, quant à lui, sous forme de précipités d'oxyde ( $\text{SnO}_x$ ) dans la couche ou à l'état métallique près de l'interface métal/oxyde. Pour ce qui est du niobium, il est au degré d'oxydation +V et sa concentration dans l'oxyde augmente au cours de l'oxydation (cf. § 1.3.3.3).

## ➤ **Quelles sont les interprétations sujettes à polémiques ?**

Concernant la pré-transition, plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'écart à la loi parabolique pour Zy4 mais aucune ne fait vraiment l'unanimité. Pour ZrNbO, la vitesse serait contrôlée par un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion dans la couche. Cependant, les preuves appuyant cette interprétation sont encore insuffisantes.

Indépendamment de l'alliage et quelle que soit l'atmosphère oxydante, le moteur de la transition n'a toujours pas été identifié. L'influence cinétique de l'étain a été clairement mise en évidence mais son impact microscopique est inexpliqué en l'état.

Tout le monde s'accorde à dire que les précipités intermétalliques jouent un rôle de protection anodique lors de la corrosion. Précisons que cet effet n'est recensé que sous eau liquide ou sous forte pression de vapeur d'eau<sup>(Bar01)</sup>.

Les interprétations du régime cinétique post-transitoire pour Zy4 supposent généralement que l'étape limitante de l'oxydation sous eau est encore la diffusion des ions oxygène dans la couche dense. Seule la géométrie locale de la couche varierait au cours de la transition. Cependant, des analyses récentes du problème ont mis en évidence que cette hypothèse pouvait être erronée.

Sous oxygène en post-transition, les hypothèses d'un contrôle de la vitesse par la diffusion du gaz dans la couche poreuse ou par l'adsorption à la surface de cette couche ont été émises mais aucune ne permet d'expliquer tous les phénomènes observés, en particulier les effets de pression de gaz oxydant. Concernant ces effets de pression, cette variable joue un rôle accélérateur sur la vitesse post-transitoire. D'autre part, une augmentation de pression diminue nettement le temps à la transition. L'influence de la pression de vapeur d'eau n'a presque pas été étudiée jusqu'à présent.

Enfin, la stabilisation de la zircone quadratique n'a toujours pas d'origine clairement identifiée.

➤ **A la lumière de cette étude bibliographique, le cahier des charges et les objectifs de cette thèse sont les suivants :**

- déterminer le régime cinétique en confirmant ou infirmant les hypothèses proposées sur les étapes limitant la vitesse d'oxydation ;
- apporter des éclaircissements sur la transition cinétique ;
- proposer des mécanismes réactionnels compatibles avec les tests et résultats expérimentaux obtenus ;
- mettre en évidence des différences de comportement cinétique entre  $ZrO_2$  et  $ZrNbO_4$  ;
- tenter d'expliquer l'effet des précipités.





## CHAPITRE 2

### Démarche et méthodologie

Notre étude cinétique a essentiellement pour but de déterminer la ou les étapes contrôlant la vitesse d'un régime cinétique donné. Nous présenterons, dans un premier temps, les processus intervenant au cours de l'oxydation, ensuite la démarche adoptée, puis la méthodologie d'étude employée. Troisièmement, nous décrirons les modèles de diffusion que nous avons élaborés ou généralisés afin d'expliquer l'écart des lois cinétiques par rapport à la loi parabolique. Enfin, l'influence des éléments d'addition sur le flux de diffusion sera étudiée et analysée.

#### 2.1 Description phénoménologique de l'oxydation des alliages

La corrosion est le terme générique pour désigner un mécanisme de destruction progressive d'un matériau. L'oxydation et l'hydruration d'un métal sont des processus de corrosion. Notre étude porte spécifiquement sur « l'oxydation », par voie sèche ou par voie humide des alliages décrits dans le chapitre 1. Cependant, la réaction sous vapeur d'eau de ces alliages s'accompagne d'une forte hydruration du métal, en particulier en post-transition. Elle fait par conséquent intervenir simultanément deux réactions, oxydation et hydruration. Il est donc plus juste de dire corrosion sous vapeur d'eau qu'oxydation mais pour simplifier nous utiliserons indifféremment les deux termes.

Concernant les transformations chimiques, les oxydations sous oxygène et sous vapeur d'eau du zirconium sont respectivement décrites par les réactions (E 2.1) et (E 2.2) :



L'équation (2) ne décrit pas de manière rigoureuse la transformation chimique ayant lieu sous vapeur d'eau, puisqu'elle ne permet pas de rendre compte de l'hydruration du métal.

Le paragraphe suivant est consacré aux deux processus fondamentaux rencontrés en cinétique hétérogène : la germination et la croissance.

#### ☛ germination ou croissance :

Les transformations hétérogènes (gaz + solide1 → solide2 + ...) font intervenir deux processus distincts qui peuvent avoir lieu simultanément ou consécutivement :

- ① processus de germination : formation des germes de solide 2,

- ② processus de croissance : croissance du solide 2 à partir des germes.

La majorité des alliages, notamment ceux à base de zirconium, est recouvert d'une couche d'oxyde natif, dont l'épaisseur est d'une dizaine de nanomètres. La germination est par conséquent déjà faite et la vitesse d'oxydation est uniquement contrôlée par la croissance des germes de l'oxyde, suivant une direction normale à la surface de l'échantillon.

Cette hypothèse de la présence d'un film mince d'oxyde natif sera vérifiée expérimentalement (cf. annexe G).

Il importe, par ailleurs, de préciser dans quel sens se propage la nouvelle phase.

#### ☛ Sens de développement :

La zircone étant un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques (défaut ponctuel prédominant en l'absence de défauts extrinsèques), le sens de développement de l'oxyde est interne, puisque l'unité de construction du réseau est formée à l'interface métal/oxyde. Intéressons nous, enfin, aux paramètres intervenant sur la stabilité mécanique de la couche d'oxyde.

#### ☛ Relation d'épitaxie<sup>(Sar00)</sup> :

Quand l'oxyde se forme en surface du métal, il existe une relation parentale entre les deux solides, appelée relation d'épitaxie. Les paramètres de maille étant a priori différents, le cristal de l'oxyde est déformé près de l'interface métal/oxyde ; cette déformation du cristal tend à s'estomper à la surface de la couche lors de sa croissance. De plus, la croissance engendre des contraintes en compression ou en tension au sein de l'oxyde.

#### ☛ Contraintes dans la couche<sup>(Sar00)</sup> :

Précisons qu'il existe deux types de contraintes, celles de croissance, conséquence de l'oxydation en condition isotherme et, deuxièmement, les contraintes thermiques engendrées lors d'une transformation non isotherme et liées à une différence de coefficient de dilatation entre les deux phases.

Compte tenu du fait que nos expériences sont réalisées à une température constante, nous allons uniquement nous intéresser aux facteurs à l'origine des contraintes de croissance dans la couche. A l'instar des relations d'épitaxie, la différence de volume molaire entre le substrat et l'oxyde, la dissolution de l'oxygène dans le métal et le sens de développement de l'oxyde peuvent influencer sur le niveau de contraintes. Concernant la différence de volume molaire entre les deux phases, elle est caractérisée par le rapport de Pilling et Bedworth, défini comme suit :

$$PBR = \frac{1}{a} \frac{V_{M_aO_b}}{V_M}$$

D'autre part, une classification, vérifiée dans de nombreux cas, a été établie, suivant la valeur de ce rapport, par ces mêmes auteurs. Si ce rapport est inférieur à 1, l'oxyde est en tension et la couche est poreuse, dans le cas contraire, la phase formée est en compression et la couche est adhérente au support métallique. Le rapport Pilling-Bedworth pour l'oxydation du zirconium étant de l'ordre de 1,56, l'oxyde est en compression près de l'interface métal/oxyde, ce qui a été prouvé expérimentalement<sup>(God90, Pet98)</sup>.

Qualitativement, ces contraintes internes peuvent être à l'origine de la **fissuration des couches**, de leur **écaillage**, de leur **stratification** ou de leur **desquamation** du support. En effet, il est souvent observé qu'au-delà d'une certaine épaisseur, les contraintes se relaxent pour donner naissance à une couche poreuse et perméable au milieu oxydant.

Concernant le relâchement des contraintes de compression (cas de l'oxydation du zircaloy-4), deux mécanismes ont été proposés par H.E. Evans <sup>(Eva95)</sup>. Cet auteur envisage deux cas suivant l'adhérence de l'oxyde sur le substrat :

- ① si l'oxyde est très adhérent, la fissuration a lieu, dans un premier temps, transversalement dans la couche et il s'ensuit une décohésion interfaciale ;
- ② si l'oxyde adhère peu, des fissures au voisinage de l'interface métal/oxyde apparaissent dans un premier temps puis se propagent parallèlement à cet interface, cette formation a pour conséquence de créer des ondulations de l'interface externe, ce qui produit localement des zones en tension et génère donc l'apparition de fissures perpendiculaires à la surface.

Nous reviendrons sur la perte d'adhérence de l'oxyde lors de l'étude de la transition cinétique dans les chapitres 3 et 4 et essaierons d'expliquer ce processus dans le cas de l'oxydation des alliages de zirconium.

Cette description avait pour objectif de poser les bases phénoménologiques de la corrosion des alliages de zirconium. Dans la suite, nous allons présenter la démarche adoptée lors de cette étude.

## **2.2 Présentation de la démarche**

La démarche adoptée consiste, premièrement, à quantifier, expérimentalement, la dépendance de la vitesse « d'oxydation », avec le temps et les variables intensives, notamment la température et la pression du gaz oxydant, et deuxièmement à les expliquer en proposant des mécanismes réactionnels, impliquant nécessairement le gaz oxydant et les éléments de structure des solides considérés, susceptibles de représenter les différentes étapes chimiques ou physiques entrant en jeu au cours de la corrosion.

En comparant les expressions de vitesse obtenues à partir des mécanismes et les résultats expérimentaux, il est possible de valider un mécanisme réactionnel et d'en déterminer l'étape limitante. Précisons qu'il n'existe pas toujours, pour une transformation physico-

chimique donnée, d'étape limitante. En effet, pour un système réactionnel gaz-solide, la détermination de l'expression de la vitesse de la transformation nécessite, dans le cas général, l'intégration d'un système d'équations différentielles, complexe et insoluble analytiquement. La détermination numérique de la solution au problème est, de même, impossible car les valeurs des constantes de vitesse sont inconnues. Pour résoudre analytiquement le système, il importe d'envisager des hypothèses, telle que la pseudo-stationnarité (cf. § 2.3.3.1). Quant à l'hypothèse de l'existence d'une étape limitante, elle n'est valable que dans des conditions très particulières, qui seront exposées dans le paragraphe 2.3.3.

Mais au lieu d'admettre ces hypothèses, nous allons les vérifier expérimentalement, au moyen de tests adaptés.

**L'originalité de notre démarche réside dans cette validation expérimentale des hypothèses.**

## **2.3 Méthodologie de la modélisation cinétique**

---

### **2.3.1 Equations fondamentales**

---

Les équations fondamentales sont présentées pour tout type de zones réactionnelles en annexe B<sup>(Sou90)</sup>.

Nous utiliserons ces expressions pour nos systèmes réactionnels.

L'objet du prochain paragraphe est de décrire les étapes élémentaires, susceptibles d'intervenir au cours de l'oxydation, et les zones réactionnelles correspondantes, dans le cas concret d'échantillons de type plaquette.

### **2.3.2 Modélisation physico-chimique**

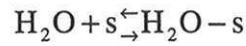
---

**La croissance d'un oxyde à partir d'un métal peut être décrite par la combinaison de réactions élémentaires et d'étapes de diffusion, se déroulant dans une ou plusieurs zones réactionnelles.**

Deux mécanismes réactionnels, l'un sous vapeur d'eau et l'autre sous oxygène, seront décrits dans ce paragraphe. Les vitesses de chaque étape seront de plus explicitées dans le cas de l'oxydation sous vapeur d'eau. Dans la continuité du paragraphe précédent, nous présenterons, pour plusieurs intermédiaires réactionnels, les équations fondamentales régissant leurs concentrations.

➤ **Mécanisme réactionnel dans le cas de l'oxydation par la vapeur d'eau :**

- Etape 1 : l'eau s'adsorbe en surface de la zircone suivant la réaction quasi-chimique :



où s caractérise un site d'adsorption.

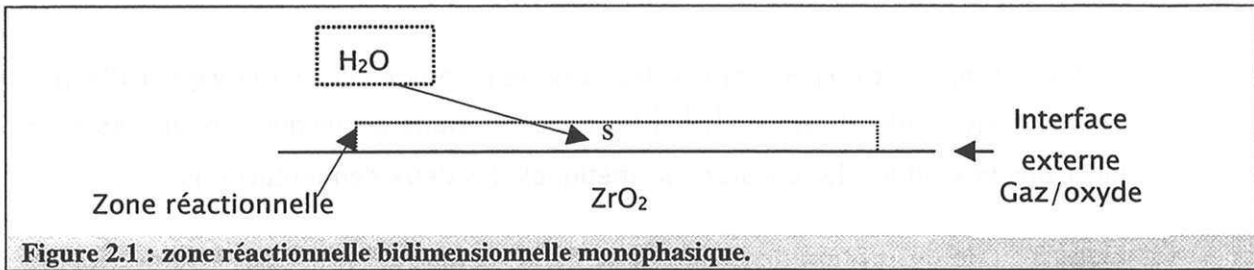


Figure 2.1 : zone réactionnelle bidimensionnelle monophasique.

Dans le cas de l'adsorption, la zone réactionnelle mise en jeu est bi-dimensionnelle monophasique (figure 2.1).

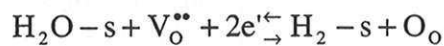
La vitesse surfacique de cette réaction est donnée par la relation (2.1) :

$$v_1 = k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \theta) - k_{-1} \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.1)$$

où  $\theta$  est la fraction de sites occupés,  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  le taux de recouvrement en molécules de vapeur d'eau adsorbées et  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont les constantes cinétiques des deux demi-réactions.

- Etape 2 : l'eau adsorbée va ensuite réagir avec un ou plusieurs éléments de structure de la zircone, en particulier les lacunes d'oxygène,  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  (lacunes supposées doublement ionisées).

On peut envisager, par exemple, la réaction d'interface externe suivante :



où  $\text{H}_2-\text{s}$  est l'hydrogène adsorbé en surface,  $e'$  les électrons de la zircone et  $\text{O}_\text{o}$  représente un oxygène en position normale dans le réseau.

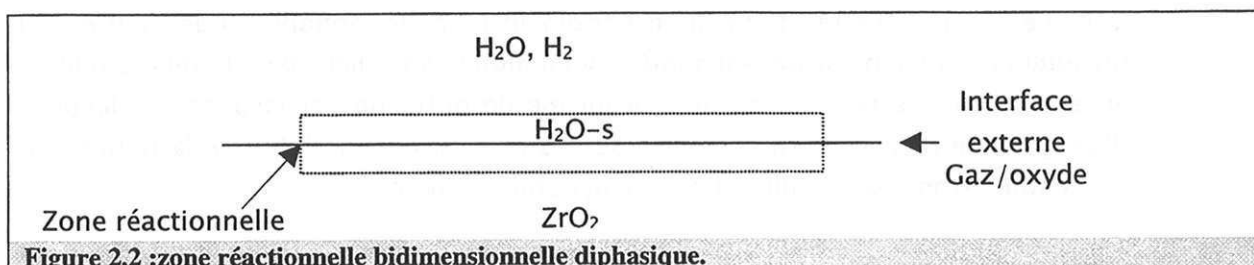


Figure 2.2 : zone réactionnelle bidimensionnelle diphasique.

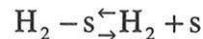
Pour cette réaction d'interface, la zone réactionnelle est bi-dimensionnelle diphasique (figure 2.2) puisque des constituants de milieux différents interviennent lors de la réaction et que cette zone est traversée par une interface entre deux phases.

La vitesse surfacique de cette réaction est donnée par la relation (2.2) :

$$v_2 = k_2 \theta_{H_2O} [V_O^{**}] [e']^2 - k_{-2} \theta_{H_2} \quad (2.2)$$

où  $\theta_{H_2O}$  et  $\theta_{H_2}$  sont respectivement les taux de recouvrement de la vapeur d'eau et de l'hydrogène adsorbés,  $[V_O^{**}]$ ,  $[e']$  les concentrations respectives en lacunes et en électrons et  $k_2$  et  $k_{-2}$ , les constantes cinétiques des deux demi-réactions.

- Etape 3 : la désorption de l'hydrogène de la surface externe peut être décrite par la réaction quasi-chimique suivante :



A l'instar de l'adsorption, la zone est homogène bi-dimensionnelle.

La vitesse surfacique de cette réaction est donnée par la relation (2.3) :

$$v_3 = k_3 \theta_{H_2} - k_{-3} P_{H_2} (1 - \theta) \quad (2.3)$$

Cette étape conduit à la régénération du site  $s$  qui se trouve libre pour l'adsorption d'une nouvelle molécule d'eau.

- Etape 4 : sous l'action du gradient de concentration, l'oxygène en position normale va ensuite diffuser pour oxyder le métal (figure 2.3) :

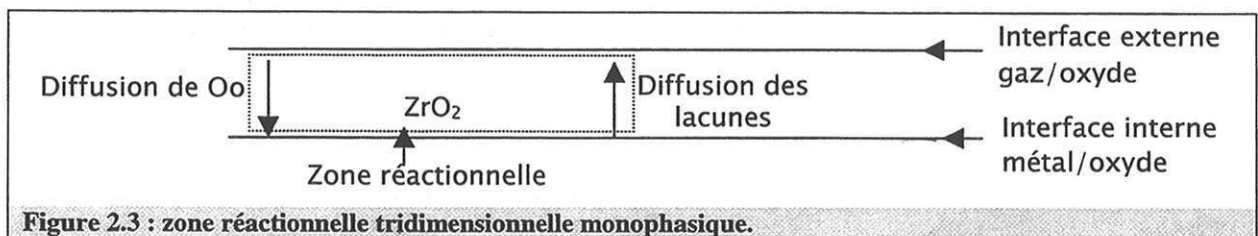


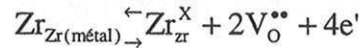
Figure 2.3 : zone réactionnelle tridimensionnelle monophasique.

Dans ce cas, la zone réactionnelle est tridimensionnelle monophasique (figure 2.3) puisque la diffusion est un phénomène volumique ayant lieu dans le même milieu. Si ce transport se fait suivant un mécanisme de diffusion par lacunes, les lacunes d'oxygène se déplacent en sens inverse des anions, comme l'illustre la figure 2.3. Nous admettons par la suite que cette hypothèse est vérifiée.



Le flux de diffusion est donné par la première loi de Fick, en l'absence d'effet de champ électrique ou de tout autre phénomène pouvant modifier le flux (cf. § 2.3.3.2).

- **Etape 5 :** les lacunes sont créées par la réaction d'interface interne, la réaction quasi-chimique suivante traduit l'oxydation du métal par l'oxygène et la création d'une unité de structure du réseau de l'oxyde aux dépens du substrat :



où  $\text{Zr}_{\text{Zr}}^{\text{x}}$  est un zirconium en position normale dans le réseau de l'oxyde et  $\text{Zr}_{\text{Zr}(\text{métal})}$  un atome du zirconium dans le réseau métallique.

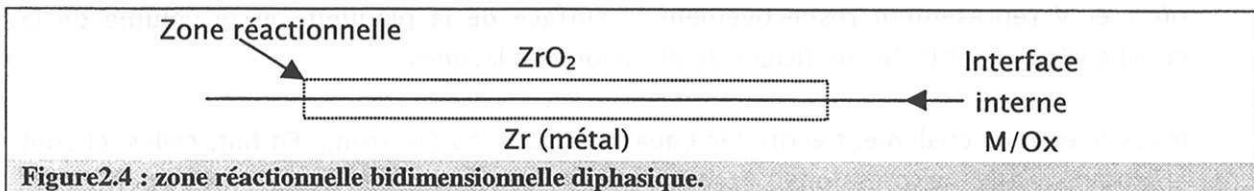


Figure 2.4 : zone réactionnelle bidimensionnelle diphasique.

Cette étape correspond à la création d'une unité de construction du réseau de l'oxyde aux dépens du réseau métallique. Comme pour la réaction d'interface externe, la zone réactionnelle est bi-dimensionnelle diphasique (figure 2.4).

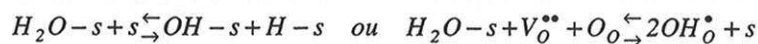
La vitesse surfacique de cette réaction est donnée par la relation (2.4) :

$$v_5 = k_5 - k_{-5} [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^2 [\text{e}']^4 \quad (2.4)$$

où  $k_5$  et  $k_{-5}$  sont les constantes cinétiques des deux demi-réactions.

*Remarques :* ➤ Les étapes élémentaires proposées ne sont présentées qu'à titre d'exemple et ne correspondent pas nécessairement à la réalité du système réactif. On pourrait par exemple envisager :

> une dissociation de l'eau adsorbée :



> une diffusion de l'oxygène sous la forme d'ions hydroxydes,  $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$  ;

> une dissolution de l'hydrogène dans le métal ;

- A partir d'une combinaison linéaire des différentes étapes, on doit retrouver la réaction chimique globale (2).

## ➤ Relations fondamentales de la cinétique :

Parmi les constituants intervenant dans le mécanisme précédent, les concentrations des intermédiaires réactionnels sont régies par les relations fondamentales de la cinétique :

- $\frac{\partial[\text{H}_2\text{O}-s]}{\partial t} = v_1 - v_2 - \frac{[\text{H}_2\text{O}-s] dS}{S dt}$  (phase adsorbée, zone homogène),
- $\frac{\partial[\text{H}_2-s]}{\partial t} = v_2 - v_3 - \frac{[\text{H}_2-s] dS}{S dt}$  (phase adsorbée, zone homogène),
- $\frac{\partial[V_{\text{O}}^{**}]_{\text{int}}}{\partial t} = 2v_5 - J_{x_{\text{int}}} - \frac{[V_{\text{O}}^{**}]_{\text{int}} dS}{S dt}$  (interface interne, zone di-phasique),
- $\frac{\partial[V_{\text{O}}^{**}]_{\text{ext}}}{\partial t} = J_{x_{\text{ext}}} - v_2 - \frac{[V_{\text{O}}^{**}]_{\text{ext}} dS}{S dt}$  (interface externe, zone di-phasique),
- $\frac{\partial[V_{\text{O}}^{**}]}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2[V_{\text{O}}^{**}]}{\partial x^2} - \frac{[V_{\text{O}}^{**}] dV}{V dt}$  (volume de la couche homogène).

où  $S$  et  $V$  représentent respectivement la surface de la plaquette et le volume de la couche d'oxyde et  $D_v$  le coefficient de diffusion des lacunes.

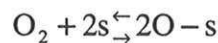
Nous pourrions également écrire les équations pour les électrons. En fait, celles-ci sont analogues aux expressions écrites pour les lacunes, seuls les coefficients stoechiométriques et le coefficient de diffusion ( $D_e$ ) changent.

Il est clair qu'en l'état l'intégration du système est impossible.

Intéressons-nous, maintenant, au mécanisme d'oxydation sous oxygène.

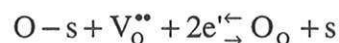
Nous supposons, également, que les lacunes sont doublement ionisées. Ce mécanisme peut se décomposer en quatre étapes :

- Etape 1 : adsorption dissociative de l'oxygène en surface de l'oxyde suivant la réaction quasi-chimique :



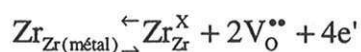
où  $s$  caractérise un site d'adsorption libre et  $\text{O}-s$  l'oxygène adsorbé ;

- Etape 2 : réaction d'interface externe entre les atomes d'oxygène adsorbés et les lacunes :



- Etape 3 : diffusion, dans la couche d'oxyde, des lacunes et des électrons à contre-courant des anions via un mécanisme de diffusion lacunaire ;

- Etape 4 : réaction d'interface interne de formation d'une unité de structure du réseau de zircone :



Le paragraphe suivant est consacré aux hypothèses simplificatrices du système d'équations différentielles précédent ainsi qu'à leur vérification expérimentale.

### 2.3.3 Hypothèse de l'étape limitante

**Nous supposerons, par la suite, que l'activité des réactants et des produits est fixée au cours de l'oxydation.**

Avant d'aborder ces hypothèses, il importe de rappeler certaines notions concernant les séquences réactionnelles.

#### ☛ Séquences réactionnelles<sup>(Sou90)</sup> :

Tout système réactif peut être décomposé en séquences réactionnelles. On distingue trois types de séquence :

- ☛ les séquences linéaires : celles-ci sont définies par le fait qu'un intermédiaire n'est produit et consommé que par une seule étape ;
- ☛ les séquences parallèles : dans ce cas, deux séquences linéaires peuvent donner naissance au même intermédiaire ;
- ☛ les séquences fermées : une séquence contient un cycle fermé (un intermédiaire est régénéré après plusieurs étapes).

**Parmi les séquences linéaires, on distingue les séquences linéaires simples caractérisées par le fait qu'aucun intermédiaire ne réagit avec un autre intermédiaire.**

- Remarques :*
- ☛ *Le mécanisme réactionnel d'oxydation sous oxygène est une séquence linéaire, mais elle n'est pas simple puisque les lacunes et les électrons réagissent ensemble à l'interface externe. On dit que cette réaction entre les lacunes et les électrons est une étape quadratique. En revanche, si les lacunes sont neutres, la séquence est linéaire simple.*
  - ☛ *D'après la revue bibliographique (cf. Chapitre 1), le mécanisme d'oxydation sous vapeur d'eau n'admet pas une séquence réactionnelle linéaire puisque, vraisemblablement, l'hydrogène, quelle que soit sa forme, produit à l'interface externe (cf. paragraphe 2.3.2) peut être consommé soit par désorption, soit par absorption dans la couche de zircone.*

Ces précisions sur les différentes séquences étaient essentielles pour la compréhension des prochains paragraphes.

les études de cinétique hétérogène supposent implicitement que le système stationnaire.

### Hypothèse de pseudo-stationnarité du système

- Dans un premier temps, nous allons définir la notion de pseudo-stationnarité.

Un système réactionnel est stationnaire si les concentrations des espèces intermédiaires sont constantes dans le temps (C1) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad \forall i \quad (C1)$$

Cette hypothèse, compte tenu des équations établies au paragraphe 2.3.2, n'est pas suffisante pour relier simplement les vitesses des différentes étapes. En effet, il subsiste le terme de variation de surface ou de volume (cf. annexe B). Pour simplifier considérablement le système, il importe de négliger ces termes liés à l'évolution des zones réactionnelles au cours du temps. C'est pourquoi, en cinétique hétérogène, il a été introduit la notion de pseudo-stationnarité, définie comme suit : Un système est pseudo-stationnaire si la condition (C1) est remplie et si les dimensions des zones réactionnelles évoluent peu au cours du temps.

Cette dernière se traduit par la condition mathématique suivante (C2) :

$$\frac{d \ln V_i}{dt} \approx 0 \quad \forall i \quad (C2)$$

où  $V_i$  est le volume de la zone réactionnelle de l'étape  $i$ .

Compte tenu des relations fondamentales précédentes et des deux conditions (C1 et C2), les vitesses surfaciques des étapes réactionnelles sont, dans ce cas, proportionnelles entre elles. Par exemple, dans le cas du mécanisme d'oxydation sous oxygène, on a les relations :

$$2v_1 = v_2 = 2v_4 = J_v = J_e$$

où  $J_v$  et  $J_e$  sont respectivement les flux des lacunes et des électrons.

*Remarques :*

- Cette hypothèse implique également qu'il n'y a pas d'accumulation d'espèces intermédiaires dans le système, en d'autres termes, la quantité de matière de chaque intermédiaire est constante dans le temps :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} \equiv 0 \quad \forall i$$

- Comme il n'y a pas d'accumulation de matière, l'épaisseur ( $X$ ) de zircone formée sur un plaquette de surface  $S_0$  et la prise de masse ( $\Delta m$ ) sont proportionnelles et sont liées par l'équation (2.5) :

$$X = \frac{I}{2 \times S_0} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \frac{\Delta m}{M_{O_2}} = \frac{V_e}{2 \times S_0} \frac{\Delta m}{M_{O_2}} \quad (2.5)$$

où  $M_{O_2}$  est la masse molaire de l'oxygène,  $V_e$  le volume molaire, rapport entre la masse molaire de la zirconite,  $M_{ZrO_2}$ , et la densité de la zirconite,  $\rho_{ZrO_2}$ .

➤ **Pour réaliser une étude cinétique rigoureuse, il serait souhaitable de vérifier expérimentalement cette hypothèse.**

Dans ce cadre, il est possible de montrer la proposition suivante<sup>(Sur98, Lau76)</sup> :

Si un système est pseudo-stationnaire, alors les courbes de vitesse obtenues par des techniques différentes sont affines entre elles.

Ainsi, dans le cas d'un couplage thermogravimétrie/calorimétrie, la relation de proportionnalité entre la vitesse de prise de masse et le flux de chaleur est donnée par (2.6) :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta_r H}{M_{O_2}} \frac{d\Delta m}{dt} \quad (2.6)$$

où  $\Delta_r H$  est l'enthalpie de la réaction d'oxydation.

Soulignons que pour l'oxydation, la quantité de chaleur et l'épaisseur d'oxyde sont des grandeurs caractérisant l'avancement de la transformation du zirconium en zirconite, alors que la prise de masse est représentative de l'adsorption.

Par la suite, nous couplerons la thermogravimétrie à la calorimétrie, pour vérifier que le système est pseudo-stationnaire.

*Remarques :*

- *Il est clair que la vérification de la proportionnalité entre deux grandeurs expérimentales différentes est une condition nécessaire mais pas suffisante pour conclure à la pseudo-stationnarité. Par contre, si ce test expérimental n'est pas validé, alors le système n'est rigoureusement pas pseudo-stationnaire.*
- *Ce test n'est valable que si il ne se produit qu'une seule réaction.*

Une autre hypothèse envisageable concerne plus particulièrement la forme de l'expression de la vitesse de la réaction.

### 2.3.3.2 Forme de la vitesse

---

Cette étude de la forme de la vitesse est primordiale, pour déterminer le type de régime cinétique d'un système donné. Trois test expérimentaux seront présentés dans ce paragraphe, le test du  $\Phi E$ , le test du cas limite et le test d'affinité.

① **Test d'unicité de la fonction d'espace ou du  $\Phi E$ <sup>(Sou97)</sup> :**

↘ En considérant les relations fondamentales établies précédemment, il est possible de montrer la proposition suivante (P1) :

Si :

- ① le système est pseudo-stationnaire,
- ② i) la vitesse est limitée par un cas pur (existence d'une étape limitante j),  
ou ii) la cinétique est un cas mixte dont les deux étapes intervenant dans le contrôle de la vitesse se déroulent dans des zones réactionnelles de mêmes dimensions,

alors la vitesse de prise de masse peut s'écrire sous la forme (2.7) :

$$V = B_0 \Phi(T, P_i, \dots) E(t, T, P_i, \Phi) \quad (2.7)$$

où  $B_0$  est une constante, égale au produit  $M_{O_2} n_0$  ( $n_0$ , nombre initiale de moles de zirconium),  $\Phi$ , la réactivité surfacique de croissance qui dépend des contraintes physico-chimiques et s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $E$  la fonction d'espace ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), qui caractérise l'étendue de la zone réactionnelle de ou des étape(s) limitante(s) et dépend du temps.

A titre d'exemple, nous allons présenter, pour deux cas purs pseudo-stationnaires, les expressions de ces deux grandeurs :

- a. cas pur de diffusion pseudo-stationnaire pour une diffusion normale (cf. § 2.4) :

Pour un échantillon de type plaquette (surface  $S_0$ ), les expressions de ces deux fonctions sont les suivantes (2.8a, 2.8b) :

$$\Phi = -\frac{D_v \Delta C}{X_0} \quad (2.8a)$$

$$E = \frac{2S_0 X_0}{n_0} \times \frac{1}{X} \quad (2.8b)$$

où  $\Delta C$  est la différence de concentration entre l'interface interne et l'interface externe,  $X_0$  une longueur arbitraire et  $n_0$  la quantité initiale de zirconium.

Comme  $D_v$  suit la loi d'Arrhenius et  $\Delta C$  ne dépend que des pressions partielles et de la température, la réactivité de croissance n'est fonction que des variables intensives.



D'autre part, la vitesse, à contraintes intensives fixées, suit les variations de la fonction d'espace, qui, dans ce cas, sont inversement proportionnelles à l'épaisseur. En intégrant, on retrouve le profil parabolique classique ;

b. cas pur de réaction d'interface :

Dans ce cas, la réactivité de croissance et la fonction d'espace s'écrivent sous la forme (2.9a, 2.9b) :

$$\Phi_j = f(k_j, K_l, P_i \dots) \quad (2.9a)$$

$$E = \frac{2S_0}{n_0} \quad (2.9b)$$

où  $k_j$  est la constante cinétique de l'étape limitante  $j$ ,  $K_l$  la constante d'équilibre de l'étape  $l$  (avec  $l$  différent de  $j$ ) et  $P_i$  la pression partielle du gaz  $i$ .

La vitesse, pour un cas pur de réaction d'interface, est indépendante du temps, puisque la fonction d'espace est constante pour un échantillon de type plaquette. Le profil cinétique est, par conséquent, linéaire.

L'expression 2.7 implique de modéliser la vitesse en construisant deux modèles séparés :

- ① un modèle physico-chimique permettant, via la considération d'un mécanisme réactionnel, de représenter les variations de la réactivité de croissance en fonction des contraintes physico-chimiques,
- ② un modèle géométrique susceptible de décrire l'évolution au cours du temps des dimensions de la zone réactionnelle, où a lieu l'étape limitante.

*Remarque :* Nous verrons par la suite que cette proposition (P1) n'est pas toujours vérifiée pour des lois de diffusion plus complexes (cf. tableau 2.4 § 2.4) que la loi issue du modèle de diffusion normale (équation C.3 tableau 2.4). Par exemple, la loi de vitesse obtenue en présence d'un gradient de contraintes dans la couche est incompatible avec le test du  $\Phi E$ . Pourtant il s'agit bien d'un cas pur de diffusion pseudo-stationnaire.

- ✎ Pour vérifier expérimentalement cette propriété de la vitesse, on réalise le test d'unicité de la fonction d'espace, dit du  $\Phi E$ . Il fait appel à la méthode des décrochements, qui consiste, à un instant donné, à modifier brusquement une variable intensive, par exemple la température (figure 2.5).

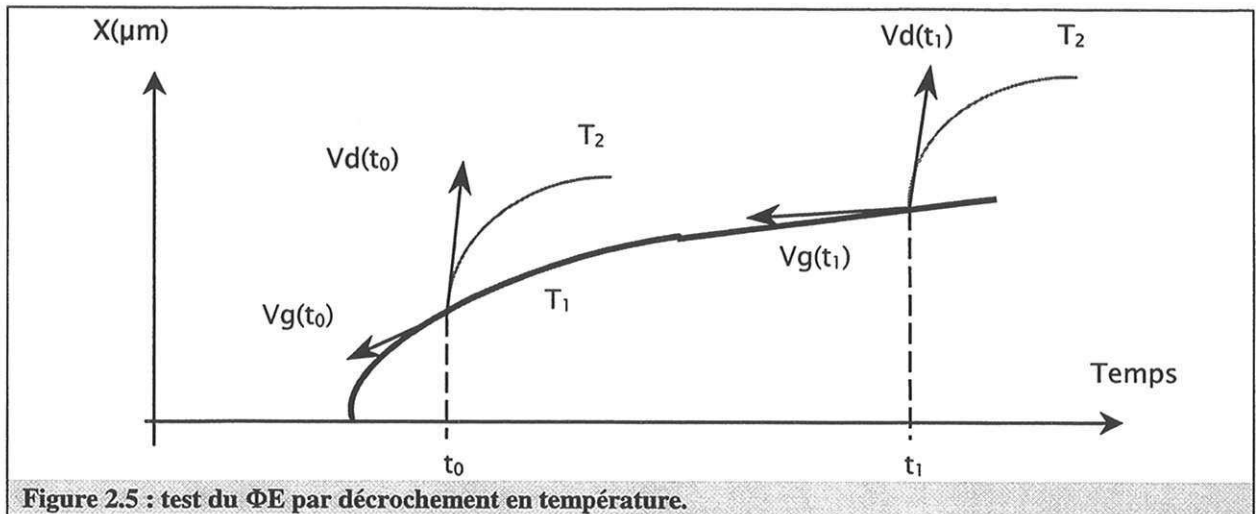


Figure 2.5 : test du  $\Phi E$  par décrochement en température.

Si la vitesse peut s'écrire sous la forme d'un produit  $B_0\Phi E$ , alors, quel que soit l'instant auquel est réalisé le décrochement, le rapport de la vitesse à droite sur la vitesse à gauche du décrochement est constant et égal au rapport des réactivités surfaciques de croissance (2.10) :

Si  $V = B_0\Phi.E$  :

$$\text{à } t_0 : \quad V_g(t_0) = B_0\Phi(T_1).E(t_0) \quad V_d(t_0) = B_0\Phi(T_2).E(t_0)$$

$$\text{à } t_1 : \quad V_g(t_1) = B_0\Phi(T_1).E(t_1) \quad V_d(t_1) = B_0\Phi(T_2).E(t_1)$$

$$\Rightarrow \frac{V_d(t_0)}{V_g(t_0)} = \frac{\Phi(T_2)}{\Phi(T_1)} = \frac{V_d(t_1)}{V_g(t_1)} \quad (2.10)$$

Réciproquement, si le rapport des vitesses est indépendant du temps, alors la vitesse est décomposable en un produit de fonctions à variables séparées, présentant les propriétés précédemment définies. Enfin, il vient l'implication suivante :

**Si le test de pseudo-stationnarité et celui du  $\Phi E$  sont vérifiés, l'hypothèse de l'étape limitante est alors légitimée et la réactivité de croissance est indépendante du temps.**

**L'avantage de cette méthode des décrochements est qu'elle permet d'étudier la vitesse et d'accéder à des rapports de réactivité surfacique de croissance, quels que soient l'histoire de l'échantillon, la reproductibilité des expérimentations<sup>(Sur98)</sup> ou la complexité de la fonction d'espace (cas des transformations où la germination et la croissance sont en compétition).**

*Remarques :* • Le test précédent peut être effectué avec toutes les variables intensives, qui nous intéressent, en l'occurrence la température et les pressions partielles de gaz ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ). Et si pour une de ces variables, le test n'est pas vérifié alors la vitesse n'est pas décomposable. C'est pourquoi par la suite nous aurons intérêt à le vérifier pour au moins deux variables intensives distinctes.

## ⊗ Test de cas limite :

Deux cas seront étudiés :

### ↘ Le test du $\Phi E$ est validé :

En général, les réactions hétérogènes (gaz + solide1  $\rightarrow$  solide2) sont des cas complexes de germination et de croissance. Nous avons souligné précédemment que, pour l'oxydation des alliages à base de zirconium, seule la croissance de l'oxyde intervient dans la vitesse (« cas limite » de croissance).

Le « test du cas limite », permet non seulement de déterminer expérimentalement si le système étudié est un cas limite (de croissance ou de germination) ou un cas complexe mais aussi d'avoir des renseignements sur la dépendance de la fonction d'espace avec l'avancement. En effet, il est possible de montrer que, si la transformation étudiée est un cas limite, l'avancement est caractéristique de la fonction d'espace. Comme l'épaisseur et la prise de masse sont proportionnelles à l'avancement, la vitesse de prise de masse pour l'oxydation des alliages de zirconium s'écrit dans ce cas (2.11) :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = B_0 \Phi(P_i, T) E(\Delta m) \quad (2.11)$$

Le principe de ce test est de réaliser deux expériences commençant dans des conditions de température ou de pression différentes et d'effectuer un décrochement pour que les deux manipulations se terminent dans les mêmes conditions. Si la fonction d'espace ne dépend que de l'avancement, les vitesses doivent être égales après le décrochement. Ce test est illustré par la figure 2.6 dans le cas d'un décrochement en température.

Ecrivons les vitesses juste après le décrochement, pour l'isotherme à  $T_2$  et pour l'expérience de décrochement de  $T_1$  à  $T_2$  (figure 2.6) :

$$V_2 = B_0 \phi(T_2) E_2$$

$$V_1 = B_0 \phi(T_2) E_1$$

Si la courbe correspondant au décrochement rejoint celle isotherme à  $T_2$ , alors les vitesses  $V_1$  et  $V_2$  sont égales, ce qui implique que :

$$E_2 = E_1 = E(X)$$

où  $X$  est l'épaisseur (proportionnelle à l'avancement de la réaction).

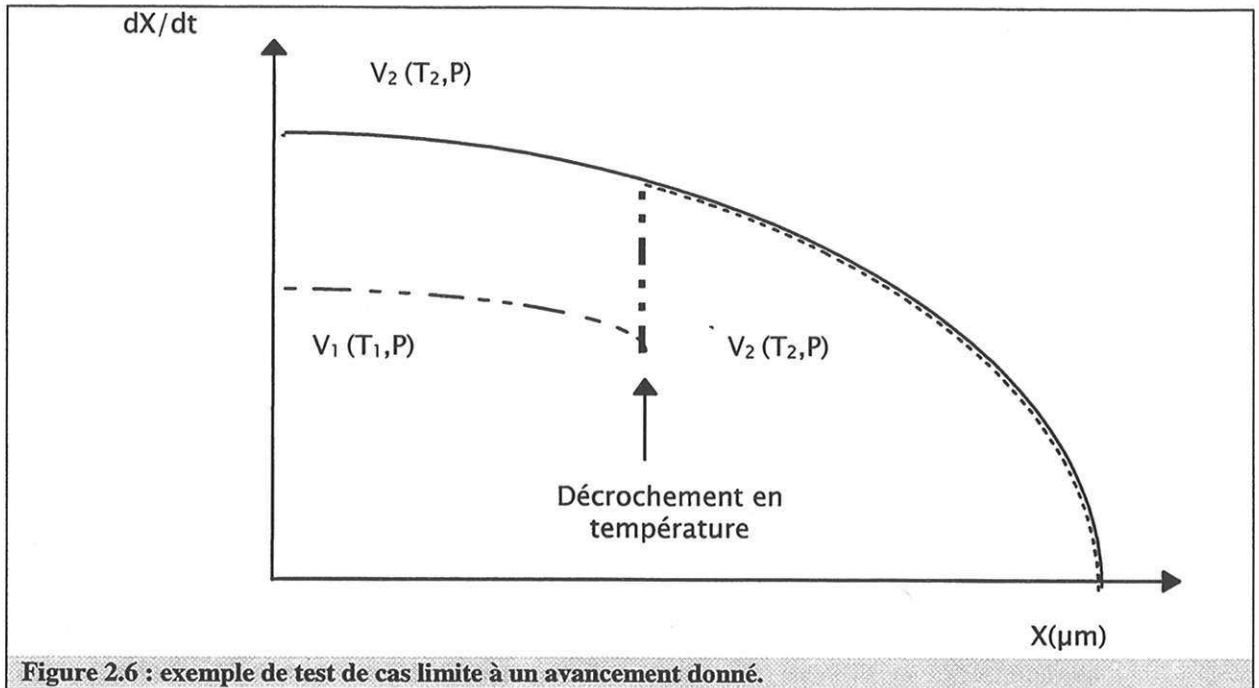


Figure 2.6 : exemple de test de cas limite à un avancement donné.

**En résumé**, si ce test est vérifié quel que soit l'avancement, la fonction d'espace ne dépend que de l'avancement. Ceci se traduit en d'autres termes par le fait que la vitesse pour un avancement donné ne dépend pas de l'histoire antérieure de l'échantillon.

➤ **Le test du  $\Phi E$  n'est pas validé :**

Comme la vitesse n'est pas décomposable, ce test du cas limite permet simplement de savoir si la vitesse ne dépend pas de l'histoire de l'échantillon et n'est fonction que des variables intensives et de l'avancement.

Si ce test du cas limite est vérifié, la vitesse de prise de masse pour l'oxydation des alliages de zirconium s'écrit dans ce cas (2.12) :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = f(P_i, T, \Delta m) \quad (2.2)$$

⊗ **Test d'affinité<sup>(Barr73)</sup> :**

Ce test permet également de déterminer si la vitesse peut s'écrire sous la forme (2.11) :

$$B_0 \Phi(P_i, T) E(\Delta m)$$

Le principe expérimental consiste à vérifier que les vitesses de prises de masse pour deux expériences isotherme-isobare sont affines entre elles. En d'autres termes, si les vitesses de prise de masse de ces deux expérimentations sont proportionnelles entre elles, quel que soit l'avancement, le test d'affinité est vérifié.

### ➤ Conclusions sur ces tests :

- Si le test d'affinité est vérifié, alors les test du  $\Phi E$  et du cas limite sont vérifiés et la vitesse s'écrit de la manière suivante  $B_0 \Phi(P_i, T) E(\Delta m)$ .
- Le test du cas limite permet de déterminer si la vitesse n'est fonction que de l'avancement à contraintes intensives fixées.
- Si le test du  $\Phi E$  est validé, la vitesse peut alors s'écrire sous la forme :  $V = B_0 \Phi(T, P_i, \dots) E(t, T, P_i, \Phi)$ . La validité du test du  $\Phi E$  n'implique pas celle des deux tests précédents.

Nous supposerons dans le paragraphe suivant que les tests précédents ont été vérifiés et que l'hypothèse d'une étape limitante est légitimée. Nous allons nous intéresser maintenant aux variations de la réactivité de croissance avec les variables intensives et plus particulièrement avec les pressions partielles mises en jeu.

## **2.3.4 Etude des variations de la réactivité surfacique de croissance**

Dans le premier paragraphe, nous allons présenter, pour les deux mécanismes décrits dans le paragraphe 2.3.2, les expressions de vitesses et de réactivités de croissance en supposant chaque étape du mécanisme limitante.

### **2.3.4.1 Expressions des vitesses et des réactivités surfaciques de croissance**

Pour déterminer l'expression de la vitesse d'oxydation dans l'hypothèse de l'étape limitante, il importe de considérer les autres processus élémentaires à l'équilibre thermodynamique. La résolution et l'obtention des vitesses ne présentent alors aucune difficulté mathématique.

Les tableaux 2.1 et 2.2 indiquent respectivement, pour les mécanismes sous oxygène et sous vapeur d'eau, les expressions de vitesses d'oxydation et de réactivités de croissance.

Étapes limitantes	Vitesses surfaciques et flux de diffusion	Réactivité de croissance (mol/cm <sup>2</sup> /s)
Adsorption dissociative	$v_1 = k_1 \frac{P_{O_2}}{(1 + K_2 \sqrt{K_4})^2} \left( 1 - \frac{1}{K_{O_2} P_{O_2}} \right)$	$\Phi_1 = k_1 \frac{P_{O_2}}{(1 + K_2 \sqrt{K_4})^2} \left( 1 - \frac{1}{K_{O_2} P_{O_2}} \right)$
Réaction d'interface externe	$v_2 = k_2 \sqrt{K_4} \frac{\sqrt{K_1 P_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}})} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}} \right)$	$\Phi_2 = k_2 \sqrt{K_4} \frac{\sqrt{K_1 P_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}})} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}} \right)$
Flux de diffusion normale des lacunes	$J_v = \frac{DK_4^{1/6}}{2^{2/3} X} \left( 1 - \frac{1}{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/6}} \right)$	$\Phi_3 = \frac{D}{X_0} \frac{K_4^{1/6}}{2^{2/3}} \left( 1 - \frac{1}{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/6}} \right)$
Réaction d'interface externe	$v_4 = k_4 \left( 1 - \frac{1}{K_{O_2} P_{O_2}} \right)$	$\Phi_4 = k_4 \left( 1 - \frac{1}{K_{O_2} P_{O_2}} \right)$

Tableau 2.1 : vitesses surfaciques, flux de diffusion et réactivité de croissance sous oxygène.

Où  $K_i$  est la constante d'équilibre de l'étape  $i$ ,  $K_{O_2}$  celle de la réaction chimique,  $k_i$  est la constante cinétique de l'étape  $i$ ,  $D$  le coefficient de diffusion et  $X_0$  une longueur arbitraire. L'expression du flux de diffusion est obtenue en se plaçant dans l'approximation de Wagner et en considérant que l'électro-neutralité est localement vérifiée. D'autre part, la présence de cations de valence différente de celle du zirconium est négligée. Les concentrations en lacunes et en électrons sont par conséquent proportionnelles ( $2[V_O^{**}] = [e']$ ).

Concernant les fonctions d'espace, elles sont constantes pour les étapes interfaciales et proportionnelles à la surface de l'échantillon plaquette étudiée. Quant à celle du processus diffusionnel, son expression a été établie dans le paragraphe 2.3.3.2.



Etapes limitantes	Vitesses et réactivités
Adsorption	$v_1 = \Phi_1 = k_1 \frac{K_2 K_3 \sqrt{K_5} P_{H_2O}}{K_2 K_3 \sqrt{K_5} + (1 + K_3 \sqrt{K_5}) P_{H_2}} \left( 1 - \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)$
Réaction d'interface externe	$v_2 = \Phi_2 = k_2 \frac{K_1 K_3 \sqrt{K_5} P_{H_2O}}{K_3 + P_{H_2} + K_3 K_1 P_{H_2O}} \left( 1 - \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)$
Désorption	$v_3 = \Phi_3 = k_3 \frac{K_1 K_2 \sqrt{K_5} P_{H_2O}}{1 + (K_1 + K_1 K_2 \sqrt{K_5}) P_{H_2O}} \left( 1 - \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)$
Diffusion des lacunes	$J_v = \frac{DK_5^{1/6}}{2^{2/3} X} \left( 1 - \left( \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)^{1/3} \right)$ $\Phi_4 = \frac{DK_5^{1/6}}{2^{2/3} X_0} \left( 1 - \left( \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)^{1/3} \right)$
Réaction d'interface interne	$v_5 = \Phi_5 = k_5 \left( 1 - \frac{P_{H_2}^2}{K_{H_2O} P_{H_2O}^2} \right)$

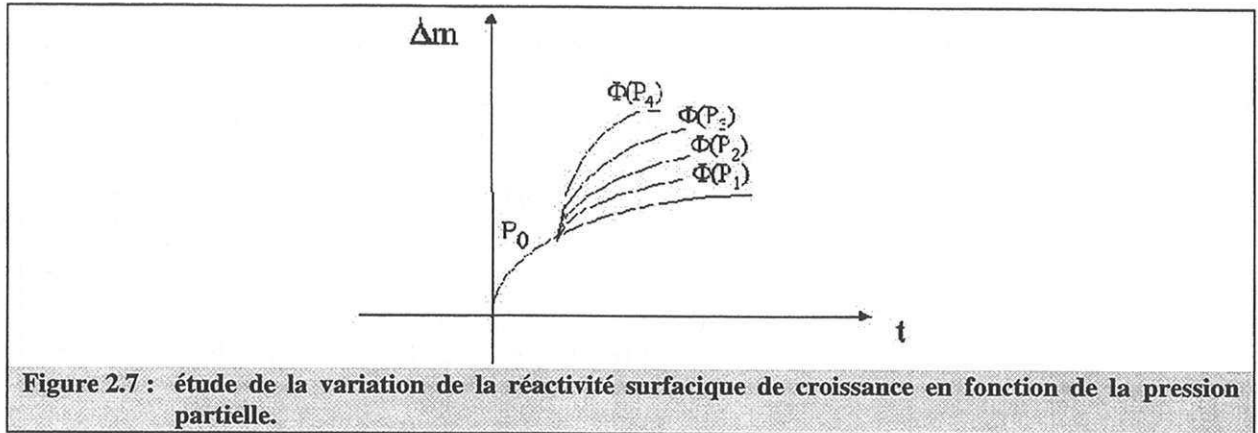
Tableau 2.2 : vitesses surfaciques, flux de diffusion et réactivité de croissance sous vapeur d'eau.

$K_{H_2O}$  est, dans ce cas, la constante d'équilibre de la réaction chimique sous vapeur d'eau.

Le paragraphe suivant est consacré à l'étude des variations de la réactivité de croissance par la méthode des décrochements.

### 2.3.4.2 Méthode d'étude par décrochements

Comme pour le test du  $\Phi E$ , l'étude expérimentale des variations de la réactivité de croissance utilise la technique des décrochements en pression partielle. Il s'agit donc, à un avancement donné, de changer la pression du gaz étudié de  $P_0$  à  $P_i$  et de considérer la variation de vitesse qui en résulte lorsque la température est maintenue constante. Le rapport des réactivités est ensuite déduit du rapport des vitesses. Ainsi, en balayant une gamme de pression donnée, les variations, à une constante multiplicative près,  $\Phi(P_0)$ , de la réactivité de croissance sont déterminées en fonction de la pression. La figure 2.7 illustre le principe de cette étude expérimentale.



Concrètement, toutes les expériences commencent dans les mêmes conditions de température ( $T$ ) et de pression ( $P_0$ ). A un avancement donné, la pression est modifiée de  $P_0$  à  $P_1, P_2, P_3, P_4$  etc ...

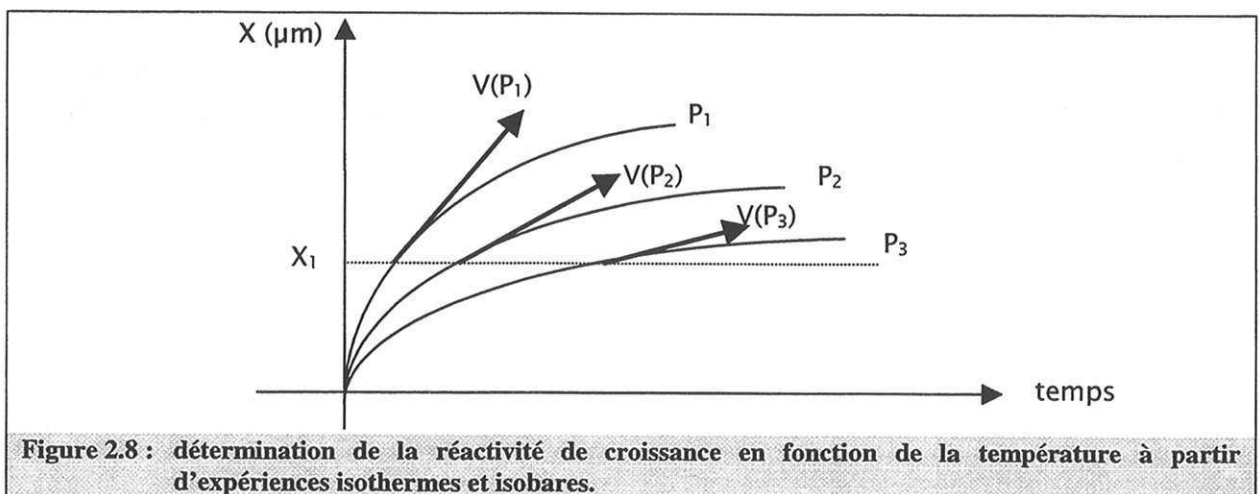
Connaissant par cette méthode l'allure des variations de la réactivité de croissance avec la pression, la comparaison des lois obtenues à partir des mécanismes réactionnels envisagés permet de proposer une ou plusieurs étapes limitantes possibles.

Il existe une autre méthode d'étude applicable dans certains cas.

### 2.3.4.3 Méthode d'étude à partir des courbes cinétiques isobares

Nous supposons dans ce paragraphe que **les tests de pseudo-stationnarité, du  $\phi E$  et du cas limite sont vérifiés.**

Sous ces hypothèses, les variations de la réactivité de croissance sont déterminées directement sur les courbes isothermes et isobares à un avancement fixé (figure 2.8), puisque la vitesse est alors directement proportionnelle à la réactivité de croissance.



*Remarque : Cette méthode n'est utilisable que si les expériences sont extrêmement reproductibles.*

## 2.3.5 Etude des cas mixtes

---

### 2.3.5.1 Cas mixte non pseudo-stationnaire

---

Contrairement à un cas pur où une seule étape présente une constante de vitesse nettement plus faible que celles des autres, le cas mixte correspond au cas de deux étapes, ayant des constantes de vitesse du même ordre de grandeur. Si, de plus, le système n'est pas pseudo-stationnaire, soit, une des concentrations des intermédiaires n'est pas constante, soit, les dimensions de l'une des zones réactionnelles varient très rapidement avec le temps, soit les deux. Cela se traduit par le fait qu'un des termes de variations de surface ou de volume d'une des relations fondamentales (cf § 2.3.1) n'est plus négligeable.

Concernant le principe de résolution du problème, les réactions ou diffusions, se produisant avant et après les deux étapes contrôlant la vitesse, sont considérées à l'équilibre thermodynamique. Entre ces deux étapes, les concentrations varient avec le temps et le système d'équations différentielles n'est que très rarement intégrable. Si le volume des zones et les surfaces évoluent au cours de l'oxydation, l'intégration est difficile voire impossible car les variations des dimensions de ces zones en fonction du temps ne sont généralement pas quantifiables. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces problèmes de régimes mixtes lors de l'étude de la post-transition pour Zircaloy-4.

### 2.3.5.2 Cas mixte pseudo-stationnaire

---

Dans ce cas, il est possible de déterminer la solution analytique du problème posé (cf. annexe A, § 1.2.1<sup>(Ver00)</sup>). D'autre part, si les étapes contrôlant la vitesse d'oxydation se déroulent dans des zones réactionnelles de mêmes dimensions alors le test du  $\Phi E$  est vérifié. Pour les autres cas mixtes, seul le test de cas limite est toujours vérifié. Le test d'affinité comme celui du  $\Phi E$  ne sont, généralement pas vérifiés pour un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion dans une couche d'oxyde croissante (cf. tableau 2.3).

Par ailleurs, il est possible, dans certains cas particuliers, de déduire des expressions de vitesse des cas purs celle pour un régime mixte. En effet, on peut démontrer la proposition suivante encore appelée le **théorème des lenteurs : l'inverse de la vitesse absolue d'un cas mixte pseudo-stationnaire est égale à la somme des inverses des vitesses absolues des cas purs pris séparément.**

Il importe de préciser que ce théorème n'est valable que pour une **séquence linéaire simple** (un intermédiaire ne réagit jamais avec un autre intermédiaire).

Ainsi, avec le mécanisme proposé sous oxygène (cf. § 2.3.3), le théorème n'est pas valable. En revanche, il aurait été applicable si nous avions considéré des lacunes neutres. Dans ce cas, donnons, à titre d'exemple, l'expression de la vitesse du cas mixte de réaction d'interface externe et de diffusion (2.13) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{k_2 \sqrt{K_4} \frac{\sqrt{K_1 P_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}})}}{1 + \frac{2^{2/3} k_2 \sqrt{K_4} \sqrt{K_1 P_{O_2}}}{D \sqrt{K_4} (1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}})} X} = V_e \frac{A(T, P_{O_2})}{1 + C(T, P_{O_2}) X} \quad (2.13)$$

Nous avons négligé, dans l'expression précédente, les termes d'écart à l'équilibre rencontrés dans les vitesses des cas purs.

Pour mémoire, le tableau 2.3 précise, pour certains régimes, la validation ou non des trois tests présentés dans le paragraphe 2.3.4.2.

tests	Cas purs	Cas mixte de diffusion et de réaction d'interface externe
ΦE en T et en P	oui	non*
Cas limite	oui	oui
Affinité en T et en P	oui	non*

**Tableau 2.3 :** validité des tests suivant le régime cinétique.

\* Dans certains cas, les tests du ΦE et d'affinité peuvent être vérifiés en température. Par exemple, si le terme  $C(T, P_{O_2})$  au dénominateur dans l'expression 2.13 ne varie pas avec la température, ces deux tests seront effectivement validés en température. C'est pourquoi il est important de vérifier pour plusieurs variables intensives ces tests du ΦE et d'affinité. En effet, leur réalisation en pression partielle d'oxygène permettra de lever l'ambiguïté.

Compte tenu de l'allure de la courbe cinétique en pré-transition et des nombreuses publications prônant un contrôle de la vitesse par la diffusion, il est important dans le cadre de cette étude cinétique de présenter les modèles de diffusion existants ou élaborés.

## 2.4 Modèles de diffusion

L'ensemble des modèles élaborés est présenté en annexe C.

Brièvement, deux types de particules diffusantes ont été distingués, les espèces neutres et celles chargées. Pour les premières, la fissuration, les contraintes de compression et les joints de grains ont été pris en compte dans la modélisation. Concernant les particules chargées, l'influence de la fissuration et d'un champ électrique dans la couche sur le flux a été étudiée et intégrée dans nos modèles.

Enfin, la compatibilité de ces derniers avec la validité du test du ΦE a été précisée.

Le tableau 2.4 regroupe les différentes lois de vitesse issues des modèles développés en annexe C.

Modèles	Equation $dX/dt = f(X)$	Pseudo-stationnarité	Test $\Phi E$ en P et en T	Ref
Fick (C.3)	$-V_e D \frac{\Delta C}{X}$	Oui	Oui	
Diffusion gênée (C.7)	$-V_e D \frac{\Delta C}{X} \exp(-bX)$	Oui	Oui	Eva47
Diffusion sous contrainte uniforme (C.22)	$-V_e D \frac{K_1^{-1/3} (P_{O_2})^{-1/6} \exp\left(-\frac{\sigma \Delta \Omega_1 N_a}{3RT}\right) - K_2^{1/6} \exp\left(+\frac{\sigma \Delta \Omega_2 N_a}{3RT}\right)}{X}$	Oui	Oui	Notre travail
Diffusion sous gradient de contraintes uniforme (C.23)	$-V_e D \left( -\frac{\sigma' \Omega_{v_o} N_a}{RT} \right) \left( \frac{C_{V_e} - C_{V_i} \exp\left(+\frac{\sigma' \Omega_{v_o} N_a}{RT} X\right)}{1 - \exp\left(+\frac{\sigma' \Omega_{v_o} N_a}{RT} X\right)} \right)$	Oui	Non	Notre travail
	si $ KX  \ll 1$ (C.24) $V_e D \frac{K_2^{1/6} \exp\left(+\frac{\sigma_0 \Delta \Omega_2 N_a}{6RT}\right) \exp\left(+\frac{\sigma' \Delta \Omega_2 N_a}{6RT} X\right)}{X}$	Oui	Oui en P Mais pas en T	Notre travail
Diffusion sous champ et sous gradient de concentration	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hypothèse de Grimley et Trappnel : <math>E_0 = -\frac{\partial \phi}{\partial x}</math></li> </ul>	Non	Non	
	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Rightarrow</math> Cas général (C.30) :</li> </ul> $V_e \frac{D}{a} A \left( \frac{C_{V_e} - C_{V_i} \exp\left(\frac{A}{aB} X\right)}{1 - \exp\left(\frac{A}{aB} X\right)} \right)$			
	<ul style="list-style-type: none"> <li>avec <math>A = 2sh\left(\frac{ZeaE_0}{2RT}\right)</math> et <math>B = \exp\left(-\frac{ZeaE_0}{2RT}\right)</math></li> </ul>			
	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Rightarrow</math> Cas limite sous champ faible: équation de Fromhold (C.31)</li> </ul> $V_e UE_0 \left( \frac{C_{V_e} - C_{V_i} \exp\left(\frac{UE_0}{D} X\right)}{1 - \exp\left(\frac{UE_0}{D} X\right)} \right)$	Oui	Non	Fro80
<ul style="list-style-type: none"> <li>Hypothèse de Mott et Cabrera : <math>E = -\frac{\Delta \phi}{X}</math></li> </ul>	Non	Non	Notre travail	
	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Rightarrow</math> Cas général (C.32) :</li> </ul> $2V_e \frac{D}{a} sh\left(\frac{X_1}{X}\right) \left( \frac{C_{V_e} - C_{V_i} \exp\left(\frac{A(X)}{aB(X)} X\right)}{1 - \exp\left(\frac{A(X)}{aB(X)} X\right)} \right)$			
	<ul style="list-style-type: none"> <li>avec <math>X_1 = -\frac{Zea}{2RT} \Delta \phi</math> et <math>A = 2sh\left(\frac{X_1}{X}\right)</math> et <math>B = \exp\left(\frac{X_1}{X}\right)</math></li> </ul>			
<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Rightarrow</math> Cas limite 1 (C.33) : <math>X_1 \gg X</math></li> </ul> $\frac{dX}{dt} = 2V_e \frac{D}{a} C_{V_e} \exp\left(\frac{X_1}{X}\right)$	Non	Oui en P mais pas en T	Cab48	

	$\Rightarrow$ Cas limite 2 (C.34) : $X_1 \sim X$ $\frac{dX}{dt} = 2V_e \frac{D}{a} C_{V_e} \sinh\left(\frac{X_1}{X}\right)$ $\Rightarrow$ Cas limite 3 (C.35) : $X_1 \ll X$ $\frac{dX}{dt} = 2V_e \frac{D}{a} \frac{X_1}{X} \left( \frac{C_{V_e} - C_{V_i} \exp\left(\frac{2}{a} X_1\right)}{1 - \exp\left(\frac{2}{a} X_1\right)} \right)$	Non	Oui en P mais pas en T	Cab48
		Oui	Oui	Notre travail
Diffusion sous champ, sous gradient de concentration et en présence de barrières infranchissables	<ul style="list-style-type: none"> <li>Expression générale (C.36)  <math>V_e \frac{D \exp(-bX)}{X} \left( A \int_0^X C dx + B(C_{V_e} - C_{V_i}) \right)</math></li> </ul>	Non	Non	Notre travail
	Cas limite : gradient de concentration approximativement uniforme $\Rightarrow$ Champ constant (C.37): $E_0 = -\frac{\partial\phi}{\partial x}$ $V_e D \exp(-bX) \left( \sinh\left(\frac{Zea}{2RT} E_0\right) (C_{V_i} + C_{V_e}) + \exp\left(-\frac{Zea}{2RT} E_0\right) \frac{(C_{V_i} - C_{V_e})}{X} \right)$	Non	Non	Notre travail
	$\Rightarrow$ Gradient uniforme (C.38) : $\frac{\partial\phi}{\partial x} = \frac{\Delta\phi}{X}$ $V_e D \exp(-bX) \sinh\left(\frac{Zea}{2RT} \frac{\Delta\phi}{X}\right) (C_{V_e} + C_{V_i}) + \frac{D \exp(-bX)}{X} \exp\left(\frac{Zea}{2RT} \frac{\Delta\phi}{X}\right) (C_{V_i} - C_{V_e})$	Non	Non	Notre travail
	Cas limite (C.39): $X_1 = -\frac{Zea}{2RT} \Delta\phi \ll X$ $V_e \frac{D \exp(-bX)}{X} \left( \frac{X_1}{X} (C_{V_e} + C_{V_i}) + C_{V_i} - C_{V_e} \right)$	Non	Non	Notre travail

Tableau 2.4 : lois de vitesse issus des modèles élaborés et présentés en annexe C.

Par ailleurs, comme différents alliages ont été oxydés lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'impact des cations de valence différente de celle du zirconium sur le flux de diffusion. Ces travaux font l'objet du paragraphe suivant et sont inspirés de ceux de Sarrazin et coll.<sup>(Sar00)</sup>.

## 2.5 Influence du dopage sur le flux de diffusion

En annexe D, sont présentées les expressions générales du flux de diffusion pour un transport couplé des électrons et des lacunes. En présence d'un élément de valence supérieure ou inférieure à celle du zirconium, les expressions de vitesse d'accroissement de la couche dans le cas d'un contrôle cinétique par la diffusion sont, en raison de la neutralité électrique, différentes de celle obtenue avec le modèle de Fick dans l'approximation de Wagner. En particulier, la dépendance du flux avec la pression peut, dans certains cas, suivre une loi logarithmique.

Enfin, la présence de barrières infranchissables dans la couche a également été prise en compte dans ces modèles de flux couplés.



Le développement mathématique est proposé en annexe D.

Le tableau 2.5 regroupe les différentes lois de pression issues de ces modèles.

modèles	lois
Fick Lacunes ionisées et absence de cations étrangers Equation D.6	$A \left[ 1 - \left( \frac{1}{K_{O_2} P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2(z+1)}} \right]$ où z est le degré d'ionisation de la lacune.
Flux couplés en présence de cations de valence supérieure à celle du zirconium D.7	$A \ln \left[ \frac{B+1}{B} \frac{1}{\left( \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} \right)^{+1}} \right]$
Cas limite 1 $z^2 D_v C_v \gg C_e D_e \Rightarrow$ $\frac{1}{K_e P_{O_2}^{1/2} \alpha^2} \gg \frac{\alpha D_e}{z^2 D_v}$ (D.8a)	$A \ln \left( \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} \right)$
Cas limite 2 $z^2 D_v C_v \ll C_e D_e \Rightarrow \frac{1}{K_e P_{O_2}^{1/2} \alpha^2} \ll \frac{\alpha D_e}{z^2 D_v}$ (D.8b)	$A \left[ 1 - \left( \frac{1}{K_{O_2} P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$
Flux couplés en présence de cations de valence inférieure à celle du zirconium D.9	$A \ln \left[ \frac{B+1}{B} \frac{1}{\left( \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} \right)^{1/z} + 1} \right]$
Cas limite 1 $D_e C_e \gg z^2 D_v C_v \Rightarrow$ $\left( \frac{1}{K_e P_{O_2}^{1/2} \beta / z} \right)^{1/z} \gg z D_v / D_e \beta$ (D.10a)	$A \ln \left( \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} \right)$
Cas limite 2 $D_e C_e \ll z^2 D_v C_v \Rightarrow \left( \frac{K_i}{\beta / z} \right)^{1/z} \ll z D_v / D_e \beta$ (D.10b)	$A \left[ 1 - \left( \frac{1}{K_{O_2} P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2z}} \right]$

Tableau 2.5 : lois de pression issus des modèles élaborés et présentés en annexe D.

## 2.6 Bilan

---

Il a été présenté dans ce paragraphe premièrement la démarche adoptée pour mener à bien cette étude dans le cadre des objectifs fixés. Dans un deuxième temps, nous avons cherché à décrire clairement, les phénomènes physico-chimiques intervenant au cours de la transformation étudiée, le raisonnement réalisé ainsi que les outils employés pour répondre aux questions incontournables d'une étude de cinétique hétérogène. Enfin, étant donné l'écart à la loi parabolique observé en pré-transition, plusieurs modèles de diffusion ont été proposés afin d'expliquer cette particularité. Différents phénomènes ont été pris en compte dans ces modèles :

- ① la présence de fissures agissant comme des barrières infranchissables dans la couche (énergie d'activation infinie) ;
- ② La présence d'un champ électrique au sein de l'oxyde ;
- ③ La présence des contraintes internes de compression liées à la différence de volume molaire entre les deux solides.

Nous nous sommes également attachés à préciser, pour chaque modèle, si l'expression de vitesse en découlant était compatible avec la vérification du test du  $\Phi E$ . Tous ces modèles seront testés lors de l'interprétation des courbes de vitesse en pré-transition.

Enfin, compte tenu de la composition chimique des alliages étudiés, la présence des éléments d'addition, dont la valence dans la couche est généralement différente de celle du zirconium, engendre des modifications conséquentes des expressions des flux de diffusion.

## CHAPITRE 3

### Etude expérimentale de l'oxydation

Ce chapitre va se décomposer en quatre points :

- présentation des matériaux et leur préparation ;
- étude cinétique expérimentale de l'oxydation ;
- caractérisation des échantillons ;
- étude cinétique comparative de différents alliages à base de zirconium.

Notre travail porte spécifiquement sur deux alliages, le Zircaloy-4 et le Zr-1%Nb. Dans le paragraphe suivant, seront présentés les matériaux étudiés, avec, en particulier, la composition chimique de ces alliages et les procédés métallurgiques.

### 3.1 Matériaux

Toutes les tôles ont été fabriquées par la société CEZUS.

L'alliage Zircaloy-4 est utilisé depuis longtemps en tant que tube de gainage. Comme nous l'avons souligné au cours de la revue bibliographique, celui-ci est constitué d'étain, de fer et de chrome. La composition de la tôle de Zircaloy-4 étudiée est présentée dans le tableau 3.1.

Coulée	C (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Hf (ppm)	N (ppm)	O <sub>2</sub> (ppm)	Si (ppm)	Sn (%)
268938	106	1075	2203	46	35	1260	35	1,46

Tableau 3.1 : composition chimique massique des éléments d'alliage dans le Zircaloy-4 étudié.

Ce feuillard a été obtenu en réalisant les transformations thermomécaniques décrites en annexe E.

Pour ZrNbO, la gamme de fabrication est confidentielle et n'est donc pas communiquée dans ce manuscrit. Néanmoins, la composition chimique de cet alliage est donnée dans le tableau 3.2.

Coulée	Fe (ppm)	Nb (%)	O <sub>2</sub> (ppm)
268938	354	1,03	1303

Tableau 3.2 : composition chimique massique des éléments d'addition dans l'alliage ZrNbO étudié.

Enfin, précisons que les deux alliages sont recristallisés. Il importe, avant d'aborder l'étude cinétique, de préciser le protocole de préparation des échantillons.

Les tôles sont, tout d'abord, découpées en petites plaquettes dont les dimensions varient suivant le type d'expérimentations réalisées :

- ① thermogravimétrie seule :  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  ;
- ② thermogravimétrie/calorimétrie :  $15 \times 5 \text{ mm}^2$  ;
- ③ spectroscopie à décharge lumineuse :  $15 \times 15 \text{ mm}^2$ .

Quel que soit l'alliage, l'épaisseur des échantillons est comprise entre 400 et 450  $\mu\text{m}$ . De plus, pour accrocher les échantillons à la suspension de la thermobalance, il est nécessaire de les percer. Le diamètre des trous est de l'ordre de 1 mm.

Les échantillons étant découpés, ils sont ensuite nettoyés. Deux traitements de surface ont été étudiés :

- ① un décapage chimique par une solution d'acide nitro-fluorhydrique (4 % de HF) ;
- ② un dégraissage puis un rinçage à l'eau et un séchage.

Les protocoles expérimentaux de ces traitements sont présentés en annexe F.

## **3.2 Etude cinétique de l'oxydation**

---

Nous avons distingué précédemment deux types de traitement de surface, le décapage chimique et le dégraissage.

Le traitement chimique est utilisé depuis longtemps en métallurgie. L'étape la plus importante de ce traitement de surface est l'attaque acide par une solution aqueuse composée de 40 % d'acide nitrique et de 4 % d'acide fluorhydrique. Elle a pour conséquence de mettre en solution une fraction non négligeable de métal, en oxydant les atomes métalliques. D'un point de vue quantitatif, l'épaisseur totale varie normalement de 400  $\mu\text{m}$  à 380  $\mu\text{m}$  environ (pour les plaquettes étudiées).

Nous avons travaillé pendant plus d'une année avec ce type d'échantillons, pour nous rendre compte in fine qu'ils étaient inutilisables pour réaliser une étude cinétique rigoureuse. En effet, ce décapage engendre un dépôt de fluor conséquent en surface qui modifie considérablement la vitesse d'oxydation. Ce dépôt a été mis en évidence par XPS. Cette étude est présentée en annexe G.

La suite est exclusivement consacrée aux échantillons dégraissés, rincés et séchés. Nous allons nous intéresser dans un premier temps à l'oxydation sous vapeur d'eau.

### **3.2.1 Corrosion sous vapeur d'eau**

---

Notre objectif est de comparer le comportement cinétique des deux alliages précédemment définis lorsqu'ils sont soumis à une atmosphère oxydante donnée et de mettre en évidence

leur différence de comportement vis-à-vis des variables intensives. En ce sens, nous présenterons parallèlement les résultats obtenus pour Zircaloy-4 et ZrNbO.

Dans un premier temps, les profils de prise de masse seront décrits et analysés en insistant sur les caractéristiques des courbes cinétiques de chaque alliage.

### 3.2.1.1 Allure générale des courbes cinétiques de prise de masse

Pour mesurer les variations de masse observées lors d'une transformation, la technique classique utilisée est la thermogravimétrie. L'étude sous vapeur d'eau a été menée avec une thermobalance symétrique (SETARAM TAG16) fonctionnant sous flux de gaz. Le dispositif est décrit en annexe H.

Les courbes de prise de masse présentées sur les figures 3.1 et 3.2 ont été réalisées en conditions isotherme et isobare. La température d'oxydation est fixée à 530°C et les pressions partielles de gaz à 13 hPa pour la vapeur d'eau et 10 hPa pour le hydrogène, l'hélium complétant à la pression atmosphérique. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, la pression d'hydrogène est fixée afin de rendre négligeable la production d'hydrogène par la réaction.

Précisons que la programmation en température pour atteindre l'isotherme à 530°C présente deux rampes successives, la première à 30°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 510°C, la seconde à 5°C.min<sup>-1</sup>. Le système est donc isotherme à partir de 1220s. Pour les isothermes à 500°C, la montée dure 1170s. Les courbes de vitesse seront exploitées à partir de ces instants.

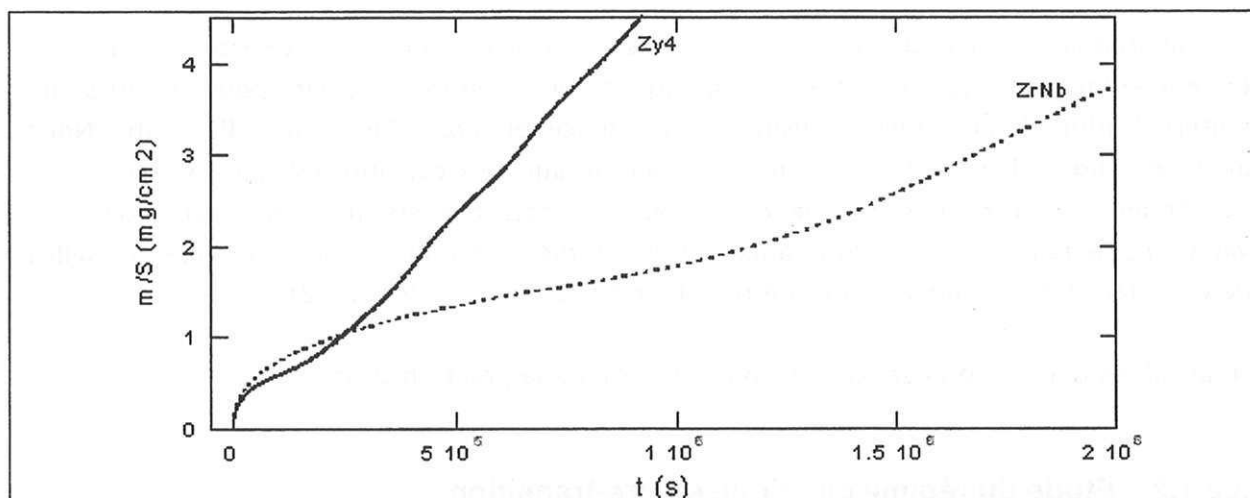


Figure 3.1 : courbes de prise de masse sous vapeur d'eau pour Zy4 et ZrNbO.

Qualitativement, en pré-transition, la vitesse de prise de masse pour l'alliage ZrNbO est nettement plus élevée que celle observée pour Zy4. En revanche, la transition cinétique se produit beaucoup plus tôt dans le cas de Zircaloy-4, comparativement au temps de transition de ZrNbO. Approximativement, en terme d'épaisseur équivalente déduite de la prise de masse, elle est observée à partir de 3-4 µm pour Zircaloy-4, alors qu'elle ne s'amorce qu'au-delà de 10 µm environ dans le cas de ZrNbO (figure 3.1). En post-transition,

le profil vitesse d'oxydation de ZrNbO apparaît linéaire sur le temps d'observation, alors que la courbe de vitesse de prise de masse oscille autour d'une valeur constante lors de la corrosion de Zy4. Enfin, il apparaît clairement que ces oscillations tendent à s'amortir au cours du temps (figure 3.2).

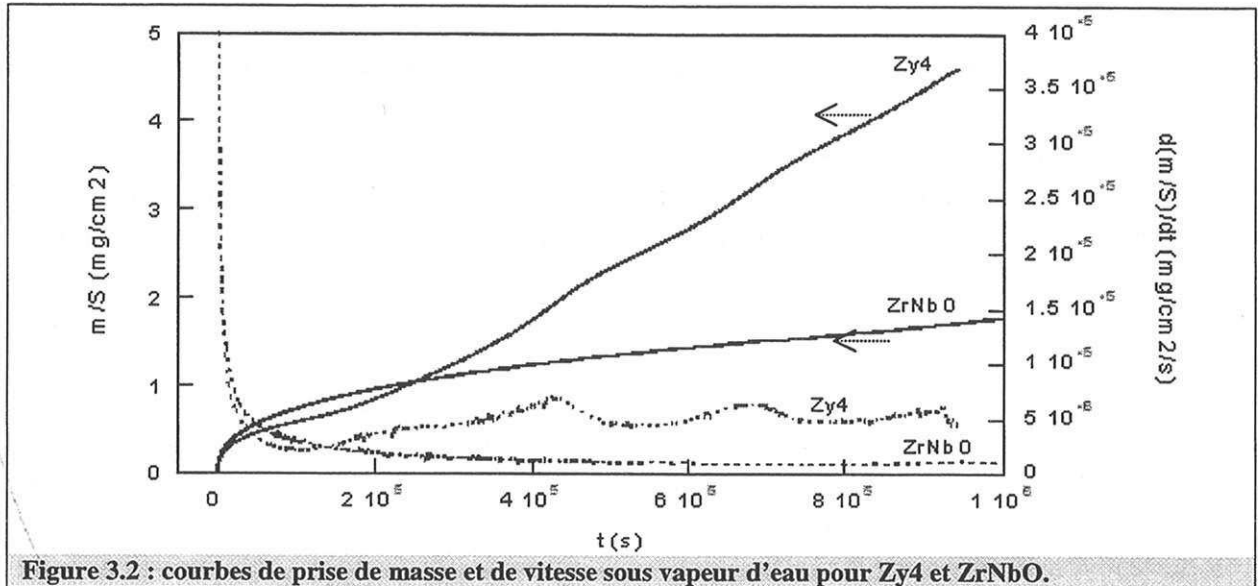


Figure 3.2 : courbes de prise de masse et de vitesse sous vapeur d'eau pour Zy4 et ZrNbO.

Ces profils cinétiques sont en accord avec ceux observés dans la littérature. Quel que soit l'alliage étudié, ils mettent en évidence la présence effective de deux régimes cinétiques, l'un pré-transitoire à vitesse strictement décroissante et l'autre post-transitoire, dont le profil tend vers une loi linéaire.

La méthodologie décrite dans le Chapitre 2 insiste sur la nécessité de vérifier expérimentalement les hypothèses classiquement envisagées pour pouvoir, lors de l'interprétation, légitimement considérer l'existence ou non d'une étape limitante. Nous avons distingué deux tests expérimentaux permettant de « conclure » à son existence. Par conséquent, pour chaque régime cinétique, ces tests ont été mis en œuvre, puis les variations de la réactivité de croissance ont été étudiées en fonction des pressions partielles de gaz, dans les cas où elle pouvait être définie (cf. Chapitre 2, §.1.3.3.2).

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la pré-transition.

### 3.2.1.2 Etude du régime cinétique en pré-transition

L'hypothèse de l'existence d'une étape limitante n'est justifiée que si le système considéré est pseudo-stationnaire.

#### 3.2.1.2.1 Pseudo-stationnarité des systèmes

Nous avons démontré au cours du chapitre précédent que, si le système est pseudo-stationnaire, alors la vitesse de prise de masse et le flux de chaleur sont proportionnels.



- Pour réaliser ce couplage thermogravimétrie/calorimétrie, une thermobalance symétrique avec capteur de flux de chaleur, SETARAM TG-DSC111, a été utilisée. Elle permet d'acquérir, en temps réel, les deux signaux souhaités.

Les expériences ont été réalisées en isotherme à 550°C, les pressions partielles de vapeur d'eau et d'hydrogène étant fixées respectivement à 13hPa et à 10hPa. Notons, enfin, que le temps pour atteindre l'isotherme est de l'ordre de 20 minutes soit 1200 s. Le dispositif expérimental utilisé est détaillé en annexe H.

Il importe, avant de présenter les courbes obtenues lors de l'oxydation des alliages, de vérifier la stabilité des signaux, en particulier celle du flux de chaleur. Pour ce faire, nous nous sommes placés dans des conditions opératoires identiques à celles adoptées pour l'oxydation des alliages, en utilisant des plaquettes de platine, de géométrie analogue à celle des échantillons d'alliages.

Soulignons que deux appareils ont été employés pour réaliser cette étude de la pseudo-stationnarité. La courbe de dérive du flux de chaleur au cours du temps est présentée pour chaque appareil utilisé (figures 3.3 (a,b) et figures 3.4 (a,b)).

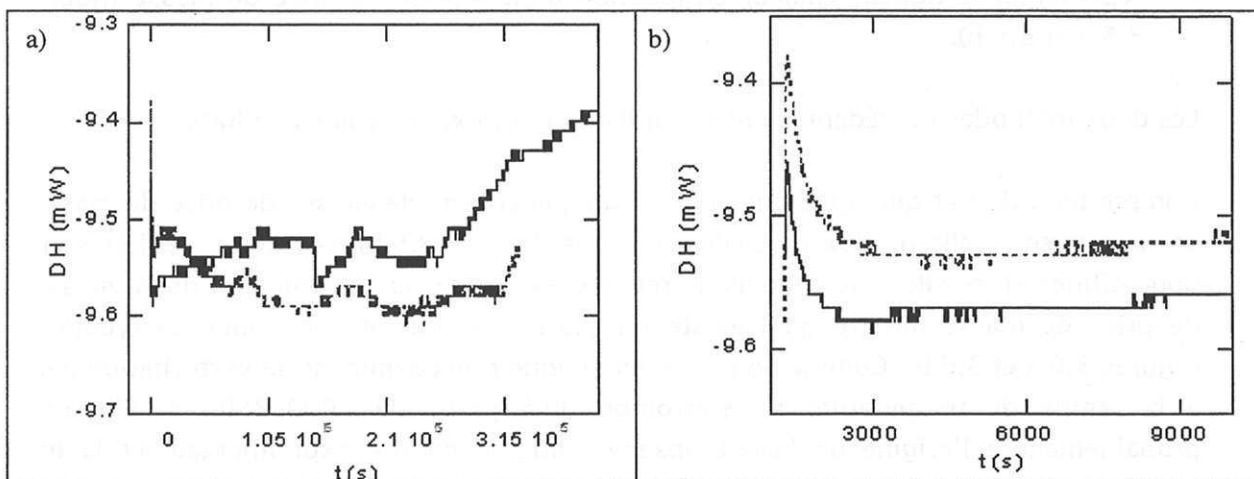


Figure 3.3 : variation du flux de chaleur en l'absence d'échantillon oxydable (appareil 1) (a) pour 4 jours (b) pour 3 heures.

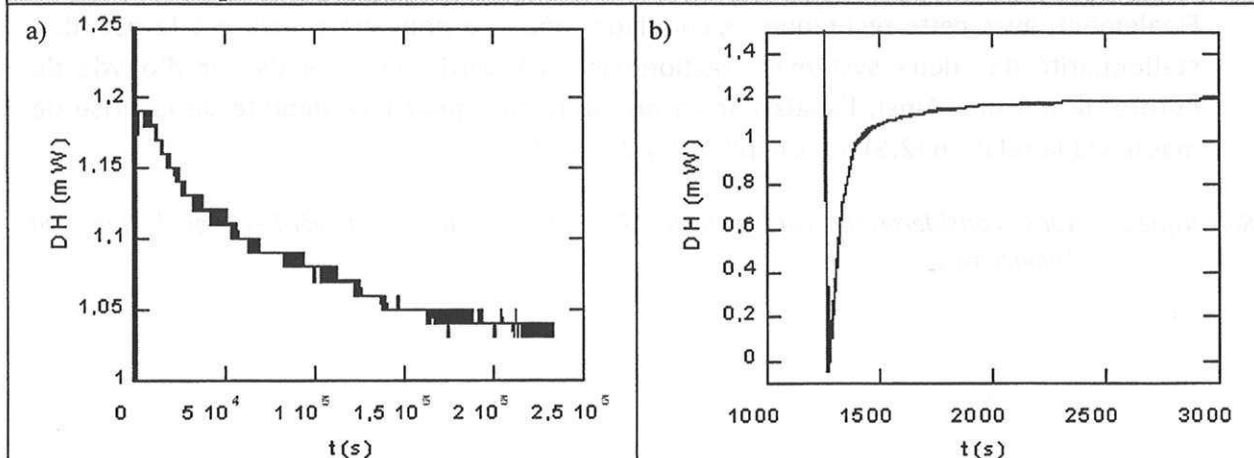


Figure 3.4 : variation du flux de chaleur en l'absence d'échantillon oxydable (appareil 2) (a) pour 4 jours (b) pour 1 heure.

Il apparaît clairement que la montée en température jusqu'à 550°C s'accompagne d'une forte perturbation du signal calorimétrique (figures 3.3.b et 3.4.b), qui tend à s'estomper au-delà de 2000–2500 s. Quel que soit l'appareil considéré, une dérive de l'ordre de 0,05mW.jour<sup>-1</sup> est observable sur les figures 3.3.a et 3.4.a. Cette technique ne sera donc applicable que si le signal calorimétrique de la transformation étudiée présente des variations suffisamment grandes devant celles de la dérive intrinsèque de l'appareil au cours du temps.

L'exploitation des expérimentations d'oxydation a été réalisée en soustrayant au flux de chaleur la ligne de base obtenue précédemment.

Deux techniques d'exploitation de ces manipulations de couplage ont été utilisées pour juger de la proportionnalité entre la vitesse de prise de masse et le flux de chaleur pour Zy4 et ZrNbO :

- ① représenter le flux de chaleur et la vitesse de prise de masse en fonction du temps et chercher le rapport d'échelle permettant de faire correspondre les deux courbes (figures 3.6.a et 3.6.b) ;
- ② représenter le flux de chaleur en fonction de la vitesse de prise de masse (figure 3.5.a et 3.5.b).

Les deux méthodes précédentes ont été utilisées pour exploiter nos résultats.

Compte tenu du fait que, quel que soit l'alliage, la courbe de vitesse de prise de masse se superpose à celle du flux de chaleur (figures 3.5.a et 3.5.b), ces deux courbes sont donc affines entre elles. Néanmoins, la représentation du flux en fonction de la vitesse de prise de masse montre qu'il existe un écart à la linéarité en début d'oxydation (figures 3.6.a et 3.6.b). Comme nous l'avons indiqué précédemment, la perturbation liée à la rampe de température ne s'estompe qu'à partir de 2000–2500 s. Elle est probablement à l'origine de l'écart observé entre la courbe expérimentale et la loi linéaire.

Finalement, avec cette technique de couplage, nous ne pouvons conclure à la pseudo-stationnarité des deux systèmes réactionnels qu'à partir d'une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 0,8  $\mu\text{m}$ . Ainsi, l'épaisseur en pré-transition peut être déduite de la prise de masse via la relation (2.5) (cf. Chapitre 2 § 2.3.4.1).

*Remarque : Nous considérerons par la suite que cette relation est vérifiée, quel que soit l'avancement.*

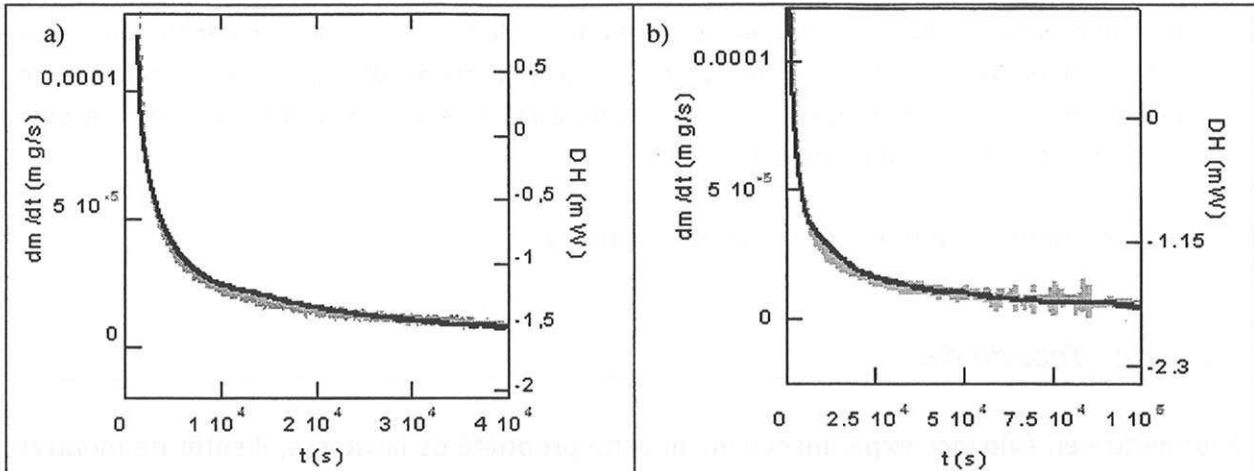


Figure 3.5 : flux de chaleur (trait foncé) et vitesse de prise de masse (pointillé clair) en fonction du temps (a) pour Zy4 (b) pour ZrNbO.

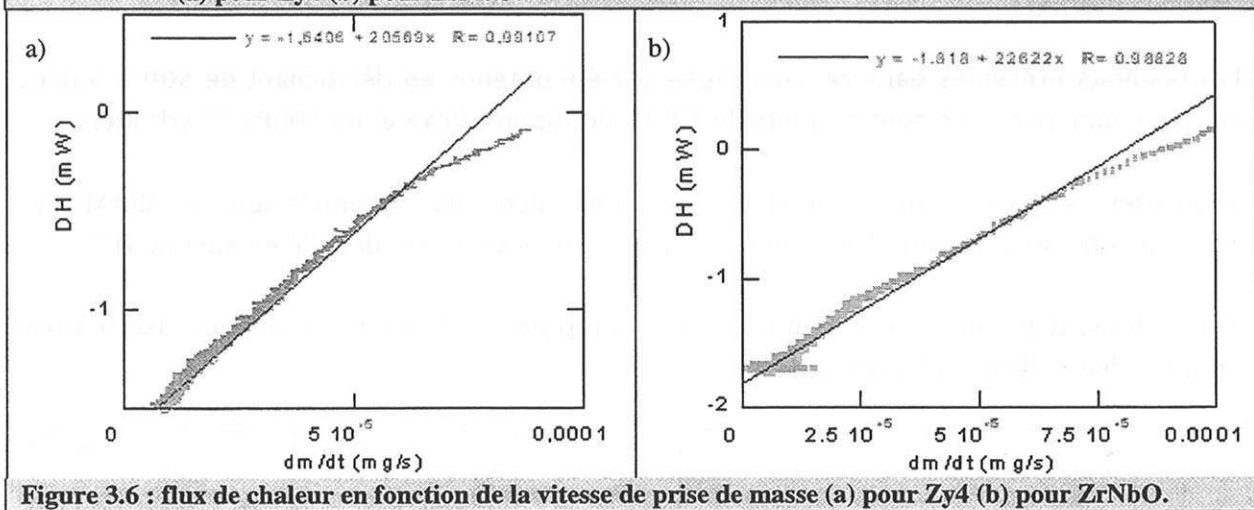


Figure 3.6 : flux de chaleur en fonction de la vitesse de prise de masse (a) pour Zy4 (b) pour ZrNbO.

A partir des pentes déterminées lors de la linéarisation du flux de chaleur (cf. figures 3.6a et 3.6b), l'enthalpie de la réaction peut être calculée à l'aide de relation (2.6) (cf. Ch2 § 2.3.4.1). Le tableau 3.3 compare les enthalpies obtenues par l'expérimentation en pré-transition avec les valeurs issues de la littérature.

alliages	$\Delta_r H^\circ_{\text{exp}}$ (kJ/mol)	$\Delta_r H^\circ$ (kJ/mol) (tables)
Zy4	-690	-610
ZrNbO	-750	-610

Tableau 3.3 : enthalpies de formation expérimentales pour Zy4 et ZrNbO sous oxygène et sous vapeur d'eau.

Ne connaissant pas la barre d'erreur liée à ces valeurs d'enthalpie de formation, la quantification précédente n'est donnée qu'à titre comparatif. On peut néanmoins tirer certains enseignements de ces valeurs.

Quel que soit l'alliage, les enthalpies de formation déterminées sous vapeur d'eau sont relativement proches de celles de la littérature. Elles sont néanmoins légèrement plus élevées que celles déterminées à partir des tables et ce indépendamment de l'alliage considéré.

Une hypothèse d'ordre technique peut être formulée, pour expliquer l'écart entre ces valeurs. L'étalonnage de l'appareil étant réalisé par fusion d'étain à 237°C, celui-ci ne permet peut-être pas de quantifier précisément la puissance thermique dégagée à plus haute température et notamment à 550°C.

Le paragraphe suivant est consacré au test du  $\Phi E$ .

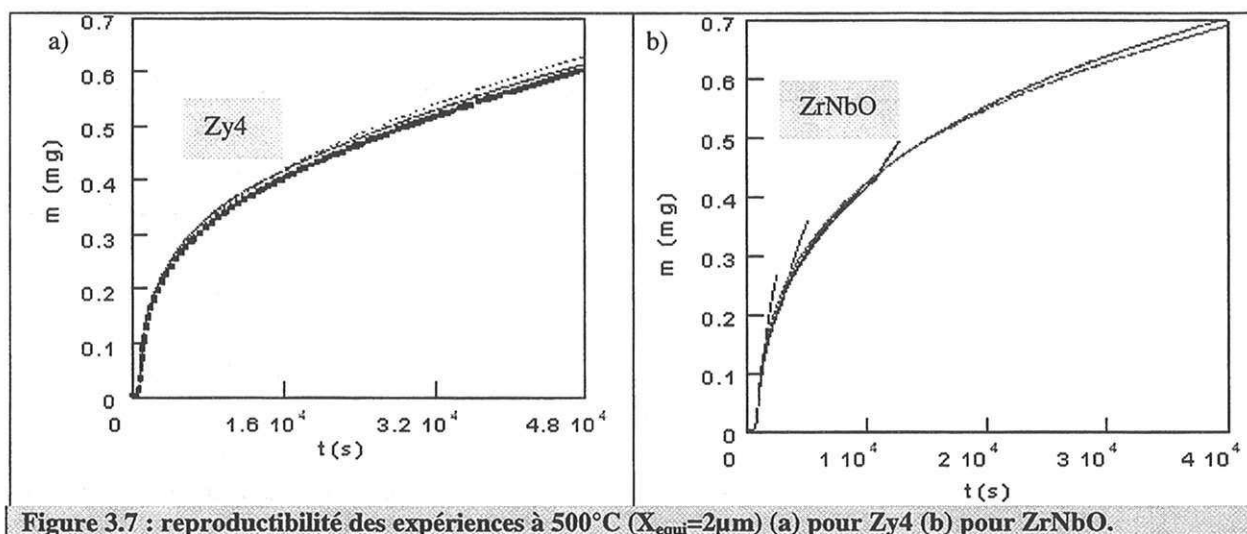
### 3.2.1.2.2 Test du $\Phi E$

Pour mettre en évidence expérimentalement cette propriété de la vitesse, il suffit de montrer qu'en décrochant instantanément en température à différents avancements, le rapport des vitesses avant et après décrochement est indépendant du temps.

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus en décrochant de 500 à 530°C. Les pressions partielles sont toujours de 13hPa de vapeur d'eau et de 10hPa d'hydrogène.

Toutes les expériences ont été réalisées avec une microbalance symétrique, SETARAM TAG 16, fonctionnant sous flux dynamique. Le système opératoire est détaillé en annexe H.2.

Nous allons, dans un premier temps, vérifier la reproductibilité des expériences isothermes pour les deux alliages (figures 3.7.a et 3.7.b).



Quel que soit l'alliage, les expérimentations en conditions isothermes sont reproductibles (figures 3.7.a et 3.7.b). De même, comme le montre la figure 3.8, les manipulations de décrochements présentent une excellente répétabilité.

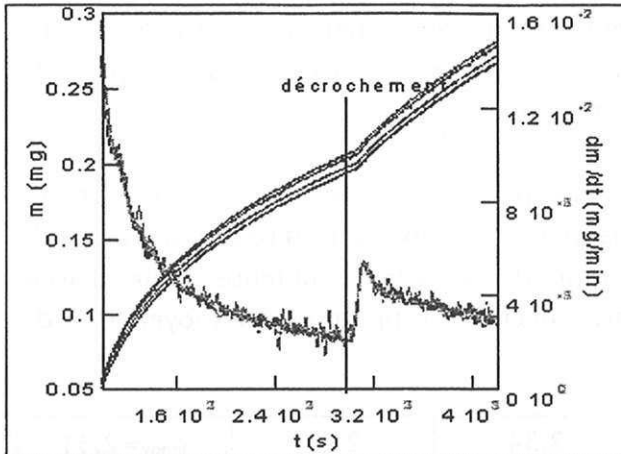


Figure 3.8 : reproductibilité des décrochements effectués de 500 à 530°C (Zy4).

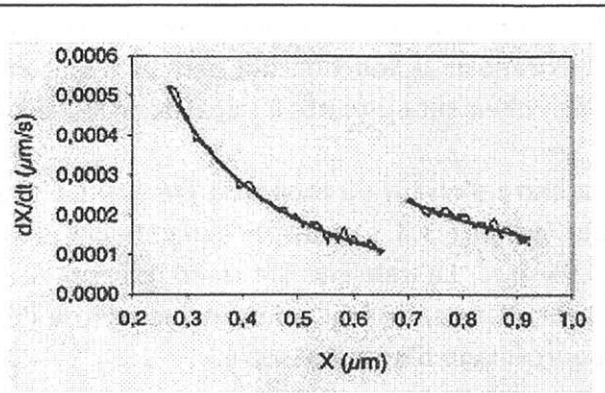


Figure 3.9 : ajustements des courbes expérimentales de vitesse de Zy4 par un modèle de diffusion gênée à droite et à gauche du décrochement.

Deux méthodes d'exploitation sont envisageables :

- ① par linéarisation d'une partie de la courbe de prise de masse à droite et à gauche du décrochement, la pente obtenue donnant la vitesse instantanée ;
- ② par extrapolation des courbes de vitesse avant et après l'instant du décrochement.

La première technique n'est valable que si la durée de la perturbation engendrée par le décrochement en température est faible devant la variation de vitesse.

Typiquement pour les décrochements de la figure 3.8, la méthode par linéarisation n'est pas applicable car le temps de latence nécessaire pour atteindre la température finale (530°C) est de l'ordre de 3 minutes et pendant ces trois minutes, la vitesse évolue rapidement. Dans ce cas, le rapport des vitesses (après et avant le décrochement) déterminées par linéarisation est largement sous-évalué.

Pour apprécier justement ce rapport en début d'oxydation, il faut simuler les courbes de vitesse de prise de masse ou d'épaisseur à droite et à gauche du décrochement par une fonction qui ajuste correctement la courbe expérimentale. La fonction choisie pour représenter les courbes réelles est celle issue du modèle de diffusion gênée. La relation entre la dérivée de l'épaisseur (en fonction du temps) et l'épaisseur découlant de ce modèle est la suivante (cf. annexe C § 2) :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_{diff}}{X} \exp(-bX)$$

où X est l'épaisseur (μm),  $K_{diff}$  et b les deux paramètres ajustables.

Pour montrer la qualité du modèle, les ajustements des courbes expérimentales de vitesse à droite et à gauche du décrochement sont représentés sur la figure 3.9.

La détermination du rapport de vitesse au moment du décrochement nécessite ensuite d'extrapoler la fonction qui permet d'ajuster la courbe de vitesse à droite, au temps  $t_d$  du décrochement ou plutôt à l'épaisseur  $X_{dec}$  du décrochement.

La barre d'erreur du rapport a été évaluée avec les expériences de décrochement présentées sur la figure 3.8. Ces décrochements ont été effectués à une épaisseur d'oxyde de l'ordre de  $0,65 \mu\text{m}$ . Le tableau 3.4 rend compte des rapports de vitesse obtenus pour chaque manipulation, de leur valeur moyenne, de l'écart moyen par rapport à cette moyenne et du pourcentage d'erreur associé.

rapport des vitesses	2,28	2,38	2,34	2,23	$r_{moy}=2,31$
écart par rapport à la moyenne (   )	0,03	0,07	0,03	0,08	Ecart moyen=0,05
Ecart en %	1,3 %	3 %	1,3 %	3,5 %	Ecart(%)=2,3 %

**Tableau 3.4 : rapports des vitesses et évaluation de la barre d'erreur pour 4 décrochements à  $0,65 \mu\text{m}$ .**

Quantitativement, le pourcentage d'écart moyen est de 2,3 %. Cette barre d'erreur sera appliquée aux résultats obtenus avec les deux alliages.

Enfin, les tableaux 3.5a et 3.5b présentent, respectivement pour Zircaloy-4 et ZrNbO, les valeurs des rapports des vitesses obtenues par extrapolation des ajustements après des décrochements réalisés à différentes épaisseurs d'oxyde formé.

X ( $\mu\text{m}$ )	0,36	0,44	0,51	0,65	0,66	0,99	1,3	1,97	3	3,52	Moy.
Vd/Vg	2,33	2,16	2,27	2,3	2,35	2,36	2,42	2,26	2,37	2,05	2,31

**Tableau 3.5a : rapports des vitesses à différents avancements pour Zircaloy-4.**

X ( $\mu\text{m}$ )	0,55	0,75	1,4	2,25	2,31	Moy.
Vd/Vg	2,17	2,09	2,15	2,23	2,21	2,17

**Tableau 3.5b : rapports des vitesses à différents avancements pour ZrNbO.**

Le rapport des vitesses est constant jusqu'à  $3 \mu\text{m}$  pour Zy4. Dans le cas de ZrNbO, celui-ci est indépendant du temps sur tout le domaine étudié ( $2,3 \mu\text{m}$ ). Finalement, le test du  $\Phi E$  est vérifié pour chaque alliage, le domaine de validité de ce test se limitant respectivement à  $3 \mu\text{m}$  pour Zy4 et à au moins  $2,3 \mu\text{m}$  pour ZrNbO. La vitesse est par conséquent décomposable en un produit de fonctions séparées, l'une dépendant uniquement des variables intensives (réactivité de croissance) et l'autre essentiellement du temps.

La vérification des deux tests expérimentaux précédents nous permet d'envisager légitimement l'existence d'une étape limitante ou éventuellement un cas mixte d'étapes d'interface (cf. Ch. 2 § 1.3.3.2).

Avant d'aborder l'étude de la réactivité de croissance, présentons les résultats du test de cas limite pour les deux alliages.



### ☛ Test de cas limite :

Ce test permet de savoir si la fonction d'espace est déterminée par l'avancement (l'épaisseur de la couche d'oxyde ou la prise de masse) (cf. Chapitre 2, §1.3.4.2).

Expérimentalement, il s'agit de vérifier que lorsqu'on décroche de  $T_1$  à  $T_2$  à un avancement donné, la courbe de vitesse après le décrochement rejoint l'isotherme à  $T_2$ .

Les figures 3.10a et 3.10b représentent, respectivement pour Zy4 et ZrNbO, les courbes de vitesse de décrochements à différents avancements.

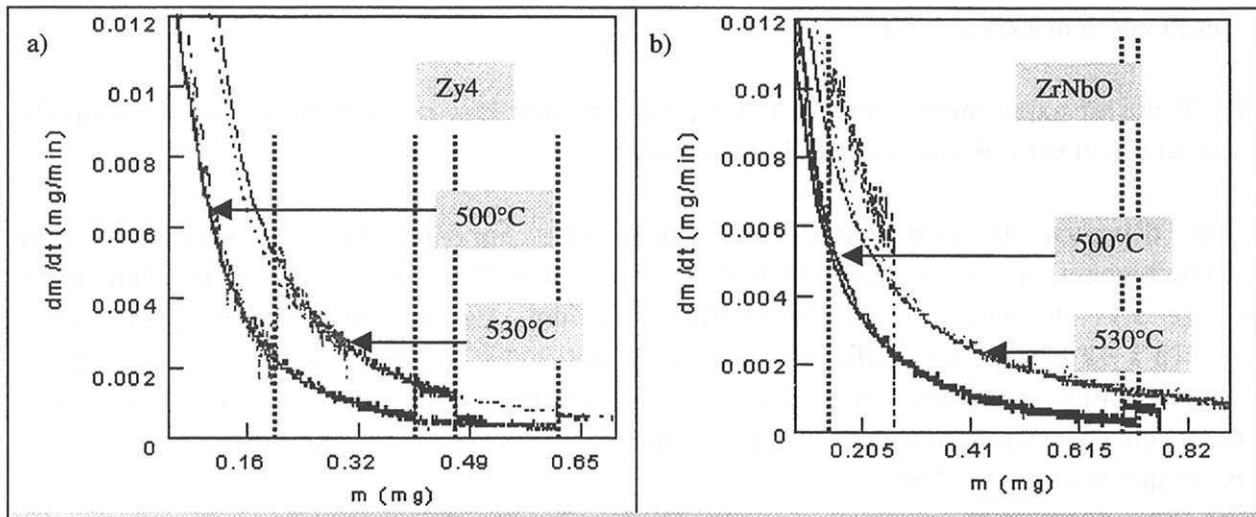


Figure 3.10 : test de cas limite réalisé en décrochant de 500 à 530°C ou de 530 à 500°C à différents avancements (a) pour Zy4 (b) pour ZrNbO (les barres en pointillé horizontales indiquent un décrochement).

Pour Zy4, quel que soit l'avancement et quel que soit le sens du décrochement, la courbe de vitesse après le décrochement rejoint toujours l'isotherme correspondante (figure 3.10a). En revanche, le test du cas limite n'est pas vérifié pour ZrNbO.

### ☛ Conclusion :

Comme le test du  $\Phi E$  et le test du cas limite sont vérifiés, la vitesse en pré-transition pour Zy4 s'écrit comme suit :

$$V = B_0 \phi(T, P, \text{microstructure}) E(X)$$

Dans le cas de ZrNbO, la vitesse en pré-transition est de la forme suivante :

$$V = B_0 \phi(T, P, \text{microstructure}) E(t)$$

L'étude de la réactivité surfacique de croissance, fait l'objet du paragraphe suivant.

### 3.2.1.2.3 Variations de la réactivité de croissance en fonction des contraintes physico-chimiques

Comme l'atmosphère oxydante est composée de vapeur d'eau et d'hydrogène, il sera étudié, dans ce paragraphe, l'influence de la pression partielle de ces deux gaz sur la réactivité.

Dans ce paragraphe, toutes les expérimentations ont été réalisées en isotherme à 500°C.

#### • Influence de la pression partielle de vapeur d'eau :

Lors de cette étude, la pression partielle d'hydrogène est maintenue à 10 hPa, quelle que soit l'expérience considérée.

Le dispositif expérimental mis au point pour effectuer des décrochements en pression de vapeur d'eau est présenté en détails en annexe H.2.

Afin d'évaluer la perturbation du signal thermogravimétrique consécutive à un décrochement, des essais ont été réalisés sans échantillon oxydable. Comme l'illustre la figure 3.11, le temps de la perturbation engendrée par une variation de pression de 13 hPa à 52 hPa est de l'ordre de 15 minutes soit 900 s. Les deux premières barres entre 2000 et 4000 s caractérisent le début et la fin du décrochement. Les deux dernières encadrent la perturbation due à un décrochement de 52 à 13 hPa, sa durée est du même ordre que le cas précédent.

De plus, pour visualiser l'impact d'un décrochement sur la vitesse de prise de masse, est représentée, à titre d'exemple, sur la figure 3.12, la variation de vitesse lors d'un décrochement de 13 hPa à 52 hPa. Le début du décrochement est matérialisé par une barre verticale. La vitesse d'oxydation augmente légèrement avec la pression. La deuxième barre signale un décrochement en sens inverse réalisé en modifiant la température du cryogénérateur. La vitesse est également sensible à cette variation de pression.

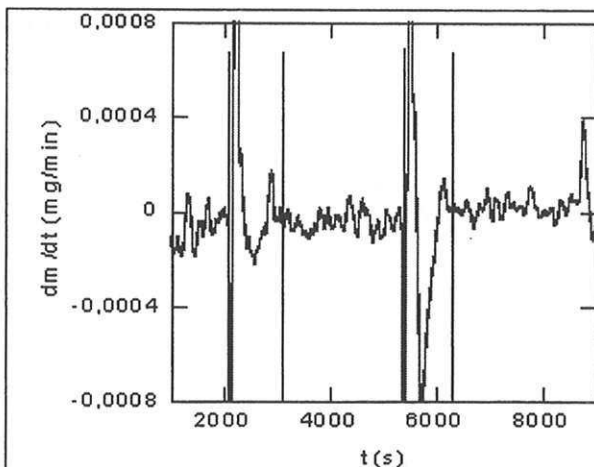


Figure 3.11 : variation de vitesse au cours de décrochements en pression partielle de  $P_{H_2O}$  pour un échantillon non oxydable.

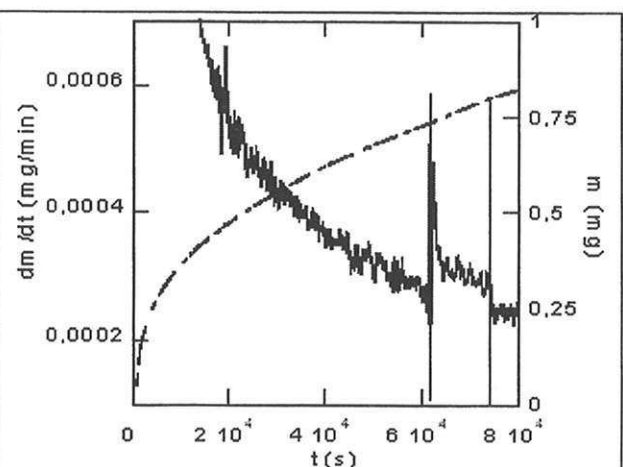


Figure 3.12 : exemple de décrochement en pression partielle de  $P_{H_2O}$  lors de l'oxydation de ZrNbO.

- Les résultats de décrochements en pression partielle de vapeur d'eau réalisés à différents avancements sont présentés pour Zy4 et ZrNbO, dans les tableaux 3.6a et 3.6b, respectivement.

X ( $\mu\text{m}$ )	0,95	1,45	1,98
V(67 hPa)/V(13 hPa)	1,06	1,07	1,02

**Tableau 3.6a : rapports des vitesses à différents avancements pour Zircaloy-4.**

X ( $\mu\text{m}$ )	0,44	1,2	2,5
V(52 hPa)/V(13 hPa)	1,1	1,13	1,14

**Tableau 3.6b : rapports des vitesses à différents avancements pour ZrNbO.**

Compte tenu des valeurs de rapport pour Zy4, la pression partielle semble avoir peu d'effet sur la vitesse. Quant à ZrNbO, l'influence de la pression est plus marquée même si l'effet reste faible. Notons, de plus, que ce rapport est constant avec l'avancement : cela confirme que le test du  $\Phi E$  est validé pour la pression partielle de vapeur d'eau (comme pour la température cf. § 3.2.1.2.2).

- Le tableau 3.7 récapitule, dans le cas de Zy4, les rapports de réactivité obtenus en décrochant à une épaisseur de 0,5  $\mu\text{m}$ .

P (hPa)	67	80
$\Phi(P)/\Phi(13 \text{ hPa})$	1	1,02

**Tableau 3.7 : Rapports des réactivités en fonction de la pression partielle pour Zircaloy-4.**

Pour Zy4, la vapeur d'eau n'a pas d'effet sur la réactivité surfacique de croissance, ce qui est clairement mis en évidence sur la figure 3.13 : deux courbes de vitesse sont représentées, l'une correspondant à une isobare à 13 hPa (courbe en trait plein), l'autre à une expérimentation au cours de laquelle la pression de vapeur d'eau a varié progressivement de 13 à 80 hPa. Enfin, compte tenu du fait que les expériences sont parfaitement reproductibles et que la vitesse ne dépend que de l'avancement à contraintes intensives fixées, ce résultat a également été confirmé avec des expériences isobares, pour lesquelles les courbes obtenues sont confondues.

Concernant l'alliage ZrNbO, les variations de la réactivité de croissance avec la pression sont présentées sur la figure 3.14. Contrairement à Zy4, la pression partielle de vapeur d'eau a une influence sur la réactivité de croissance.

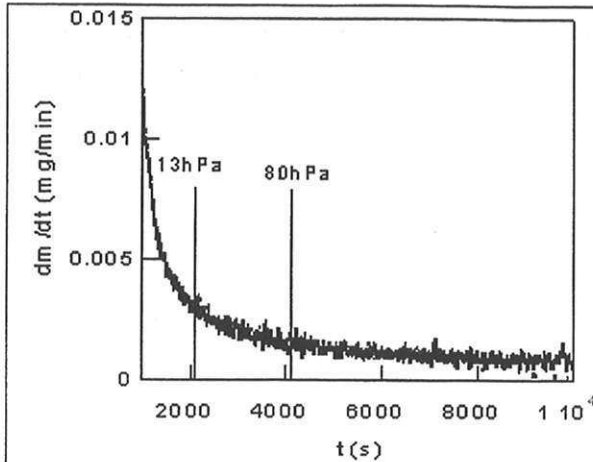


Figure 3.13 : exemple de décrochement en pression partielle de  $\text{PH}_2\text{O}$  (Zy4).

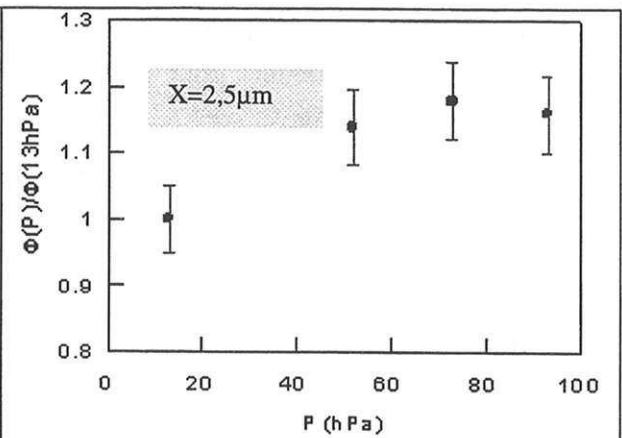


Figure 3.14 : évolution de la réactivité de croissance en fonction de la pression partielle de  $\text{PH}_2\text{O}$  (ZrNbO).

Le paragraphe suivant est consacré aux variations de la réactivité de croissance avec la pression partielle d'hydrogène.

#### • Influence de la pression partielle d'hydrogène :

Techniquement, pour faire varier la pression d'hydrogène, il suffit de modifier la composition du mélange gazeux à l'aide des débitmètres massiques. Précisons que le temps de la perturbation générée par le décrochement est de l'ordre de 10 minutes. La pression de vapeur d'eau est fixée à 13 hPa. Les décrochements en pression partielle d'hydrogène ont été effectués à une épaisseur de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ .

Les figures 3.15a et 3.15b présentent, respectivement, pour Zy4 et ZrNb, deux courbes de décrochement.

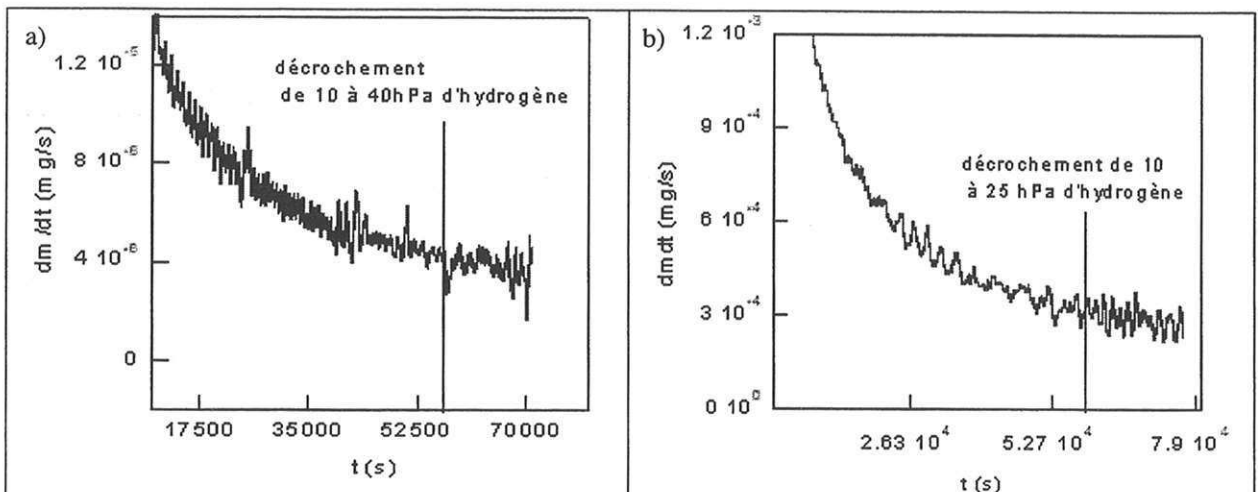


Figure 3.15 : exemple de décrochement en pression partielle de  $\text{PH}_2$  (a) pour Zy4 (b) pour ZrNbO.

Notons que l'amplitude des oscillations de la vitesse liée au bruit de fond est supérieure à celle observée sur les courbes isotherme-isobare à 13 hPa de vapeur d'eau et à 10 hPa d'hydrogène.

Vraisemblablement, la décroissance de la vitesse, quelle que soit la courbe considérée, semble s'interrompre après l'augmentation de pression. En effet, les vitesses sont presque constantes après les décrochements. Ceci prouverait que la pression partielle d'hydrogène a un effet négatif sur la résistance à la corrosion.

Compte tenu de la mauvaise qualité des courbes obtenues, nous nous abstenons de conclure quant à l'influence de la pression partielle d'hydrogène sur la vitesse d'oxydation que ce soit pour Zy4 ou ZrNbO.

### ☛ Conclusions sur la pré-transition :

Le tableau 3.8 rassemble les résultats des tests et de l'étude de la réactivité en fonction des pressions partielles.

Ce qui distingue les deux alliages étudiés, c'est la dépendance de la réactivité surfacique de croissance vis-à-vis de la pression de vapeur d'eau. En effet, la réactivité de croissance de Zy4 est insensible à une variation de la pression de vapeur d'eau, alors que celle de ZrNbO en pré-transition augmente avec cette pression.

alliages	Zy4	ZrNbO
Pseudo-stationnarité	Oui	Oui
Test du $\Phi E$	Oui	Oui
Test du cas limite	Oui	Non
Existence d'une étape limitante	Oui	Oui
Pression de vapeur d'eau	Pas d'effet	Influence faible
Pression d'hydrogène	Pas ou peu d'effet ?	Pas ou peu d'effet ?

Tableau 3.8 : récapitulatif des résultats expérimentaux en pré-transition.

### 3.2.1.3 Etude de la transition cinétique et du régime post-transitoire

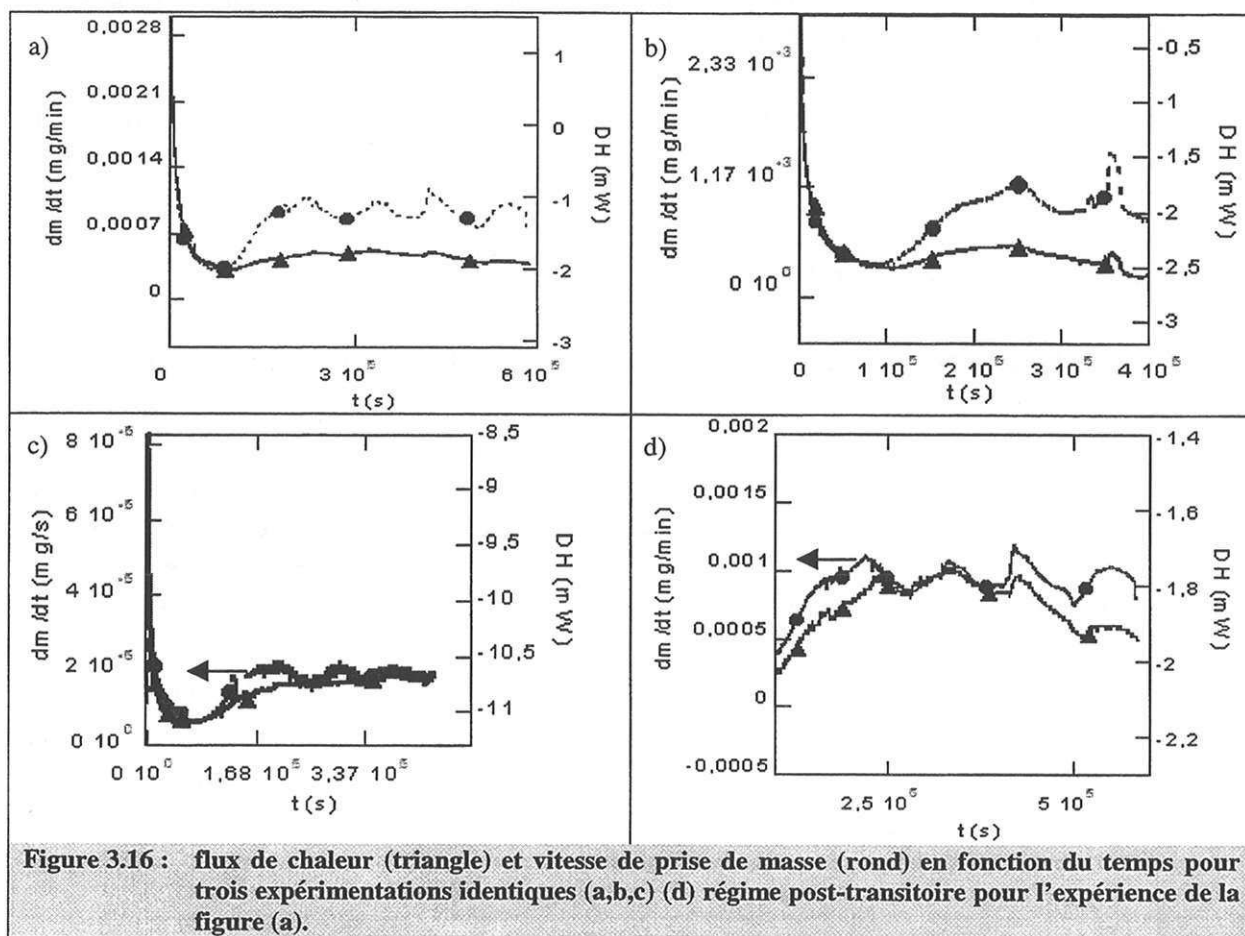
Tous les paragraphes de cette partie vont être construits comme dans l'étude précédente, pseudo-stationnarité, test du  $\Phi E$ , test de cas limite et étude de la vitesse ou de la réactivité en fonction des paramètres intensifs.

#### 3.2.1.3.1 Pseudo-stationnarité

Pour Zy4, trois expérimentations ont été réalisées dans les mêmes conditions de température ( $T=550^{\circ}C$ ) et de pression ( $P_{H_2O}=13$  hPa ;  $P_{H_2}=10$  hPa).

Pour se rendre compte de la pseudo-stationnarité du système pour Zy4, sont représentées, sur les figures 3.16 (a,b,c), les vitesses de prise de masse et les flux de chaleur en fonction du temps pour ces trois expériences. Ces figures décrivent l'ensemble de l'oxydation de la pré-transition jusqu'à la post-transition.

Pour juger de la proportionnalité éventuelle en post-transition, la figure 3.16d présente ces courbes après la transition cinétique, pour l'expérience de la figure 3.16a.



En aucun cas, il n'est possible de faire coïncider ces courbes avec le même rapport d'échelle, en pré et en post-transition. Toutefois, on peut remarquer que les courbes de flux et de vitesse de prise de masse ont sensiblement la même allure en post-transition. On pourra donc envisager dans la suite des modèles pseudo-stationnaires pour décrire la post-transition.

*Remarque :* Afin d'expliquer le changement de rapport d'échelle entre la pré et la post-transition, la réaction d'hydruration du métal peut être prise en compte (cf. 3.3.4). Cependant il n'a pas été possible de rendre compte quantitativement des écarts observés (ceux-ci étant trop élevés).

De même pour ZrNbO, les figures 3.17a et 3.17b présentent la puissance thermique et la vitesse de prise de masse en fonction du temps.



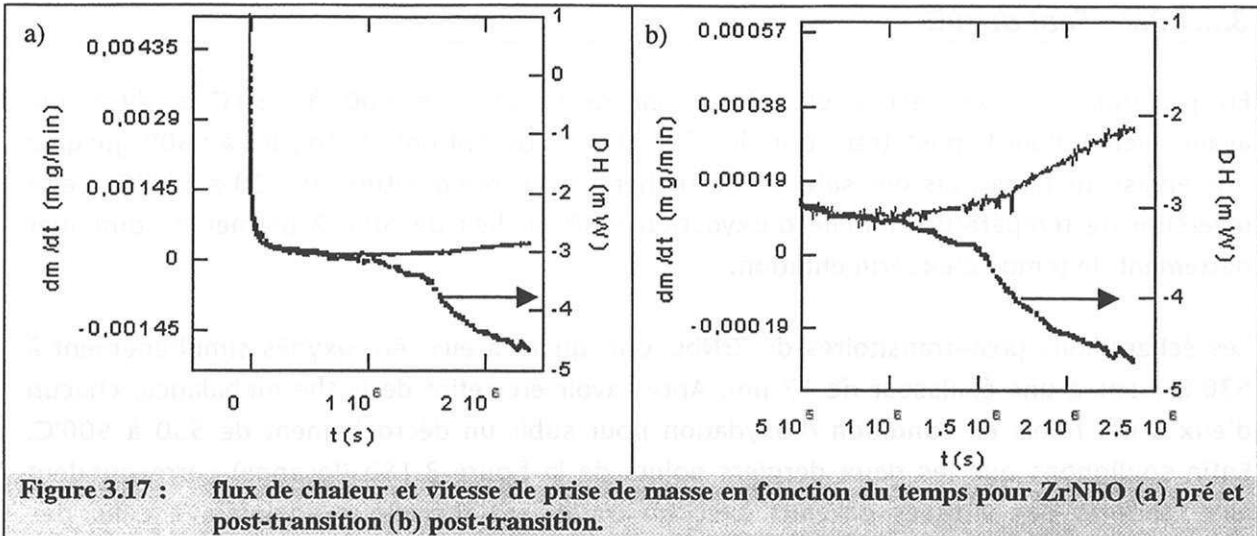


Figure 3.17 : flux de chaleur et vitesse de prise de masse en fonction du temps pour ZrNbO (a) pré et post-transition (b) post-transition.

Concernant l'évolution du flux de chaleur, l'oxydation de Zircaloy-4 reste un phénomène essentiellement exothermique (figure 3.16 (a,b,c)) alors que celle de ZrNbO semble être une transformation endothermique pendant la transition (figure 3.17b). Mais cette expérience, d'une durée d'un mois n'ayant pas été reproduite, il persiste un doute quant au sens de variation du flux.

Pour la post-transition, nous avons pu superposer, dans le cas de Zircaloy-4, une partie de la courbe de vitesse avec celle du flux de chaleur pour une expérimentation seulement. Mais cette superposition n'est pas toujours réalisable. Pour ZrNbO, le régime linéaire caractéristique de la post-transition n'a pas été atteint (la vitesse n'est pas constante sur la figure 3.17b), les courbes de la figure 3.17b ne représentent donc que le début de la post-transition.

### Conclusions :

- Le rapport de proportionnalité établi pour le régime pré-transitoire n'est pas conservé après le début de la transition.
- En post-transition, il est difficile de conclure pour Zy4, étant donné que la superposition constatée sur la figure 3.16d n'est pas reproduite avec d'autres expériences réalisées dans les mêmes conditions. Quant à ZrNbO, la post-transition n'a vraisemblablement pas été atteinte avec cette manipulation.

*Remarque : L'amplitude des oscillations du flux observées lors de l'oxydation de Zy4 est très faible, de l'ordre de 0,05 mW. Quant à la période des oscillations, elle est d'environ un jour. Les variations du flux au cours du temps de la courbe obtenue sans échantillon oxydable, présentée sur la figure 3.3.a, sont voisines de 0,05mW.jour<sup>-1</sup>. Par conséquent, il est difficile d'interpréter les résultats obtenus après la transition.*

Nous supposerons dans la suite que le régime cinétique en post-transition sous vapeur d'eau est pseudo-stationnaire.

### 3.2.1.3.2 Test du $\Phi E$

En pré-transition, ce test a été réalisé en décrochant de 500 à 530°C à différents avancements. Pour la post-transition, les échantillons de Zy4 ont été oxydés à 530°C jusqu'à une épaisseur fixée puis ont subi un décrochement en température de 530 à 500°C. Cette inversion de température initiale d'oxydation (530 au lieu de 500°C) permet de diminuer nettement le temps d'expérimentation.

Les échantillons post-transitoires de ZrNbO ont, quant à eux, été oxydés simultanément à 530°C jusqu'à une épaisseur de 17  $\mu\text{m}$ . Après avoir été retiré de la thermobalance, chacun d'eux a été remis en condition d'oxydation pour subir un décrochement de 530 à 500°C. Enfin soulignons que les deux derniers points de la figure 3.18b (losange) correspondent aux rapports des vitesses obtenus avec un traitement thermique analogue à celui des échantillons de Zy4. L'histoire des échantillons (deux derniers points) est donc différente de celle des premiers échantillons considérés.

Les résultats de ce test sont respectivement présentés, pour Zy4 et ZrNbO, sur les figures 3.18a et 3.18b.

Les pressions sont les mêmes que dans le paragraphe précédent ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=13\text{hPa}$  ;  $P_{\text{H}_2}=10\text{hPa}$ ).

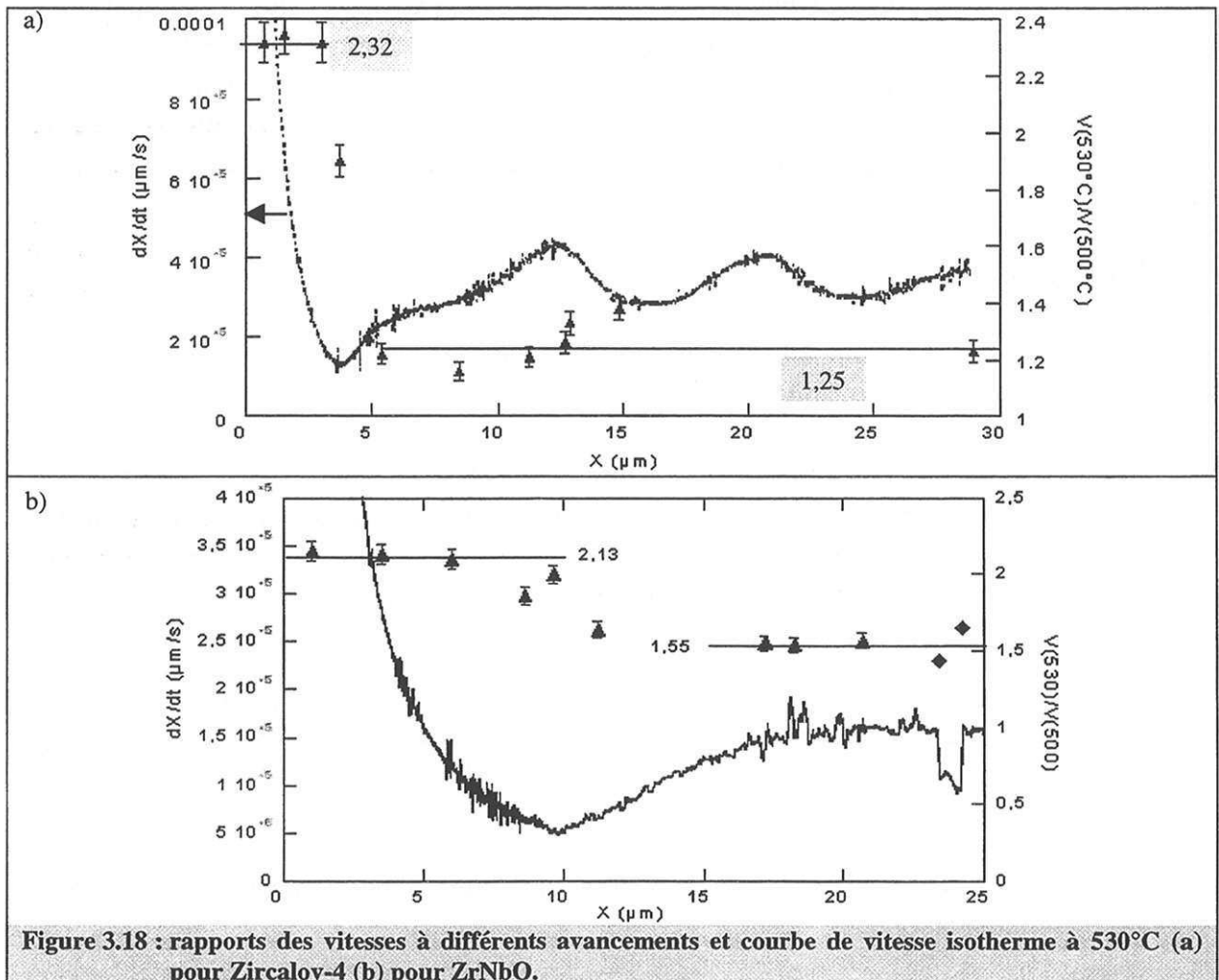


Figure 3.18 : rapports des vitesses à différents avancements et courbe de vitesse isotherme à 530°C (a) pour Zircaloy-4 (b) pour ZrNbO.

Les tableaux 3.9a et 3.9b rassemblent l'ensemble des valeurs des rapports de vitesse (rapport= $V(530)/V(500)$ ), respectivement pour Zy4 et ZrNbO.

X ( $\mu\text{m}$ )	0,7	1,5	3	3,7	5,4	8,5	11,2	12,7	12,9	14,9	30,1
rapport	2,32	2,35	2,32	1,9	1,22	1,16	1,21	1,26	1,33	1,38	1,2

**Tableau 3.9a :** rapports des vitesses en fonction de l'épaisseur au décrochement pour Zircaloy-4.

X ( $\mu\text{m}$ )	1	3,5	6	8,6	9,6	11,2	17,1	18,2	20,7	23,4	24,2
Rapport	2,15	2,13	2,1	1,86	2	1,64	1,55	1,54	1,57	1,44	1,65

**Tableau 3.9b :** rapports des vitesses en fonction de l'épaisseur au décrochement pour ZrNbO.

Concernant la pré-transition, les valeurs des rapports sont semblables à celles obtenues dans le paragraphe 1.2.2.2.2. Quantitativement, leurs moyennes sont respectivement de 2,33 (au lieu de 2,31) et de 2,13 (au lieu de 2,17) pour Zy4 et ZrNbO. Cette étude montre, de plus, que le rapport est constant jusqu'à 6  $\mu\text{m}$  pour ZrNbO et confirme la valeur de 3  $\mu\text{m}$  obtenue précédemment pour Zy4. Au-delà de ces épaisseurs, les rapports diminuent nettement avec l'avancement. Cette modification traduit un changement de régime cinétique et donc le début de la transition cinétique.

*Remarque :* L'épaisseur à laquelle débute la transition cinétique de Zy4 déterminée à l'aide des décrochements (3-3,5  $\mu\text{m}$ ) est nettement inférieure à celle correspondant au minimum de vitesse observé sur la figure 3.18a, qui est de l'ordre de 4  $\mu\text{m}$ . Cette remarque est également valable pour l'oxydation de ZrNbO (6  $\mu\text{m}$  au lieu de 10  $\mu\text{m}$ ).

Après la transition, le rapport des vitesses pour Zy4 est compris entre 1,16 et 1,38. Comme l'illustre la figure 3.18a, il n'est vraisemblablement pas constant avec l'épaisseur. De plus, aucune corrélation n'a pu être établie entre l'évolution du rapport des vitesses et les variations de la courbe de vitesse de croissance. Compte tenu de la dépendance du rapport avec l'épaisseur, il est difficile de définir le moment à partir duquel le régime post-transitoire débute. Cependant, nous proposerons par la suite une définition se basant sur l'allure de la courbe cinétique. Concernant l'oxydation de ZrNbO, le rapport des vitesses au-delà de 17  $\mu\text{m}$  semble être constant et cette épaisseur correspond qualitativement au début du régime linéaire post-transitoire.

*Remarque :* Les deux décrochements effectués aux plus fortes épaisseurs s'écartent légèrement de la valeur moyenne (cf. figure 3.18b), ce qui n'est pas surprenant, compte tenu du fait que, pour ZrNbO, le test du cas limite en pré-transition n'est pas vérifié.

## ☛ Conclusions :

- ☛ Quel que soit l'alliage, le rapport des vitesses ne dépend pas, en pré-transition, du sens de décrochement en température. Celui-ci est par conséquent, renversable, ce qui assure de la validité du test expérimental.

- ✧ Le rapport des vitesses décroît nettement, après le régime pré-transitoire. Et cette décroissance s'amorce pour une épaisseur inférieure à celle correspondant au minimum de vitesse.
- ✧ En post-transition, le test du  $\Phi E$  n'est pas vérifié pour Zy4. Pour ZrNbO, le rapport des vitesses est indépendant du temps d'oxydation. A partir d'une épaisseur de l'ordre de 17  $\mu\text{m}$ , ce domaine ainsi défini coïncide avec celui du régime linéaire post-transitoire.

Enfin, l'hypothèse d'une étape limitante en post-transition ne peut être envisagée dans le cas de Zy4. Pour ZrNbO, le temps d'oxydation, lors de l'étude de la pseudo-stationnarité, n'a pas été suffisant, pour nous permettre de conclure sur l'état du système en post-transition. En revanche, le test du  $\Phi E$  a été validé. L'hypothèse d'une étape limitante ne peut, par conséquent, pas être exclue pour interpréter la partie linéaire des courbes cinétiques.

Etant donné que le test du  $\Phi E$  n'est pas vérifié en post-transition pour Zy4, la réactivité surfacique de croissance, telle qu'elle a été définie au Ch2 § 1.3.3.2, n'existe pas. Par conséquent, les variations de la vitesse et non celles de la réactivité de croissance ont été étudiées en fonction des pressions partielles. En revanche, le test du  $\Phi E$  ayant été validé dans le cas de l'oxydation en post-transition de ZrNbO, il est possible de définir la réactivité de croissance.

### **3.2.1.3.3 Influence des variables intensives sur la vitesse**

De même qu'en pré-transition, l'influence des pressions partielles de vapeur d'eau et d'hydrogène a été étudiée.

Dans ce paragraphe, toutes les expérimentations ont été réalisées en isotherme à 530°C.

#### **☛ Influence de la pression partielle de vapeur d'eau :**

Lors de cette étude, la pression partielle d'hydrogène est maintenue à 10 hPa, quelle que soit l'expérience considérée.

#### **✧ Cas de Zircaloy-4 :**

En dépit du fait que le test du  $\Phi E$  n'est pas vérifié pour Zy4, l'influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la vitesse a été étudiée à différents avancements. Si les conclusions déduites des résultats précédents sont justes, la dépendance en pression de la vitesse doit varier avec l'avancement.

La figure 3.19 représente deux expériences isobares à 13 et à 73hPa et amène aux conclusions suivantes :

- cette figure confirme qu'en pré-transition, la vitesse d'oxydation est indépendante de la pression partielle de vapeur d'eau ;
- l'effet de la vapeur d'eau se fait ressentir dès le début de la transition cinétique (3-3,5  $\mu\text{m}$  soit 50000 s) ;
- la valeur du maximum de vitesse pour l'isobare à 73 hPa est légèrement supérieure à celle observée pour l'isobare à 13 hPa, le rapport des maxima étant de l'ordre de 1,2 ;
- la vitesse de l'isobare à 73 hPa oscille autour d'une valeur moyenne supérieure, elle aussi, à celle obtenue avec l'isobare à 13 hPa.

D'autre part, trois épaisseurs de décrochement ont été étudiées. A titre d'exemple, la figure 3.20 rassemble trois expériences de décrochements effectués à 6,5  $\mu\text{m}$ , 11,7  $\mu\text{m}$  et 14,5  $\mu\text{m}$ . Ces épaisseurs correspondent, respectivement, sur la courbe de vitesse, au point d'inflexion (figure 3.20), au maximum et au minimum de vitesse de prise de masse. Cette figure confirme par ailleurs que l'effet accélérateur de la vapeur d'eau est incontestable.

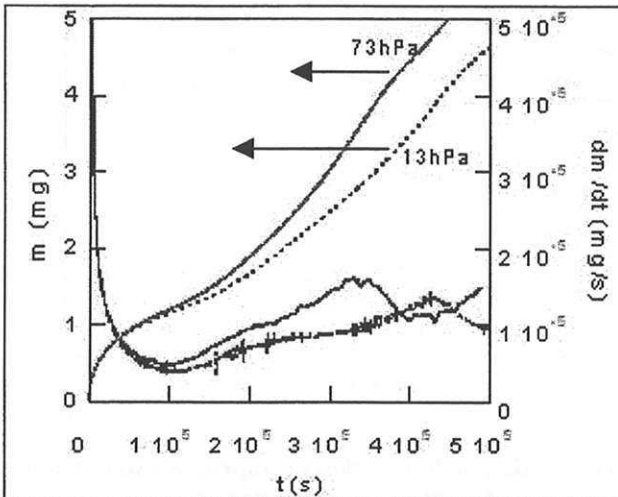


Figure 3.19 : prise de masse et vitesse de prise de masse en fonction du temps pour deux isobares à 530°C - en trait plein : isobare à 73 hPa - en trait pointillé : isobare à 13 hPa.

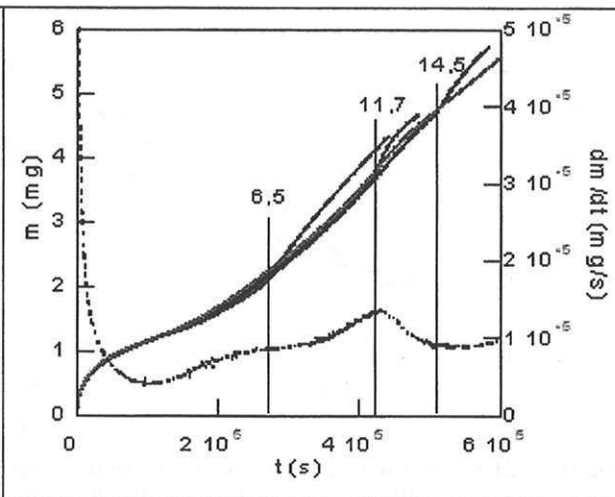


Figure 3.20 : décrochements en pression partielle de vapeur d'eau à différents avancements ( $X_{\text{dec}} = \{6,5 ; 11,7 ; 14,5 \mu\text{m}\}$ ) et vitesse de prise de masse pour une isobare à 13 hPa en fonction du temps.

Quantitativement, les rapports de vitesse de prise de masse après et avant décrochement sont respectivement répertoriés dans les tableaux 3.10a, 3.10b et 3.10c pour les épaisseurs de décrochement à 6,5  $\mu\text{m}$ , 11,7  $\mu\text{m}$  et 14,5  $\mu\text{m}$ , la pression de vapeur d'eau variant de  $P_0$  à  $P$ .

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (hPa)	19,5	35	73
$dm/dt(P)/dm/dt(P_0)$	1,3	2,2	4,2

Tableau 3.10a : rapports des vitesses de prise de masse en fonction de la pression de vapeur d'eau à  $X_{\text{dec}}=6,5 \mu\text{m}$  ( $P_0=13 \text{ hPa}$ ).



$P_{H_2O}$ (hPa)	32	44	62	72
$dm/dt(P)/dm/dt(P_0)$	2,1	2,3	3,15	3,2

Tableau 3.10b : rapports des vitesses de prise de masse en fonction de la pression de vapeur d'eau à  $X_{dec}=11,7 \mu m$  ( $P_0=13$  hPa).

$P_{H_2O}$ (hPa)	19,5	35	73
$dm/dt(P)/dm/dt(P_0)$	1,2	1,88	2,6

Tableau 3.10c : rapports des vitesses de prise de masse en fonction de la pression de vapeur d'eau à  $X_{dec}=14,5 \mu m$  ( $P_0=13$  hPa).

L'ensemble de ces résultats est rassemblé sur la figure 3.21.

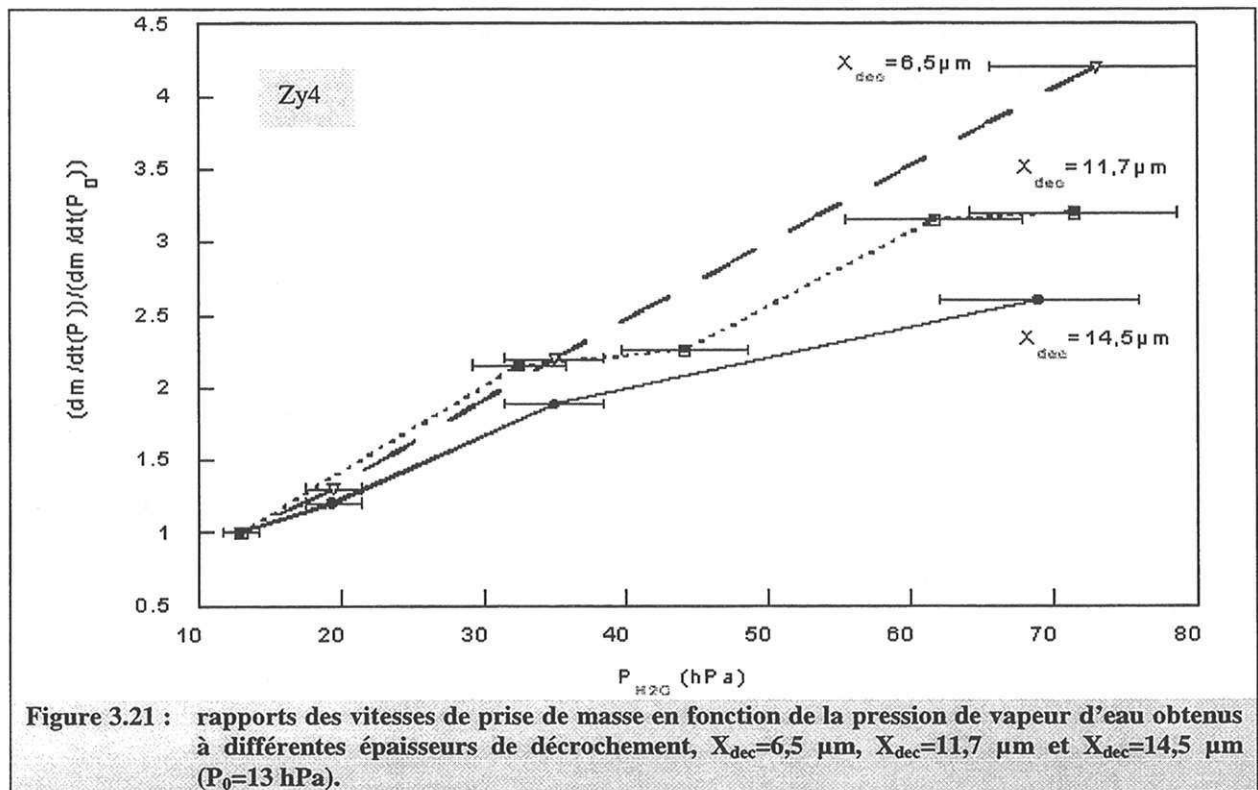


Figure 3.21 : rapports des vitesses de prise de masse en fonction de la pression de vapeur d'eau obtenus à différentes épaisseurs de décrochement,  $X_{dec}=6,5 \mu m$ ,  $X_{dec}=11,7 \mu m$  et  $X_{dec}=14,5 \mu m$  ( $P_0=13$  hPa).

Les barres d'erreur ont été déterminées, en réalisant deux décrochements ayant les mêmes rapports théoriques de pressions partielles de vapeur d'eau, les valeurs réelles étant mesurées à l'aide d'hygromètres.

La vitesse de prise de masse, quel que soit l'avancement considéré, dépend fortement de la pression partielle de vapeur d'eau et ce d'autant plus que l'épaisseur de décrochement est faible. La dépendance en pression est, en effet, plus forte au maximum de vitesse qu'au minimum.

D'autre part, la variation de vitesse engendrée par un décrochement de 13 à 73hPa est beaucoup plus importante que le rapport de vitesse obtenu entre les deux isobares de la figure 3.19. En effet, ce rapport est de l'ordre de 1,2 au maximum de vitesse et est nettement inférieur à celui obtenu (3,2) en décrochant à cet avancement (tableau3.9b).



Par conséquent, le décrochement active, probablement, plusieurs phénomènes physico-chimiques.

✦ Cas de ZrNbO :

Concernant l'alliage ZrNbO, les variations de la réactivité de croissance avec la pression sont présentées sur la figure 3.22.

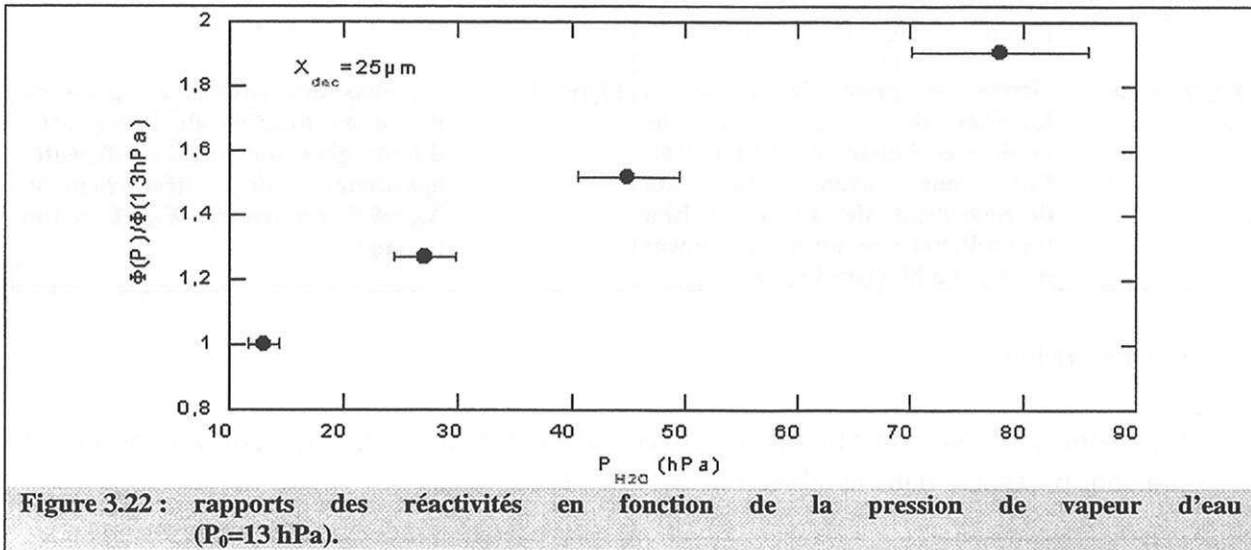


Figure 3.22 : rapports des réactivités en fonction de la pression de vapeur d'eau ( $P_0=13$  hPa).

La réactivité surfacique de croissance augmente nettement avec la pression partielle de vapeur d'eau.

✦ Influence de la pression partielle d'hydrogène :

Lors de cette étude, la pression partielle de vapeur d'eau est maintenue à 13 hPa, quelle que soit l'expérience considérée.

✦ Cas de Zircaloy-4 :

Comme pour le cas précédent, des décrochements à différents avancements ont été réalisés :  $X_{dec}=6,5 \mu m$  et  $X_{dec}=12,8 \mu m$ . Pour se rendre compte visuellement de l'impact de cette pression, la figure 3.23 présente les courbes de vitesse de trois expériences, l'une isobare à 10 hPa d'hydrogène, la deuxième a subi un décrochement à 6,5μm de 10 à 40 hPa et la dernière, un décrochement en diminuant la pression partielle d'hydrogène de 10 à 2,5 hPa. Comme le montre cette figure, une augmentation de pression s'accompagne d'un accroissement assez nette de la prise de masse. Inversement une diminution de pression se traduit par un ralentissement de la vitesse. Sur la figure 3.24, les rapports de vitesse pour les deux épaisseurs équivalentes de décrochement étudiées sont représentés en fonction de la pression partielle d'hydrogène : la vitesse de prise de masse, indépendamment de l'épaisseur de décrochement, augmente avec cette variable (figure 3.24). La dépendance en pression est par ailleurs d'autant plus forte que l'avancement est faible. Toutefois, l'effet de l'hydrogène est peu important.

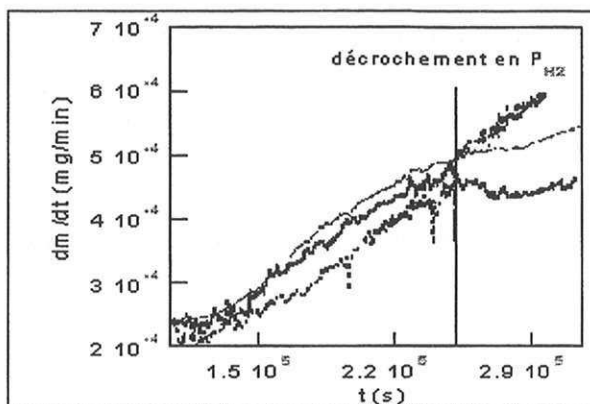


Figure 3.23 : vitesse de prise de masse en fonction du temps pour une expérience isobare à 10 hPa (trait fin), une ayant subi un décrochement de 10 à 40 hPa (pointillé) et une, un décrochement de 10 à 2,5 hPa (trait épais).

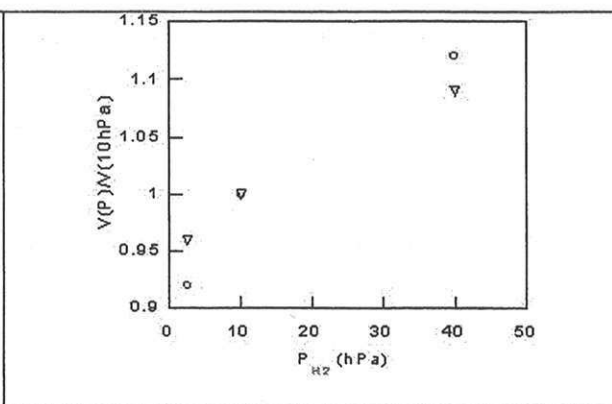


Figure 3.24 : rapports des vitesses de prise de masse en fonction de la pression d'hydrogène obtenus à différentes épaisseurs de décrochement,  $X_{dec}=6,5 \mu m$  (rond),  $X_{dec}=12,8 \mu m$  (triangle).

#### ➤ Cas de ZrNbO :

Les rapports de vitesse obtenus par décrochement à une épaisseur équivalente de 23  $\mu m$  sont présentés dans le tableau 3.11.

$P_{H_2}$ (hPa)	2,5	10	22	40
$dm/dt(P)/dm/dt(P_0)$	0,98	1	1,01	1,07

Tableau 3.11 : rapports des vitesses en fonction de la pression d'hydrogène à  $X_{dec}=23 \mu m$  ( $P_0=10$  hPa).

La pression partielle d'hydrogène n'a pratiquement pas d'effet sur la vitesse.

#### ➤ Conclusions sur la post-transition :

Le tableau 3.12 rassemble les résultats des tests et de l'étude de l'influence des pressions partielles.

alliages	Zy4	ZrNbO
Pseudo-stationnarité	non	non déterminé
Test du $\Phi E$	non	oui (à partir de 17 $\mu m$ )
Test du cas limite	non	Non déterminé
Etape limitante	non	Hypothèse envisageable
Pression de vapeur d'eau	Forte influence en décrochement	Influence
Pression d'hydrogène	Faible effet	Pas ou peu d'effet

Tableau 3.12 : résultats expérimentaux en post-transition.

Pour conclure à l'existence d'une étape limitante pour ZrNbO, il aurait fallu s'assurer de la pseudo-stationnarité du système réactionnel. Néanmoins, comme le test du  $\Phi E$  est vérifié, l'hypothèse d'une étape limitante peut être envisagée.

### 3.2.1.4 Conclusions sur l'oxydation sous vapeur d'eau

Nous avons mis en évidence, pour chaque régime cinétique, des différences notables de comportement à l'oxydation entre les deux alliages. Principalement, en pré-transition, la vitesse d'oxydation de ZrNbO, contrairement à celle de Zy4, est influencée par la pression partielle de vapeur d'eau. En post-transition, la vitesse de prise de masse de Zy4 est fortement dépendante de la pression de vapeur d'eau et augmente légèrement avec celle d'hydrogène. La réactivité de croissance de ZrNbO dépend, quant à elle, peu de la pression de vapeur d'eau et est insensible à une variation de pression d'hydrogène.

Le paragraphe suivant est consacré à l'oxydation sous oxygène des alliages. Le développement sera analogue au cas précédent.

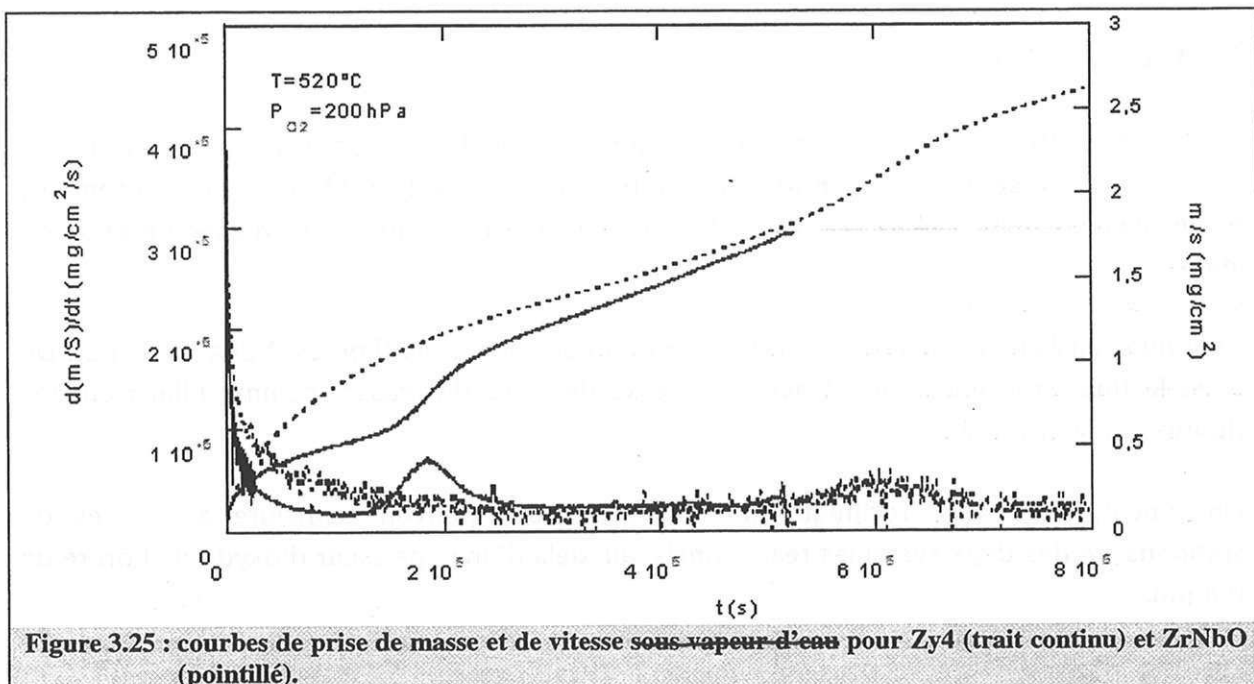
### 3.2.2 Oxydation sous oxygène

#### 3.2.2.1 Allure générale des courbes cinétiques de prise de masse

L'étude sous oxygène a été effectuée avec une microbalance symétrique, MTB 10-8 SETARAM, fonctionnant en statique. Le dispositif est décrit en annexe H.

Pour ce système, le temps, pour atteindre l'isotherme souhaitée, est de 5 minutes.

Les courbes de prise de masse présentées sur la figure 3.25 ont été réalisées à 520°C, la pression partielle d'oxygène étant fixée à 200 hPa. Les vitesses de prise de masse sont également décrites sur la figure 3.25.



En pré-transition, les observations qualitatives concernant la corrosion sous vapeur d'eau (cf. § 1.2.2) sont également valables pour l'oxydation sous oxygène : ZrNbO s'oxyde plus vite en pré-transition que Zy4 et la transition se produit nettement plutôt pour Zy4 (~3 µm) que pour ZrNbO (~9 µm). En post-transition, le courbe d'oxydation de Zy4 oscille autour d'une valeur moyenne et présente de manière cyclique des maxima de vitesse (cf. § 1.2.3.2). Pour ZrNbO, il est également possible de mettre en évidence qu'après le deuxième minimum observé sur la figure 3.25, la vitesse croît de nouveau, ce qui suggère qu'une nouvelle transition cinétique a commencé et qu'un nouveau régime cinétique se met en place.

Ces profils cinétiques sont en accord avec ceux observés par P. Bossis<sup>(Bos99)</sup>.

Contrairement à la corrosion sous vapeur d'eau, les résultats obtenus en pré-transition et en post-transition seront présentés simultanément.

### **3.2.2.2 Etude des régimes cinétiques**

---

#### **3.2.2.2.1 Pseudo-stationnarité des systèmes**

---

L'appareil utilisé pour le couplage est la TG-DSC111. Les oxydations ont été menées en conditions isothermes à 550°C sous une pression partielle d'oxygène de 100 hPa.

Rappelons que l'exploitation des expérimentations d'oxydation a été réalisée en soustrayant au flux de chaleur de la réaction la puissance thermique obtenue en l'absence d'échantillon oxydable (cf. § 1.2.2.2.1). Nous avons supposé que les « blancs » réalisés sous vapeur d'eau étaient représentatifs de la dérive sous oxygène.

#### **➤ Pré-transition :**

Les figures 3.26a et 3.26b montrent, pour chaque alliage, l'évolution des courbes de flux et de vitesse de prise de masse en fonction du temps. Les figures 3.27a et 3.27b présentent, respectivement pour Zy4 et ZrNbO, le flux de chaleur en fonction de la vitesse de prise de masse.

Quel que soit l'alliage, les deux courbes sont affines entre elles (figures 3.26a et 3.26b). De plus, le flux varie linéairement avec la vitesse de prise de masse, comme l'illustrent les figures 3.27a et 3.27b.

Finalement, avec cette technique de couplage, nous pouvons conclure à la pseudo-stationnarité des deux systèmes réactionnels, au-delà d'une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 0,8 µm.

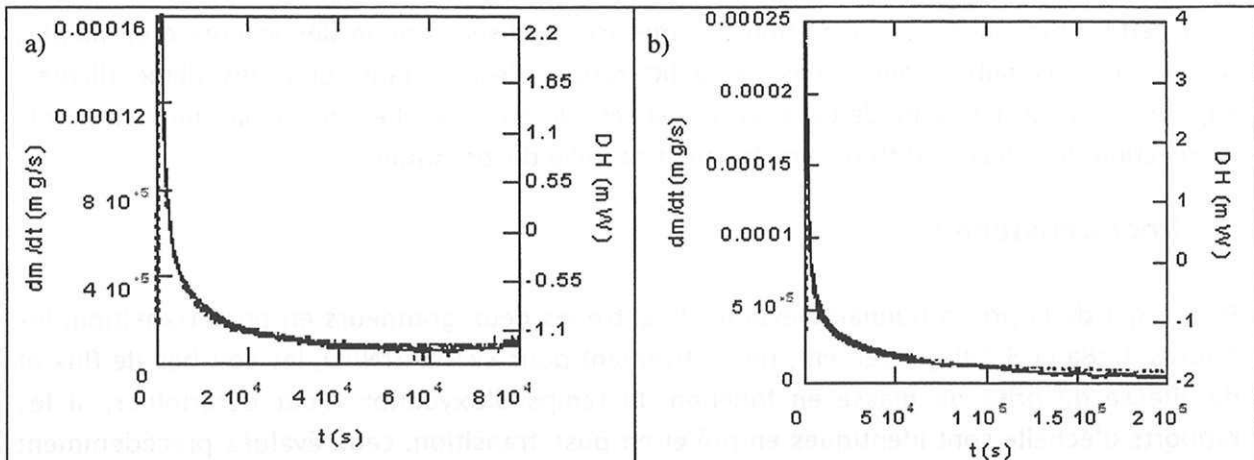


Figure 3.26 : flux de chaleur (trait foncé) et vitesse de prise de masse (pointillé clair) en fonction du temps (a) pour Zy4 (b) pour ZrNbO.

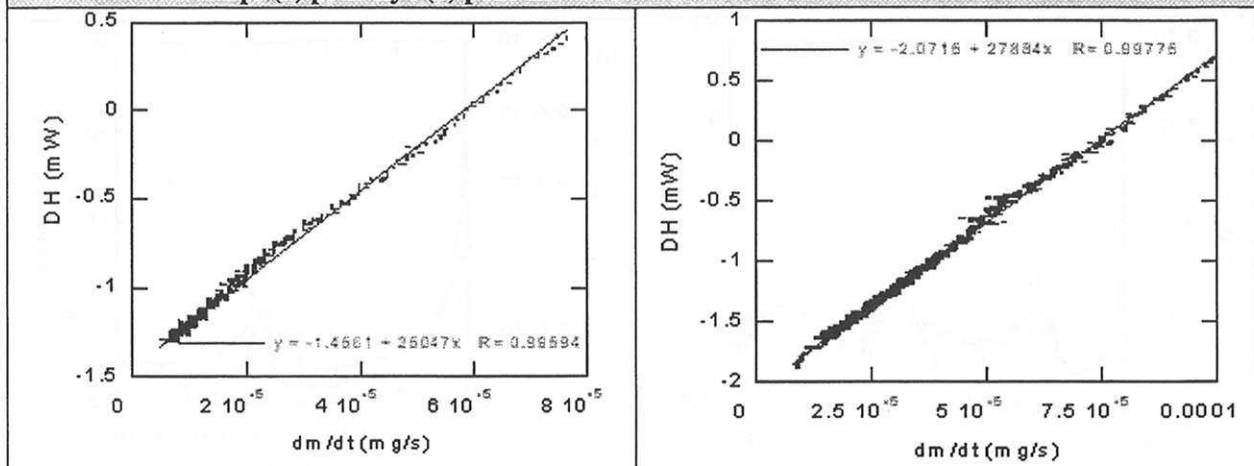


Figure 3.27 : flux de chaleur en fonction de la vitesse de prise de masse (a) pour Zy4 et (b) pour ZrNbO.

- Remarques :
- ① Précisons que, contrairement au cas de la corrosion sous vapeur d'eau, seules les valeurs au-delà de 2500 s (soit un avancement de 0,7-0,8  $\mu\text{m}$ ) sont représentées sur les figures 3.27a et 3.27b. Si tous les points avaient été pris en compte, le flux s'écarterait, pour les grandes valeurs de vitesse, de la loi linéaire. Une explication de cet écart a été donnée dans le paragraphe 3.2.1.2.1.
  - ② En dépit de conclusions limitées à un domaine d'avancement restreint, nous considérerons que, quel que soit l'avancement, l'épaisseur en pré-transition peut être déduite de la prise de masse à partir de la relation (2.6) du chapitre 2.

Enfin, concernant les enthalpies de formation des oxydes, ces grandeurs peuvent être évaluées avec le rapport d'affinité obtenu par linéarisation du flux de chaleur en fonction de la vitesse de prise de masse. Le tableau 3.13 compare les enthalpies obtenues par l'expérimentation en pré-transition avec les valeurs issues de la littérature pour le zirconium.

alliages	$D_r H^\circ_{\text{exp}}$ (kJ/mol)	$D_r H^\circ$ (kJ/mol) (tables)
Zy4	-800	-1100
ZrNbO	-890	-1100

Tableau 3.13 : enthalpies de formation expérimentales pour Zy4 et ZrNbO sous oxygène.

Pour cette atmosphère, l'exploitation des mesures réalisées donne des valeurs d'enthalpies nettement plus faibles que celles de la littérature, l'écart étant, pour les deux alliages, supérieur à 15 %. L'origine de cet écart n'a pas été déterminée, il est probable que l'enthalpie de réaction des alliages diffère sensiblement de celle du zirconium.

### ➤ Post-transition :

Pour juger de la proportionnalité éventuelle entre les deux grandeurs en post-transition, les figures 3.28a et 3.28b présentent, respectivement pour Zy4 et ZrNbO, les courbes de flux et de vitesse de prise de masse en fonction du temps d'oxydation. Pour déterminer, si les rapports d'échelle sont identiques en pré et en post-transition, ceux évalués précédemment ont été conservés sur les figures 3.28a et 3.28b.

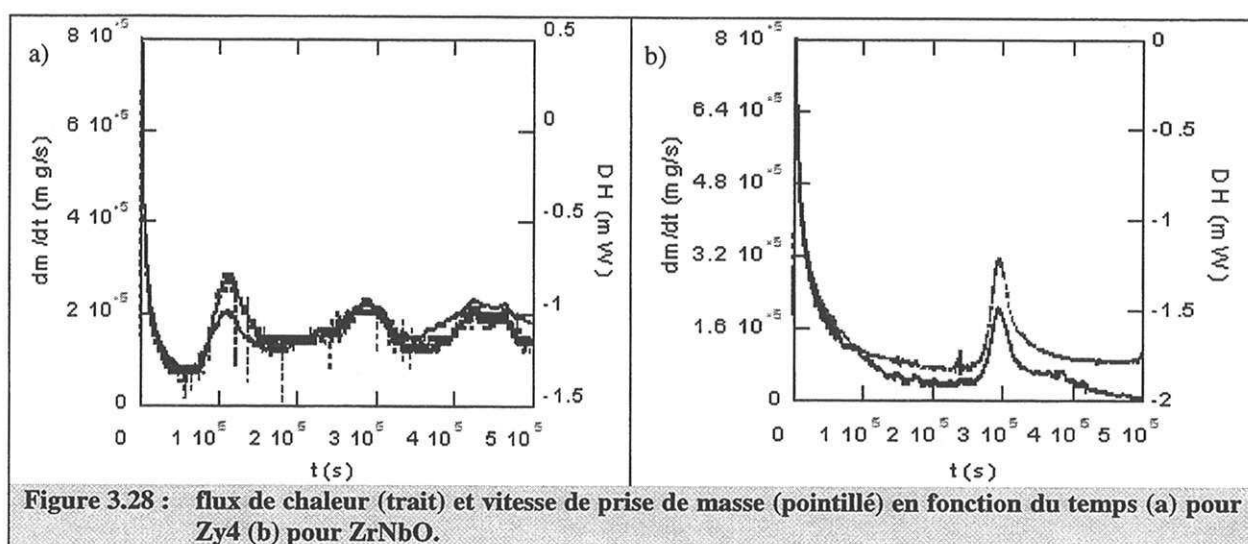


Figure 3.28 : flux de chaleur (trait) et vitesse de prise de masse (pointillé) en fonction du temps (a) pour Zy4 (b) pour ZrNbO.

Pendant la première transition cinétique, le système réactionnel dans le cas de Zy4 ne semble pas pseudo-stationnaire. Mais les deux courbes coïncident après le premier maximum de vitesse et se correspondent, parfaitement, lors de la deuxième transition cinétique. Par conséquent, le rapport d'échelle est conservé après le premier maximum de vitesse. Comme dans le cas de la vapeur d'eau, nous pouvons considérer dans la suite que l'hypothèse de pseudo-stationnarité est valable dans tout le domaine post-transitoire.

Pour ZrNbO, en analysant de manière approfondie la figure 3.28b, il semble qu'au-delà de  $10^5$ s, le flux se décale légèrement de quelques milliwatts et reste décalé d'autant pendant la post-transition. En effet, comme le prouve la figure 3.29, il existe, en post-transition, un rapport d'affinité entre le flux et la vitesse de prise au-delà de  $1,5 \cdot 10^5$  s.



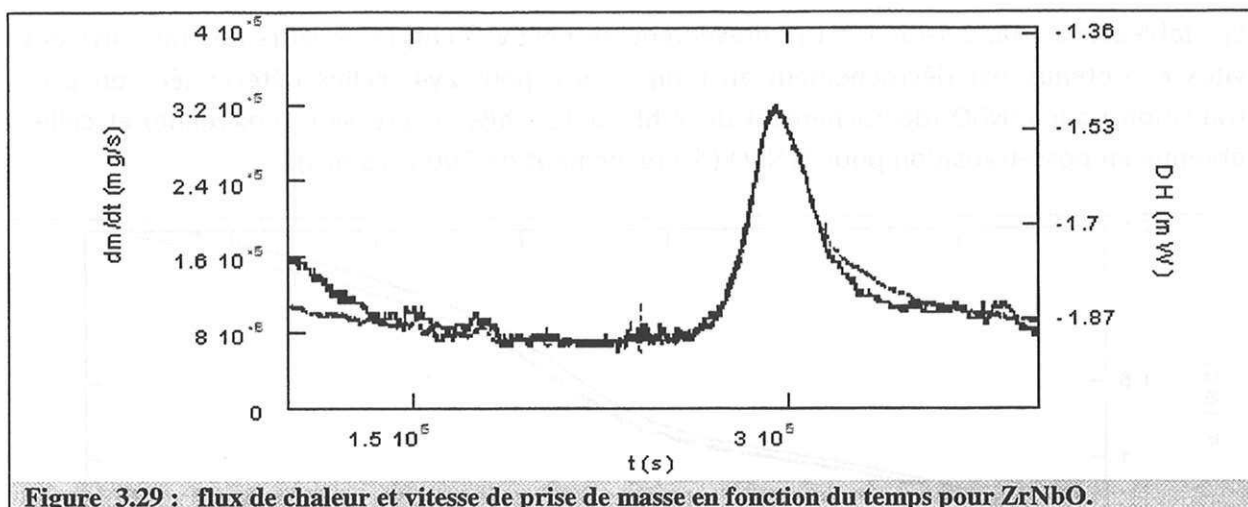


Figure 3.29 : flux de chaleur et vitesse de prise de masse en fonction du temps pour ZrNbO.

### ➤ Conclusion :

- Quel que soit l'alliage, le système réactionnel est pseudo-stationnaire en pré-transition.
- En post-transition, la pseudo-stationnarité semble vérifiée pour ZrNbO. Pour Zy4, les courbes ne coïncident pas entre elles pendant la première transition. Néanmoins, on considérera par la suite que c'est vrai pour les deux alliages.

*Remarques :* Pour ZrNbO, il est difficile d'expliquer le changement de rapport d'échelle observé entre la pré et la post-transition car aucune réaction supplémentaire ne permet d'en rendre compte.

Le paragraphe suivant est consacré aux résultats du test du  $\Phi E$ .

#### 3.2.2.2 Forme de la vitesse

##### ➤ Test du $\Phi E$ :

Contrairement aux cas précédents, ce test a été effectué différemment suivant l'alliage. En effet, pour ZrNbO, les décrochements ont été réalisés en pression partielle d'oxygène alors que, pour Zy4, les résultats de ce test ont été obtenus en décrochant en température de 520°C à 490°C, à une pression d'oxygène de 200 hPa. Nous avons choisi d'étudier ce test en pression partielle d'oxygène pour ZrNbO car, contrairement à Zy4, cette variable intensive a un effet sur la vitesse.

Quel que soit l'alliage, les manipulations ont été réalisées avec une microbalance symétrique, SETARAM MTB 10-8, fonctionnant en statique (annexe H.3).

Comme l'illustre la figure 3.30, les courbes de prise de masse d'expériences isothermes et isobares à 200 hPa d'oxygène sont reproductibles.

Les tableaux 3.14a, 3.14b et 3.14c présentent, respectivement, les valeurs des rapports des vitesses obtenus par décrochement en température pour Zy4, celles déterminées en pré-transition pour ZrNbO (décrochement de 7 hPa à 193 hPa en pression d'oxygène) et celles obtenus en post-transition pour ZrNbO (décrochement de 200 à 13 hPa).

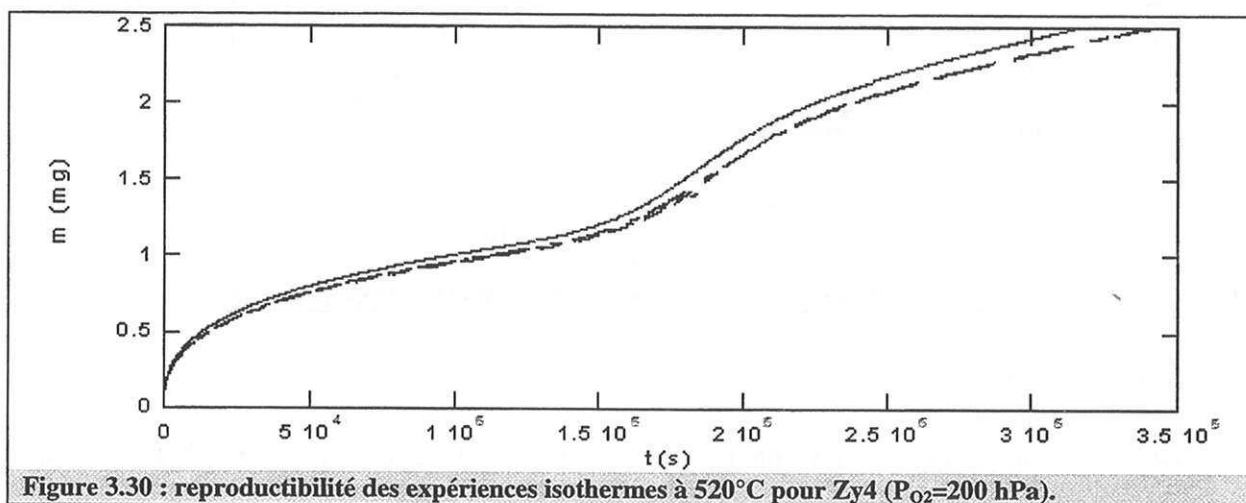


Figure 3.30 : reproductibilité des expériences isothermes à 520°C pour Zy4 ( $P_{O_2}=200$  hPa).

X ( $\mu\text{m}$ )	0,7	1,09	1,57	2	2,5	3,2	4,26	6,5	8	9,25
Vd/Vg	2,6	2,57	2,74	2,55	2,7	2,2	1,33	1,9	1,34	1,2

Tableau 3.14a : rapports des vitesses à différents avancements pour Zircaloy-4.

X ( $\mu\text{m}$ )	0,5	1,38	2,8	$r_{\text{moy}}$
V(193 hPa)/V(7 hPa)	1,31	1,30	1,32	1,31

Tableau 3.14b : rapports des vitesses en pré-transition à différents avancements pour ZrNbO ( $T=490^\circ\text{C}$ ).

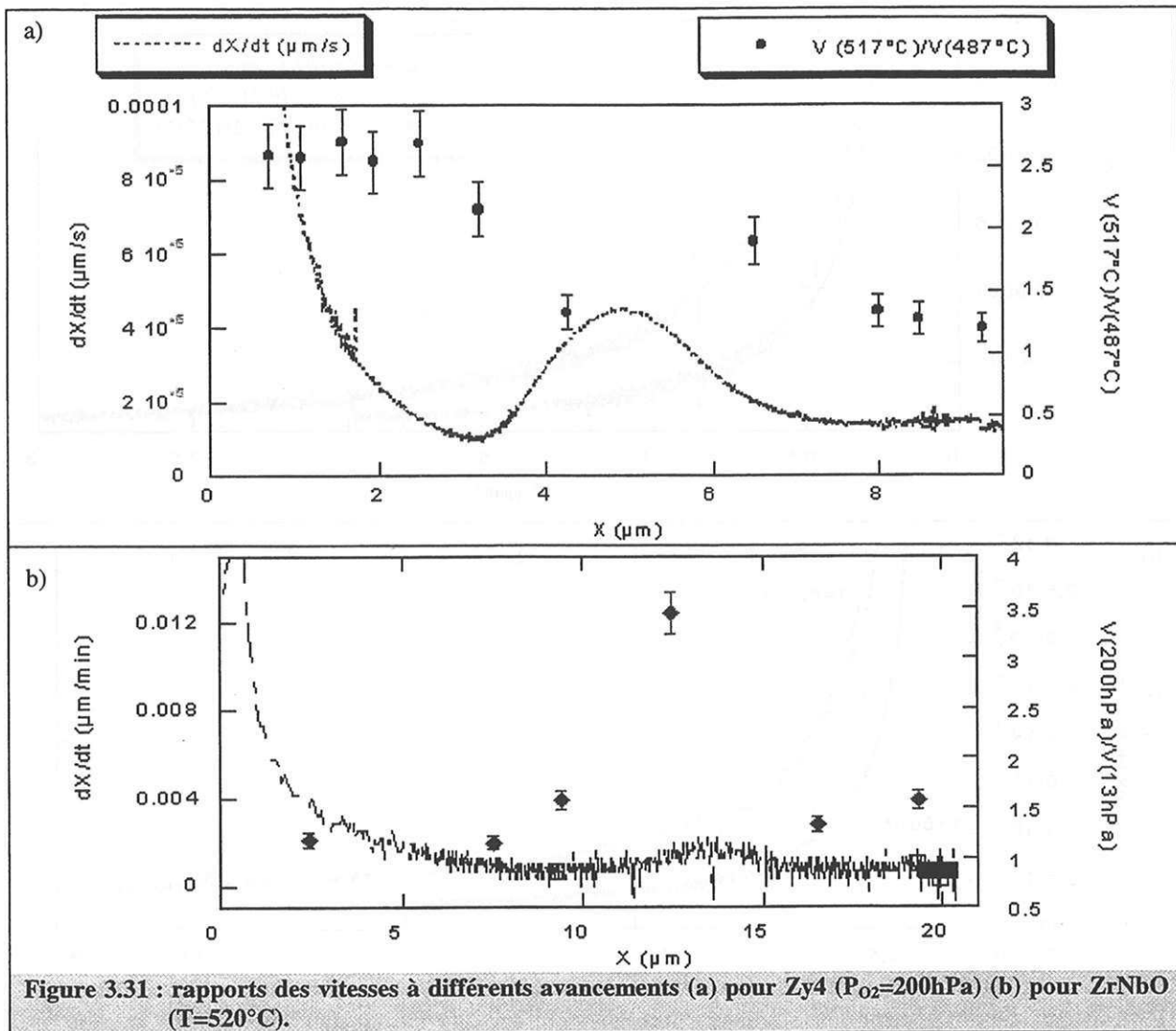
X ( $\mu\text{m}$ )	2,4	7,5	9,4	12,4	16,5	19,35
V(200 hPa)/V(13 hPa)	1,18	1,15	1,57	3,44	1,33	1,57

Tableau 3.14c : rapports des vitesses en pré- et post-transition à différents avancements pour ZrNbO ( $T=520^\circ\text{C}$ ).

Le rapport des vitesses est constant jusqu'à 2,5  $\mu\text{m}$  pour Zy4. Dans le cas de ZrNbO (tableaux 3.14b et 3.14c), il est indépendant du temps jusqu'à un avancement de 7,5  $\mu\text{m}$  (figure 3.31b et tableaux 3.14b et 3.14c). Le test du  $\Phi E$  est donc vérifié pour chaque alliage en pré-transition (figure 3.31a et 3.31b).

Afin de se rendre compte des variations du rapport des vitesses entre la pré et la post-transition, les résultats de ce test sont présentés respectivement pour Zy4 et ZrNbO, sur les figures 3.31a et 3.31b.

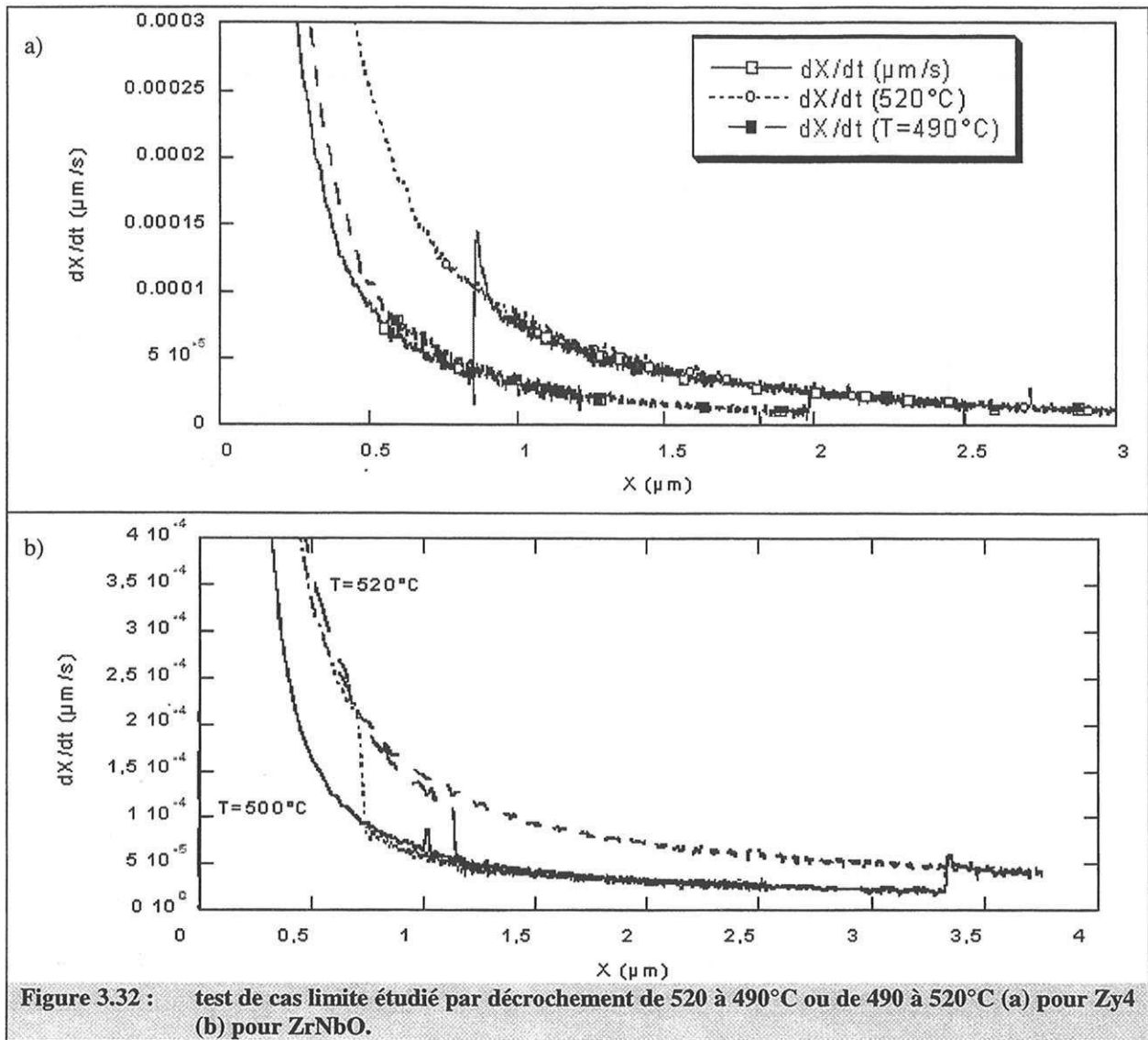
Pour Zy4, la transition cinétique s'accompagne d'une forte diminution du rapport des vitesses. De plus, après le début de la transition, celui-ci varie nettement avec le temps d'expérimentation. De même, concernant l'oxydation de ZrNbO, le test du  $\Phi E$  n'est pas vérifié en post-transition. Ce rapport semble, de plus, suivre l'évolution de la vitesse de prise de masse.



- Remarques :
- ① Il s'agit une nouvelle fois, pour les graphes précédents, d'une représentation en épaisseur équivalente déduite de la prise de masse.
  - ② Les décrochements en pression d'oxygène ont été réalisés en diminuant celle-ci de 200 à 13 hPa. Ce sens de variation est imposé par le fait que la pression totale varie à hauteur de 5 % au cours du temps, en raison des fuites dans le système utilisé.

#### ➤ Test du cas limite :

Le test du cas limite a également été effectué par décrochement de 520 à 490°C et inversement. Les figures 3.32a et 3.32b présentent, respectivement pour Zy4 et ZrNbO, les décrochements réalisés et les isothermes associées.



Quel que soit l'alliage étudié, la vitesse, à contraintes intensives fixées, est indépendante de l'histoire de l'échantillon. La fonction d'espace et la vitesse ne dépendent donc que de l'avancement. Comme le test du  $\Phi E$  et le test du cas limite sont vérifiés, la vitesse en pré-transition pour Zy4 et ZrNbO s'écrit comme suit :

$$V = B_0 \phi(T, P_{O_2}, \dots) E(X)$$

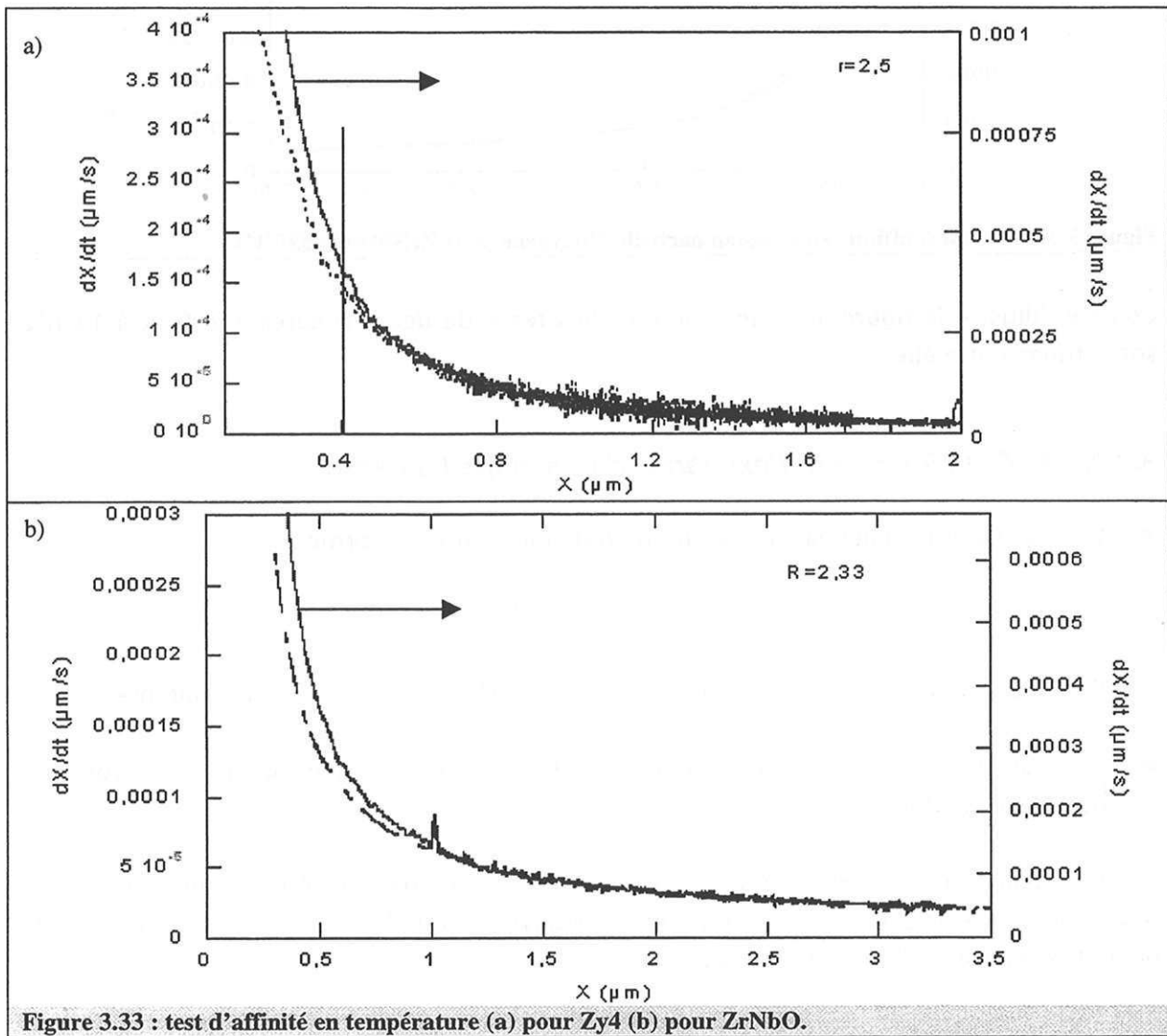
Pour vérifier ces résultats, des tests d'affinité ont été réalisés pour les deux alliages.

#### ➤ Test d'affinité :

Ce test permet de savoir si il existe, pour deux isothermes données, un rapport d'affinité entre les deux vitesses considérées. Ce test a l'avantage de limiter le nombre d'expérimentations par rapport à celui nécessaire à l'étude du test du  $\Phi E$ . Si les vitesses sont proportionnelles quel que soit l'avancement, la vitesse est décomposable en un produit de fonctions, dont l'une ne dépend que des variables intensives et l'autre n'est fonction que de l'avancement.

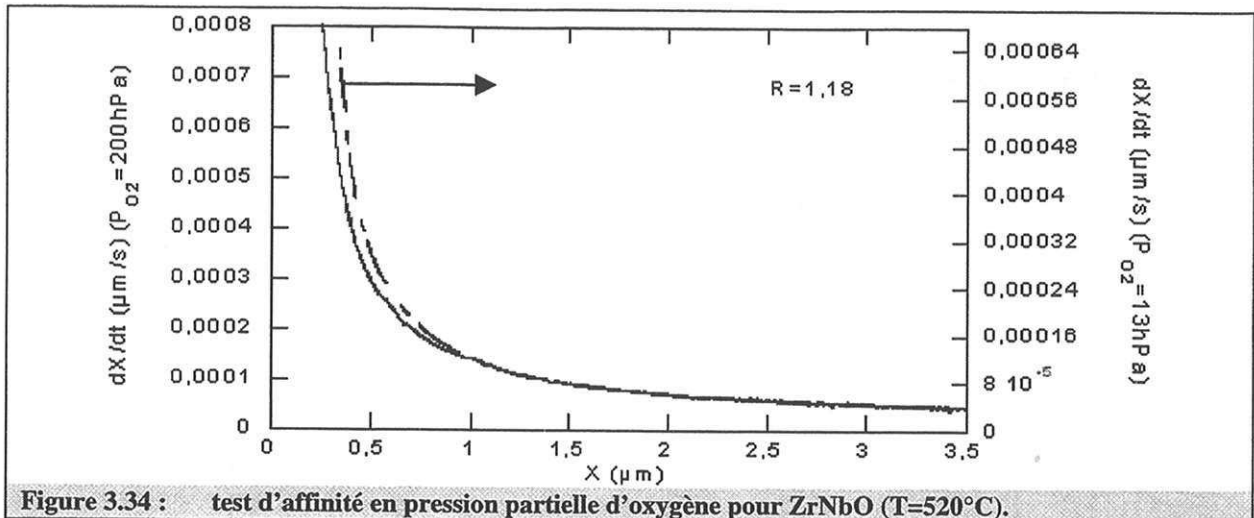
La technique d'exploitation est semblable à celle de l'étude de la pseudo-stationnarité. Deux températures ont été étudiées, 520°C et 490°C, la pression partielle d'oxygène est de 200 hPa.

Les figures 3.33a et 3.33b illustrent ce test, respectivement pour Zy4 et ZrNbO.



Il apparaît clairement que quel que soit l'alliage, le test d'affinité en température est vérifié, au-delà de 0,4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette validation confirme les résultats obtenus précédemment pour les deux alliages.

Enfin, ce test a également été réalisé en pression partielle d'oxygène pour ZrNbO (figure 3.34).



Comme l'illustre la figure 3.34, les courbes de vitesse de deux isobares à 200 et à 13 hPa sont affines entre elle.

### 3.2.2.2.3 Conclusion sur l'existence d'une étape limitante

- Quel que soit l'alliage, la vitesse en pré-transition est de la forme :

$$V = B_0 \phi(T, P, \dots) E(X)$$

Donc, la vitesse d'oxydation, pour Zy4 et ZrNbO est régie par une étape limitante.

- En post-transition, l'hypothèse d'une étape limitante n'est pas justifiée sur toute la durée d'oxydation étudiée.

Ces conclusions impliquent que la réactivité de croissance ne peut être définie qu'en pré-transition. Nous ne pourrions étudier, en post-transition, que les variations de la vitesse de prise de masse avec la pression d'oxygène.

### 3.2.2.2.4 Etude de l'influence de la pression partielle d'oxygène

Dans ce paragraphe, toutes les expérimentations ont été réalisées en isotherme à 490°C.

- **Pré-transition :**

Intéressons-nous, dans un premier temps, à la dépendance en pression de la réactivité surfacique de croissance de l'alliage Zy4. Les tableaux 3.15a et 3.15b mettent en évidence d'une part le fait que le rapport des réactivités, quel que soit l'avancement est constant et d'autre part que ce rapport ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène.



X ( $\mu\text{m}$ )	0,8	1,8	2,1
$\Phi(193 \text{ hPa})/\Phi(13 \text{ hPa})$	1,05	0,93	1,09

Tableau 3.15a : rapports des réactivités à différents avancements pour Zircaloy-4.

P (hPa)	13	193	280
$\Phi(P)/\Phi(13 \text{ hPa})$	1	1,05	1

Tableau 3.15b : rapports des réactivités en fonction de la pression d'oxygène, obtenus en décrochant à 0,8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour Zircaloy-4.

Comme le test du cas limite est vérifié pour Zy4, deux isobares ont été comparées, l'une à une pression de 13 hPa et l'autre à 193 hPa (figure 3.35). Les courbes de prise de masse ou de vitesse sont confondues. La pression d'oxygène n'a aucun effet sur la vitesse et donc sur la réactivité de croissance.

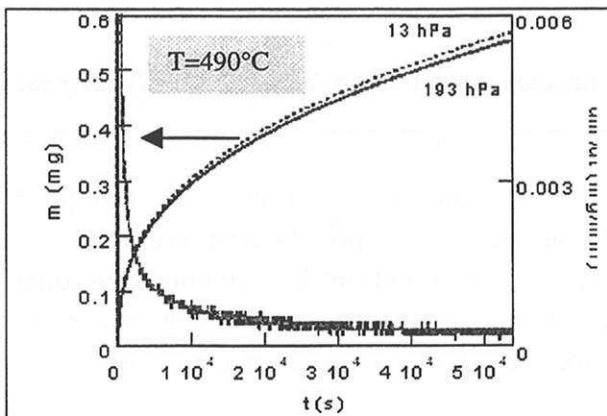


Figure 3.35 : courbes de prise de masse et de vitesse pour des isobares à 13 hPa (trait pointillé) et 193 hPa (trait continu) (Zy4).

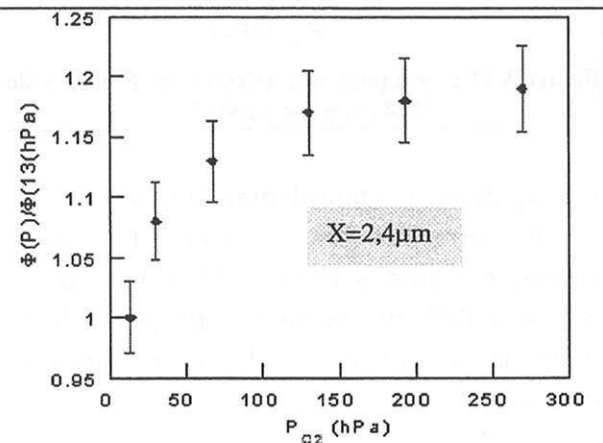


Figure 3.36 : rapport des réactivités en fonction de la pression partielle d'oxygène ( $T=490^\circ\text{C}$ ) (ZrNbO).

Etudions maintenant le comportement de ZrNbO. Comme nous l'avons vu précédemment au travers du test du  $\Phi E$  en pression partielle d'oxygène, cette pression a une influence sur la vitesse d'oxydation.

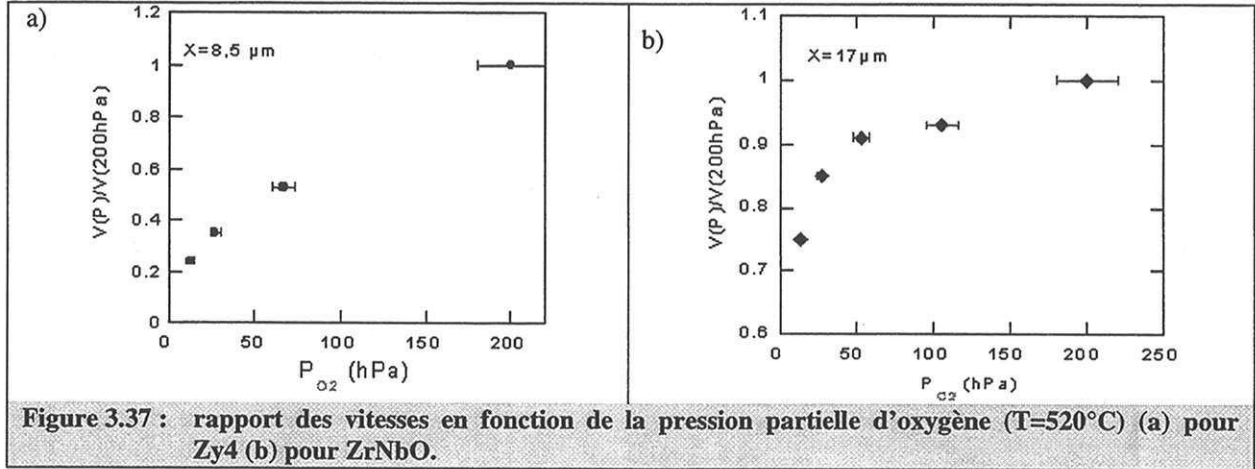
L'étude de l'impact de la pression d'oxygène a été menée en réalisant des décrochements en pression à avancement fixé ( $X=2,4 \mu\text{m}$ ). La réactivité de croissance, comme l'illustre la figure 3.36 varie faiblement avec ce paramètre. En effet, une multiplication de la pression par 21,5, soit un décrochement de 13 à 280 hPa, ne se traduit que par une variation de réactivité de 1,19.

Finalement, à l'instar de la corrosion sous vapeur d'eau, les deux alliages se différencient, en pré-transition, par la dépendance de leur réactivité de croissance vis-à-vis du gaz oxydant.

#### Post-transition :

Dans ce paragraphe, toutes les expérimentations ont été réalisées en isotherme à  $520^\circ\text{C}$ .

Comme le test du  $\Phi E$  n'est pas vérifié, nous allons juger de l'impact de la pression d'oxygène sur la vitesse, à un avancement donné. Comme l'illustrent les figures 3.37a (Zy4) et 3.37b (ZrNbO), les décrochements ont été réalisés en diminuant la pression de 200 hPa à la pression souhaitée.



Les épaisseurs équivalentes de décrochements ( $X=8,5 \mu\text{m}$  pour Zy4 et  $X=17 \mu\text{m}$  pour ZrNbO) correspondent à celles des minima de vitesses observées après la première transition cinétique (figure 3.31a et 3.31b). Les figures 3.37a et 3.37b mettent en évidence que, quel que soit l'alliage, la vitesse de prise de masse augmente avec la pression et que cette dépendance en pression d'oxygène aux épaisseurs considérées est plus marquée pour Zy4 que pour ZrNbO.

#### Tableaux récapitulatifs des résultats :

Le tableau 3.16a rassemble les résultats, des tests et de l'étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène, obtenus en pré-transition. Le tableau 3.16b regroupe les résultats obtenus en post-transition.

Alliages	Zy4	ZrNbO
Pseudo-stationnarité	Oui	Oui
Test du $\Phi E$	Oui	Oui
Test du cas limite	Oui	Oui
Etape limitante	Oui	Oui
Pression d'oxygène	Pas d'effet	Influence

Tableau 3.16a : résultats expérimentaux en pré-transition.

Alliages	Zy4	ZrNbO
Pseudo-stationnarité	Oui	Oui
Test du $\Phi E$	Non	Non
Etape limitante	Non	Non
Pression d'oxygène	Influence	Influence variable avec l'avancement (cf § 3.2.2.2)

Tableau 3.16b : résultats expérimentaux en post-transition.

En pré-transition, nous avons mis en évidence une différence notable de comportement à l'oxydation entre les deux alliages. En effet, la réactivité de croissance de ZrNbO, contrairement à celle de Zy4, est influencée par la pression partielle d'oxygène. En revanche, les résultats en post-transition sont qualitativement analogues pour les deux alliages.

### **3.3 Caractérisation des couches d'oxyde et du substrat**

Cette partie va se décomposer en deux sous-paragraphes, l'un consacré aux échantillons corrodés sous vapeur d'eau et l'autre à ceux oxydés sous oxygène. Les techniques prioritairement utilisées sont la Microscopie Electronique à Balayage et la Spectroscopie à Décharge Luminescente.

#### **3.3.1 Echantillons oxydés sous vapeur d'eau/hydrogène**

Pour juger de la morphologie des couches, à l'échelle microscopique, la technique classique employée est la Microscopie Electronique à Balayage. La découpe et les analyses des échantillons en coupe ont été effectuées par J.P. Vassault de la Société CEZUS. L'appareil utilisé est un microscope ZEISS DSM960A. Le principe est exposé en annexe I.

##### **➤ Pré-transition :**

Le domaine d'épaisseur de la pré-transition, étant plus large pour ZrNbO que pour Zy4, les micrographies révéleront des couches d'oxyde plus épaisses pour ZrNbO que pour Zy4.

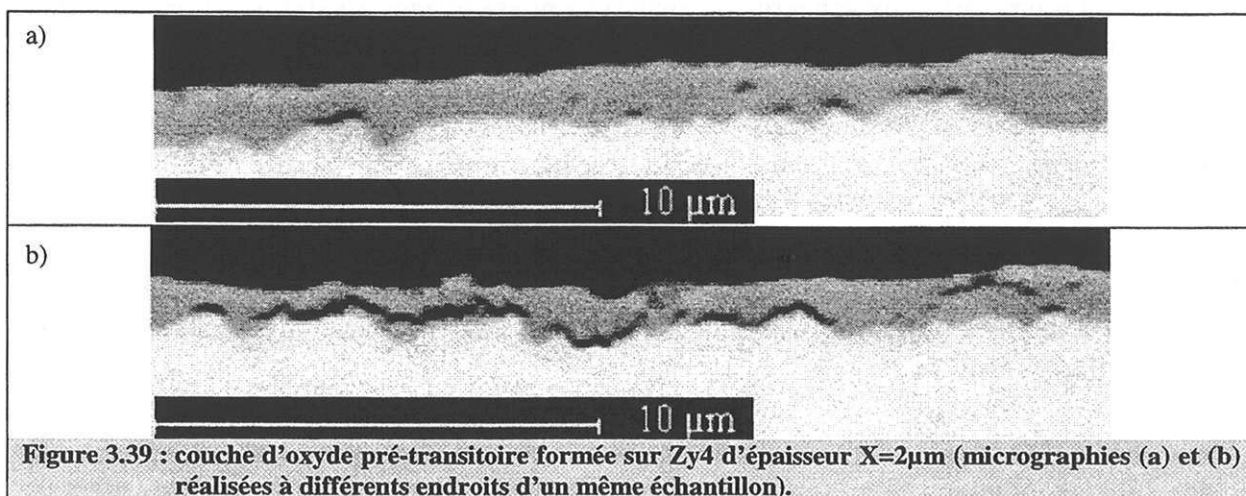
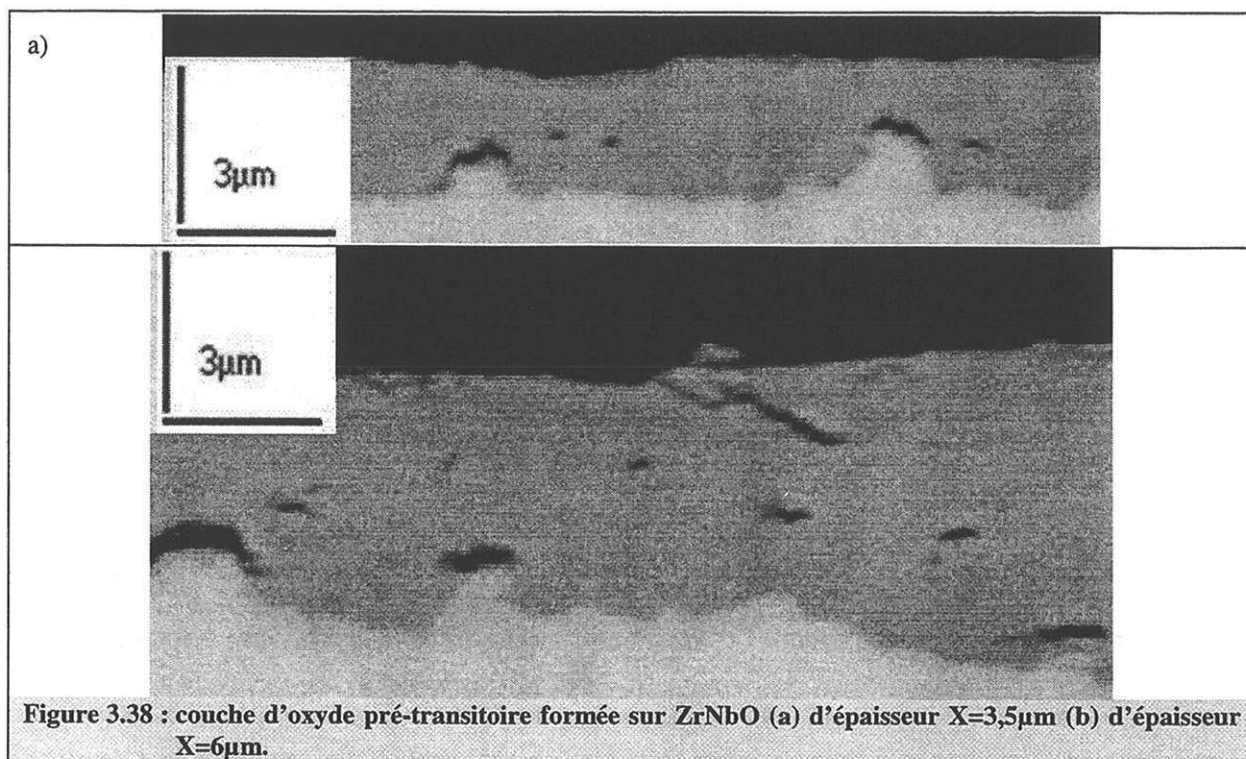
Les figures 3.38a et 3.38b présentent deux couches d'oxyde formées sur ZrNbO. Les épaisseurs équivalentes des couches sont, respectivement, pour la figure 3.38a et 3.38b, de 3,5 $\mu$ m et de 6  $\mu$ m. Les deux échantillons analysés ont été oxydés à 530°C sous une pression partielle de vapeur d'eau de 13 hPa et de 10 hPa en hydrogène.

*Remarque : les épaisseurs de couches observées par microscopie électronique à balayage semblent plus faibles que celles déduites de la prise de masse.*

Pour Zy4, la couche d'oxyde présentée sur les figures 3.39a et 3.39b a été obtenue dans les mêmes conditions d'oxydation que précédemment. L'épaisseur équivalente déduite de la prise de masse est de 2  $\mu$ m.

D'après la thèse de M. Parise<sup>(Par96)</sup>, les bandes sombres observées sur les deux types d'échantillons indiquent la présence de fissures. Celles-ci sont généralement localisées près de l'interface métal/oxyde et sont toujours parallèles à la surface. De plus, un retard à l'oxydation est souvent observé à l'aplomb de ces fissures. Les clichés 3.38a, 3.38b pour ZrNbO et 3.39a pour Zy4 mettent, en effet, nettement en évidence cette corrélation entre phénomène de fissuration et retard à l'oxydation. Enfin, une fissure longue de plusieurs micromètres est observable sur la figure 3.39b. Cette morphologie est annonciatrice de la

formation de fissures perpendiculaires à l'interface (cf. Chapitre 2, § 1.2.3). En effet, l'apparition, dans un premier temps, de fissures au voisinage de l'interface métal/oxyde s'accompagne généralement de leur propagation, parallèlement à cette interface. L'ondulation en surface générée par le développement de ces fissures crée localement des zones en tension, lesquelles, au-delà d'une contrainte critique, vont casser et donner naissance à des fissures perpendiculaires, conduisant in fine au décollement de la couche d'oxyde.



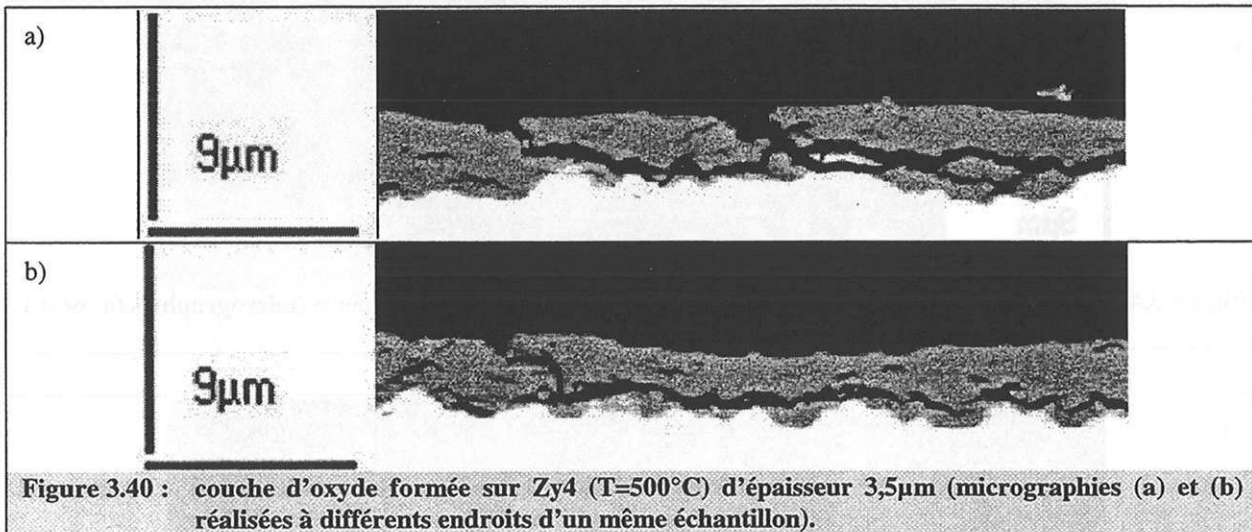
L'étude suivante est consacrée aux couches formées après la transition cinétique. Rappelons que nous avons considéré, à la lumière des résultats des tests du  $\Phi E$ , que la transition démarrait, respectivement pour Zy4 et ZrNbO, à une épaisseur équivalente comprise entre 3 et  $3,5\mu\text{m}$  et entre  $6$  et  $8,6\mu\text{m}$ .



## Transition et post-transition :

Intéressons-nous, dans un premier temps, aux caractéristiques des couches dont l'épaisseur déduite de la prise de masse est légèrement supérieure à celle de transition.

Les épaisseurs équivalentes des couches des échantillons sont, respectivement, pour Zy4 (figure 3.40a et 3.40b) et ZrNbO (figure 3.41a et 3.41b), de 3,5 et de 11,5  $\mu\text{m}$ . Les pressions partielles des gaz sont les mêmes que précédemment.



Les clichés précédents ont subi un traitement d'image, afin de faire ressortir clairement la dégradation subie par les couches au moment de la transition et notamment la présence de fissures perpendiculaires à la surface. Nous avons joué, en particulier, sur le contraste, la lumière et l'ombre. Les longues fissures parallèles à l'interface métal/oxyde sont également visibles sur les figures 3.40a et 3.40b. Celles-ci, via les fissures perpendiculaires, sont connectées à la surface de l'échantillon. Le milieu oxydant pénètre, ainsi, quasiment jusqu'à l'interface métal/oxyde.

*Remarque : le traitement d'image a tendance à élargir légèrement les fissures.*

Pour ZrNbO, des fissures perpendiculaires aux interfaces sont également observables (figure 3.41a) et à l'aplomb de celles-ci se trouve un réseau de fissures parallèles à l'interface. Les remarques précédentes concernant la facilité d'accès du milieu à l'interface métal/oxyde sont aussi valables pour cet alliage. Enfin, la figure 3.41b met en évidence que les zones vierges de toute fissure perpendiculaire présentent un net retard à l'oxydation comparativement à celles situées au voisinage de zones fissurées.

Concernant les couches plus épaisses, leur morphologie est présentée sur les figures 3.42a, pour Zy4, et 3.42b, pour ZrNbO.

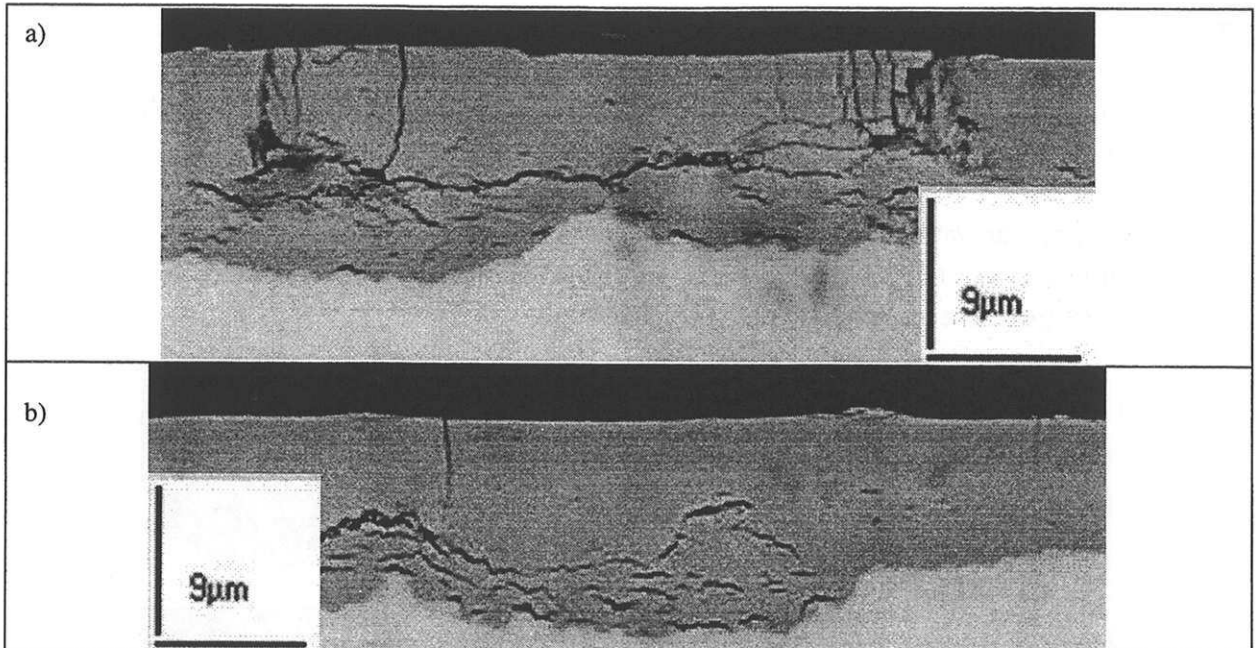


Figure 3.41 : couche d'oxyde formée sur ZrNbO ( $T=500^{\circ}\text{C}$ ) d'épaisseur  $11,5\mu\text{m}$  (micrographies (a) et (b) réalisées à différents endroits d'un même échantillon).

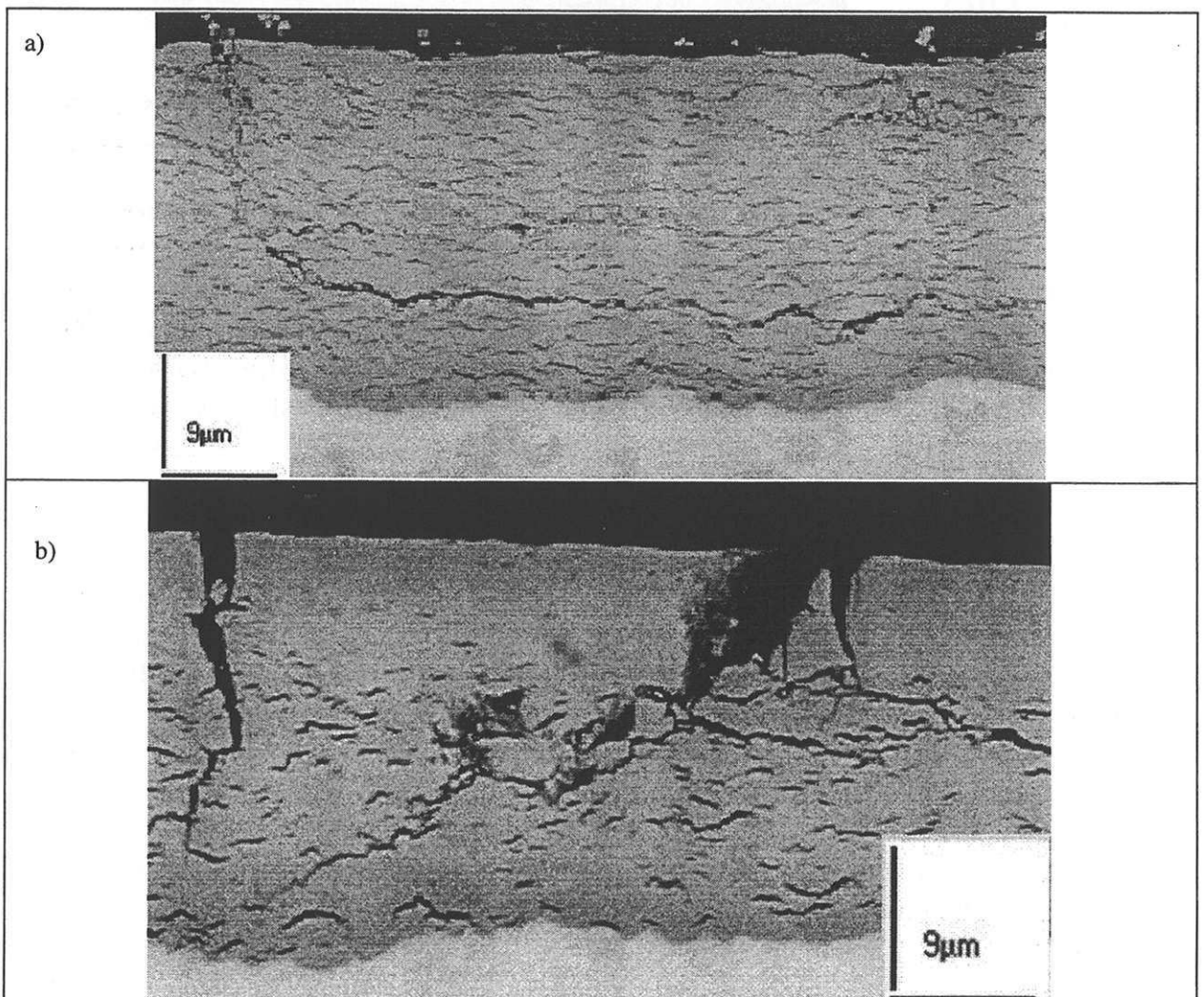
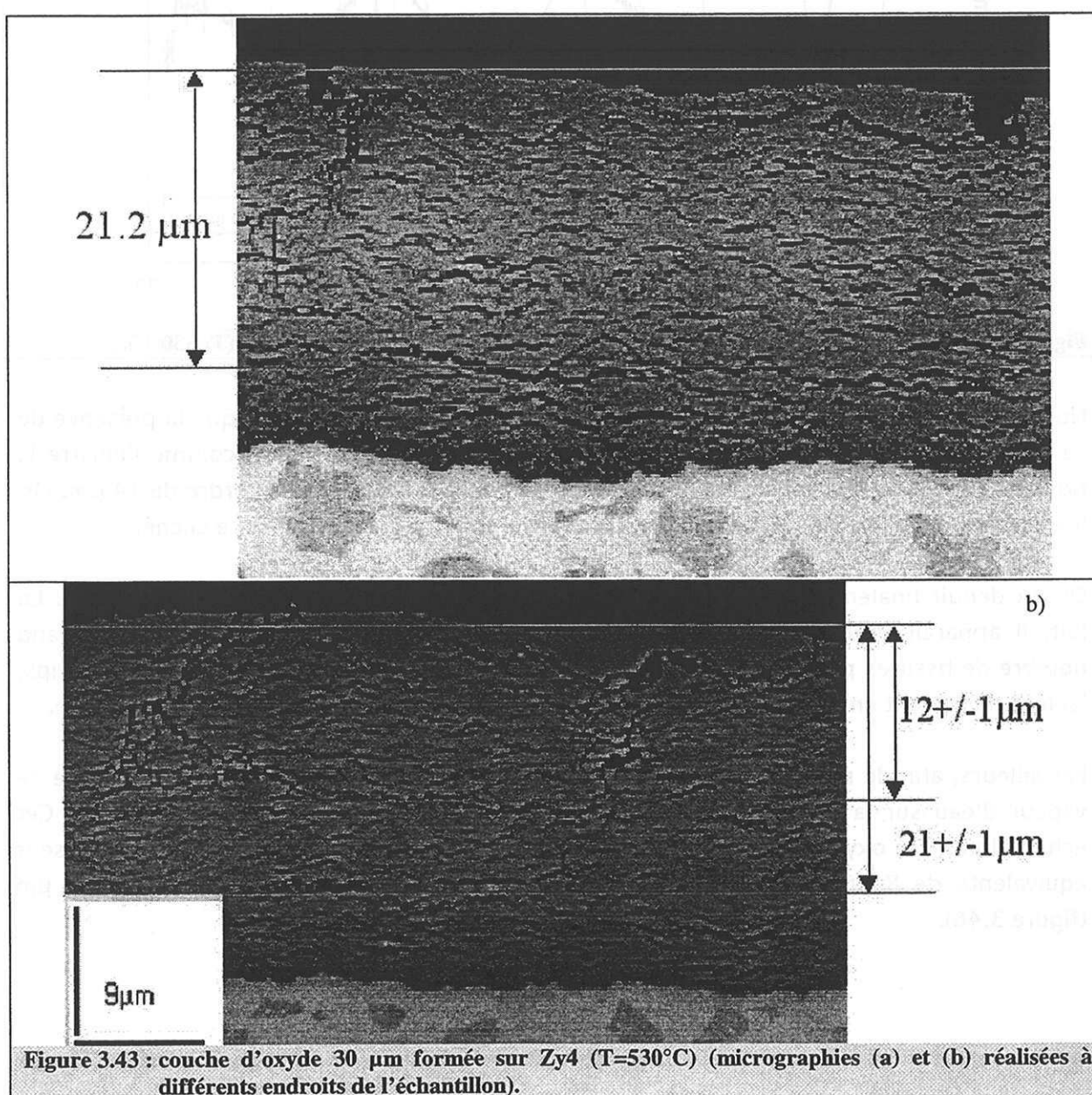


Figure 3.42 : (a) couche d'oxyde de  $30\mu\text{m}$  formée sur Zy4 ( $T=530^{\circ}\text{C}$ ) (b) couche d'oxyde de  $30\mu\text{m}$  formée sur ZrNbO ( $T=530^{\circ}\text{C}$ ).



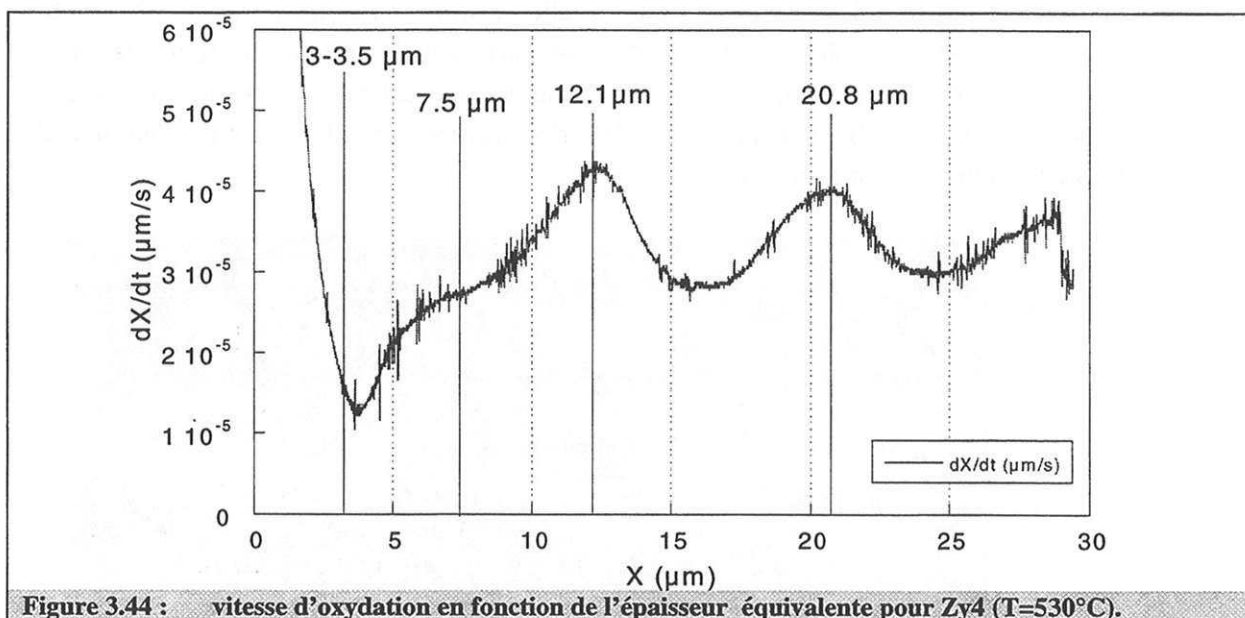
Dans les deux cas, des fissures perpendiculaires sont présentes en surface mais leur aspect diffère. En effet, la largeur de ces fissures en surface est de quelques micromètres pour l'échantillon de ZrNbO, alors qu'elle est de l'ordre du dixième de micromètre dans le cas de Zy4. D'autre part, la densité de fissures pour ce dernier est nettement supérieure à celle des couches formées sur ZrNbO. Des fissures parallèles à l'interface métal/oxyde et connectées à la surface de l'échantillon sont également décelables sur la figure 3.42a. Ces longues fissures parallèles ne sont, en revanche, pas détectées sur ZrNbO.

Comme l'illustre la figure 3.43a, l'épaisseur à laquelle se situe la fissure parallèle observable sur la figure 3.42a a été évaluée à  $21,2 \mu\text{m}$ . D'autres parties de la couche mettent également en évidence ce type de défauts morphologiques, mais à une épaisseur différente de celle de la figure 3.43a (figure 3.43b). Il existe, en effet, des fissures parallèles à une distance de  $12 \mu\text{m}$ , d'après le cliché de la figure 3.43b.



Remarque : Les deux clichés 3.43a et 3.43b ont subi un traitement d'image, semblable à celui des clichés des figures 3.40a et 3.40b, afin de mettre en évidence les fissures parallèles. Enfin, d'autres clichés ont également révélé des fissures parallèles situées à de telles distances de la surface.

En considérant la courbe de vitesse de prise de masse (figure 3.44), nous constatons que les maxima de vitesse correspondent aux épaisseurs auxquelles se situent les longues fissures parallèles.



Nous reviendrons par la suite sur cette corrélation. Il faut souligner enfin que la présence de ce type de fissures n'est visible que sur les couches épaisses. En effet, comme l'illustre la figure 3.45, celles-ci n'apparaissent pas sur une couche d'épaisseur de l'ordre de 14 μm. Or, les fissures distantes de 12 μm de la surface devraient être présentes sur ce cliché.

On en déduit finalement que les fissures parallèles ne se forment pas instantanément. En fait, il apparaît probablement au temps correspondant au maxima de vitesse un grand nombre de fissures près de l'interface métal/oxyde, celles-ci étant, dans un premier temps, isolées. Elles vont ensuite coalescer puis se connecter, via la porosité ouverte, à la surface.

Par ailleurs, afin de mettre en évidence l'impact d'un décrochement en pression partielle de vapeur d'eau sur la morphologie des couches, un échantillon de Zy4 a été observé. Cet échantillon a été oxydé à 530°C et a subi un décrochement de 13 à 73 hPa à une épaisseur équivalente de 8 μm. L'épaisseur totale, déduite de la prise de masse est de 21,5 μm (figure 3.46).

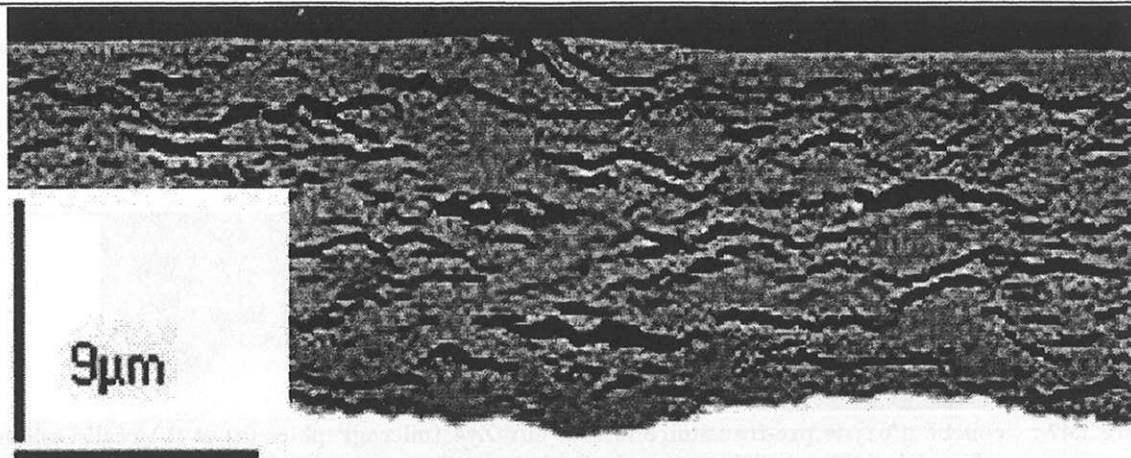


Figure 3.45 : couche d'oxyde de 14  $\mu\text{m}$  formée sur Zy4 ( $T=530^\circ\text{C}$ ).

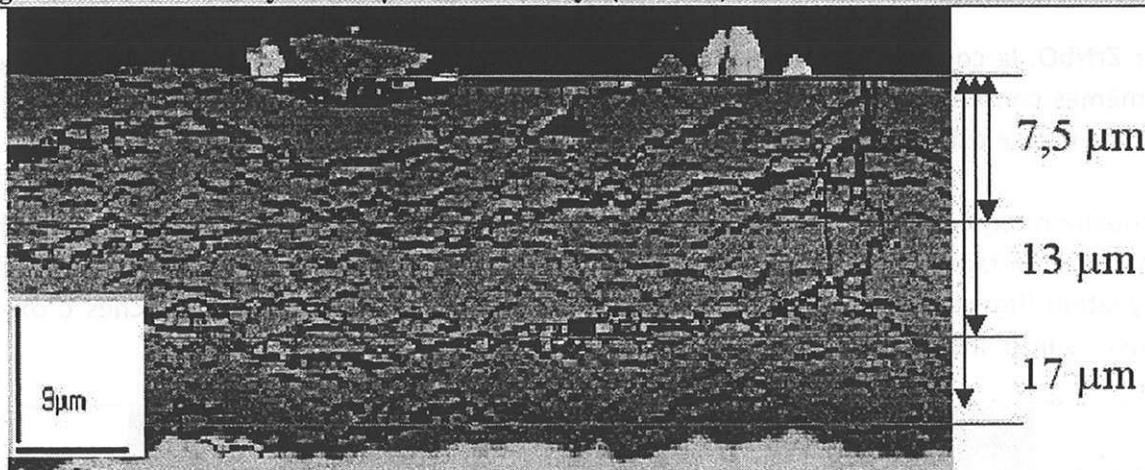


Figure 3.46 : couche d'oxyde de 21,5  $\mu\text{m}$  formée sur Zy4 ( $T=530^\circ\text{C}$ ).

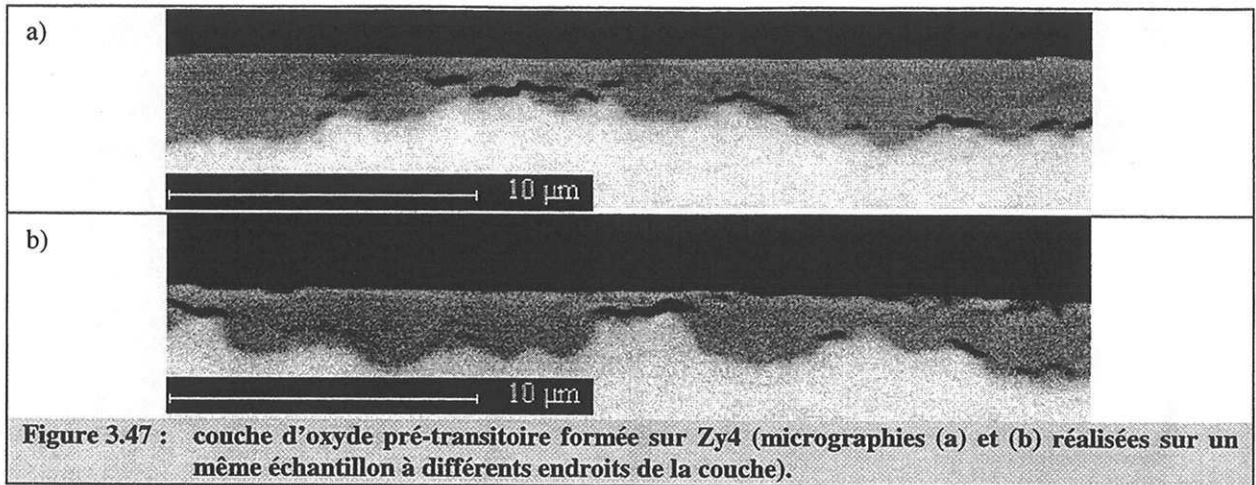
La couche est fortement endommagée et de nombreuses fissures parallèles sont présentes, à environ 3 ; 7,5 ; 13 et 17  $\mu\text{m}$  de la surface (épaisseur correspondant à un maximum de vitesse). Le décrochement engendre, d'une part, une forte dégradation de la couche et, d'autre part, favorise la coalescence des fissures, puisque celles qui sont apparues au maximum de vitesse à 17  $\mu\text{m}$ , ont déjà coalescé et formé une longue fissure parallèle probablement connectée à la surface.

Le paragraphe suivant est consacré à la morphologie des couches formées sous oxygène. Notre analyse se focalisera sur les différences existant avec celles obtenues sous vapeur d'eau.

### 3.3.2 Echantillons oxydés sous oxygène

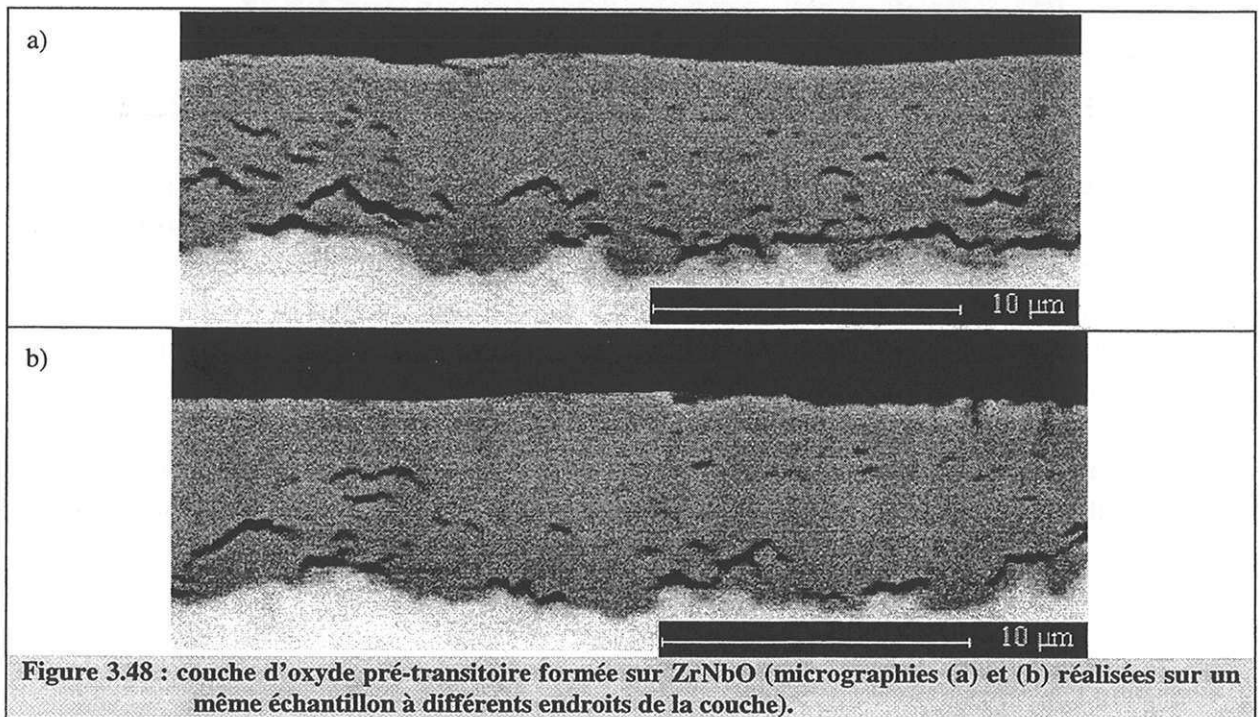
#### • Pré-transition :

Les figures 3.47a et 3.47b présentent une couche d'oxyde, formée sur Zy4, de 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur équivalente. L'échantillon analysé a été oxydé à 520°C et à une pression partielle de 200 hPa d'oxygène.



Pour ZrNbO, la couche d'oxyde présentée sur les figures 3.48a et 3.48b a été obtenue dans les mêmes conditions d'oxydation que précédemment. L'épaisseur équivalente déduite de la prise de masse est de 8  $\mu\text{m}$ .

La couche d'oxyde formée sur Zy4 est très irrégulière (figure 3.47b) et présente des fissures près de l'interface métal/oxyde, leur présence générant, généralement, de forts retards à l'oxydation (figure 3.47b). Ces fissures sont également présentes dans les couches d'oxyde formées sur ZrNbO (figures 3.48a et 3.48b).

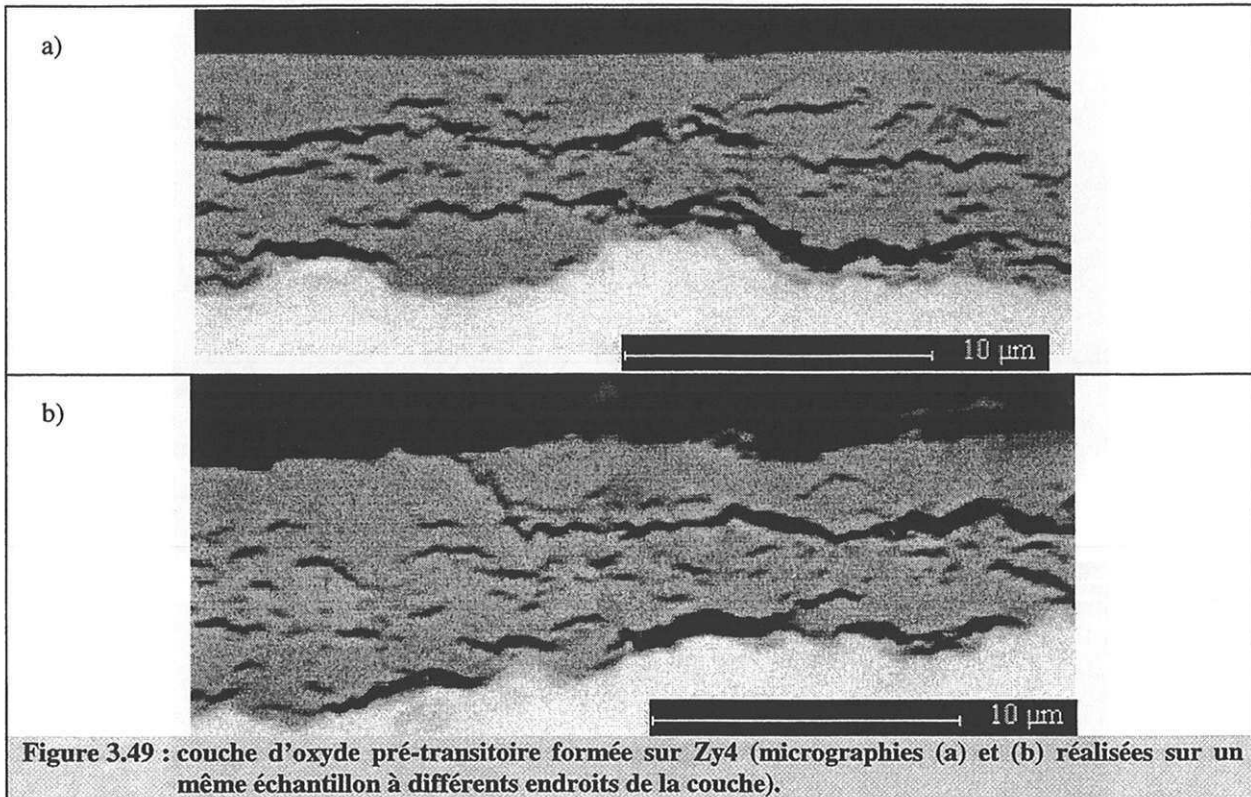


L'analyse de ces clichés ne met pas en évidence de différence marquante entre l'oxydation sous vapeur d'eau et celle sous oxygène, ni de différence entre les deux types d'alliage.



### Transition et post-transition :

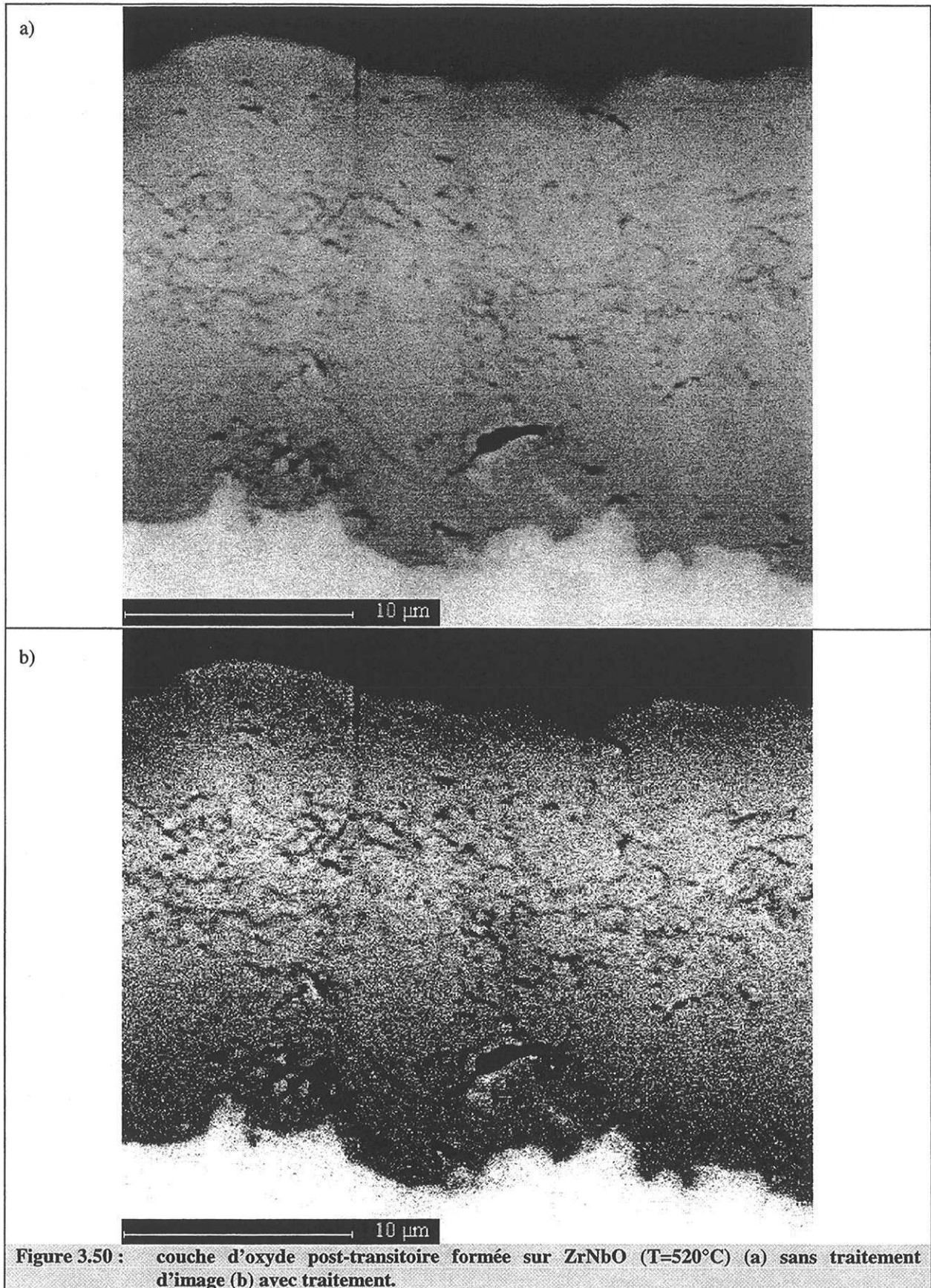
Les épaisseurs équivalentes des couches des échantillons sont, respectivement, pour Zy4 (figures 3.49a et 3.49b) et ZrNbO (figures 3.50a et 3.50b), de 8,6 et de 20  $\mu\text{m}$ . Les conditions d'oxydation sont les mêmes que précédemment.



Dans les deux cas, l'interface métal/oxyde est très irrégulière et des fissures perpendiculaires sont observables.

Par contre, concernant la morphologie des fissures parallèles à l'interface, il existe des différences marquées entre les couches des deux alliages. Pour Zy4, l'apparition de larges fissures parallèles à la surface semble périodique (figures 3.49a et 3.49b). Les couches de ZrNbO présentent, au contraire, une multitude de fines fissures, vraisemblablement connectées entre elles et à la surface ainsi que quelques gros pores (figure 3.50a et 3.50b).

Quoiqu'il en soit, le milieu oxydant, quel que soit l'alliage, accède plus facilement à l'interface métal/oxyde.





## ➤ Conclusion générale sur l'étude par Microscopie Electronique à Balayage :

Quel que soit l'alliage, des fissures isolées sont observables au voisinage de l'interface métal/oxyde en pré-transition. Ces défauts engendrent localement un net retard à l'oxydation.

Avant la transition de Zy4, ces fissures se propagent le long de l'interface métal/oxyde, jusqu'à rupture de la couche. Vraisemblablement, ce processus, quelle que soit l'atmosphère oxydante, est à l'origine de la transition cinétique de Zy4. La densité de fissures observées sur les couches de cet alliage est très importante en post-transition et leur répartition semble relativement uniforme, en particulier pour les couches formées sous vapeur d'eau.

Concernant ZrNbO, la morphologie des couches post-transitoires est très différente suivant l'atmosphère oxydante. En effet, sous oxygène, aux fissures perpendiculaires sont connectées des fissures relativement fines (figure 3.50b) comparativement à celles obtenues sur les couches formées sous vapeur d'eau (figure 3.42). De même, cette morphologie des couches formées sous oxygène pour ZrNbO ne ressemble pas à celles des couches obtenues pour Zy4.

Après cette étude microscopique des couches, qui a révélé des différences notables de morphologie suivant le régime, l'atmosphère oxydante et l'alliage considéré, notre intérêt va se concentrer sur le profil d'hydrogène dans les couches formées sous vapeur d'eau puis sur la quantité d'hydrogène dans le métal.

### **3.3.3 Spectroscopie à décharge lumineuse**

---

Ces analyses n'ont été réalisées que pour des échantillons de Zy4 oxydés sous vapeur d'eau. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de connaître le profil d'hydrogène dans la couche. Il n'est cependant pas possible d'évaluer sa concentration.

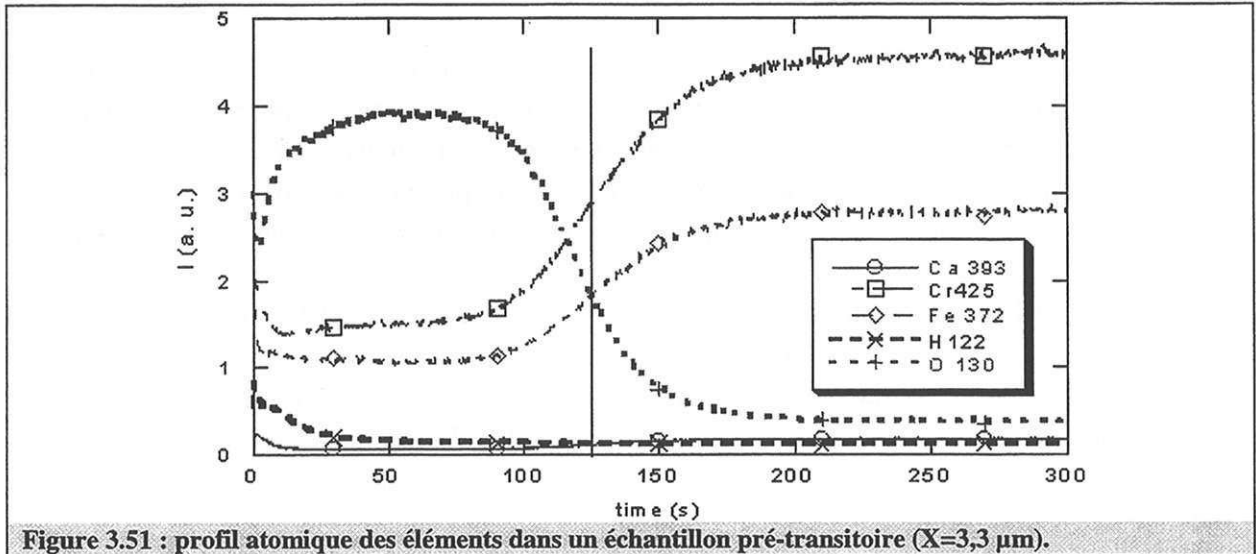
Pour les couches pré-transitoires obtenues lors de la corrosion sous vapeur d'eau, cette étude a été effectuée au Centre des Sciences des Matériaux et des Structures de l'Ecole des Mines avec un spectroscope Jobin-Yvon JY50. Pour cause de mauvaises propriétés conductrices des couches post-transitoires, les analyses de ces dernières ont été réalisées par la société Science et Surface, laquelle possède un analyseur adapté pour ce type de matériaux. Un spectroscope LECO GDS 750 A a été utilisé pour l'analyse de ces échantillons.

Le principe de la SDL et ses avantages sont exposés en annexe J.

## ➤ Couche d'oxyde pré-transitoire :

Cette technique permet d'acquérir le profil atomique de différents éléments dans la couche et dans le métal. L'échantillon analysé a été oxydé à 490°C sous une pression partielle de 67 hPa de vapeur d'eau et de 27 hPa d'hydrogène. L'épaisseur équivalente est de 3,3 µm.

Les profils de différents éléments (oxygène (O), fer (Fe), chrome (Cr), hydrogène (H), calcium (Ca)) dans la couche sont représentés sur la figure 3.51 en fonction du temps d'abrasion. La barre verticale symbolise approximativement l'interface métal/oxyde. Elle coïncide avec le point d'inflexion du profil de l'oxygène.

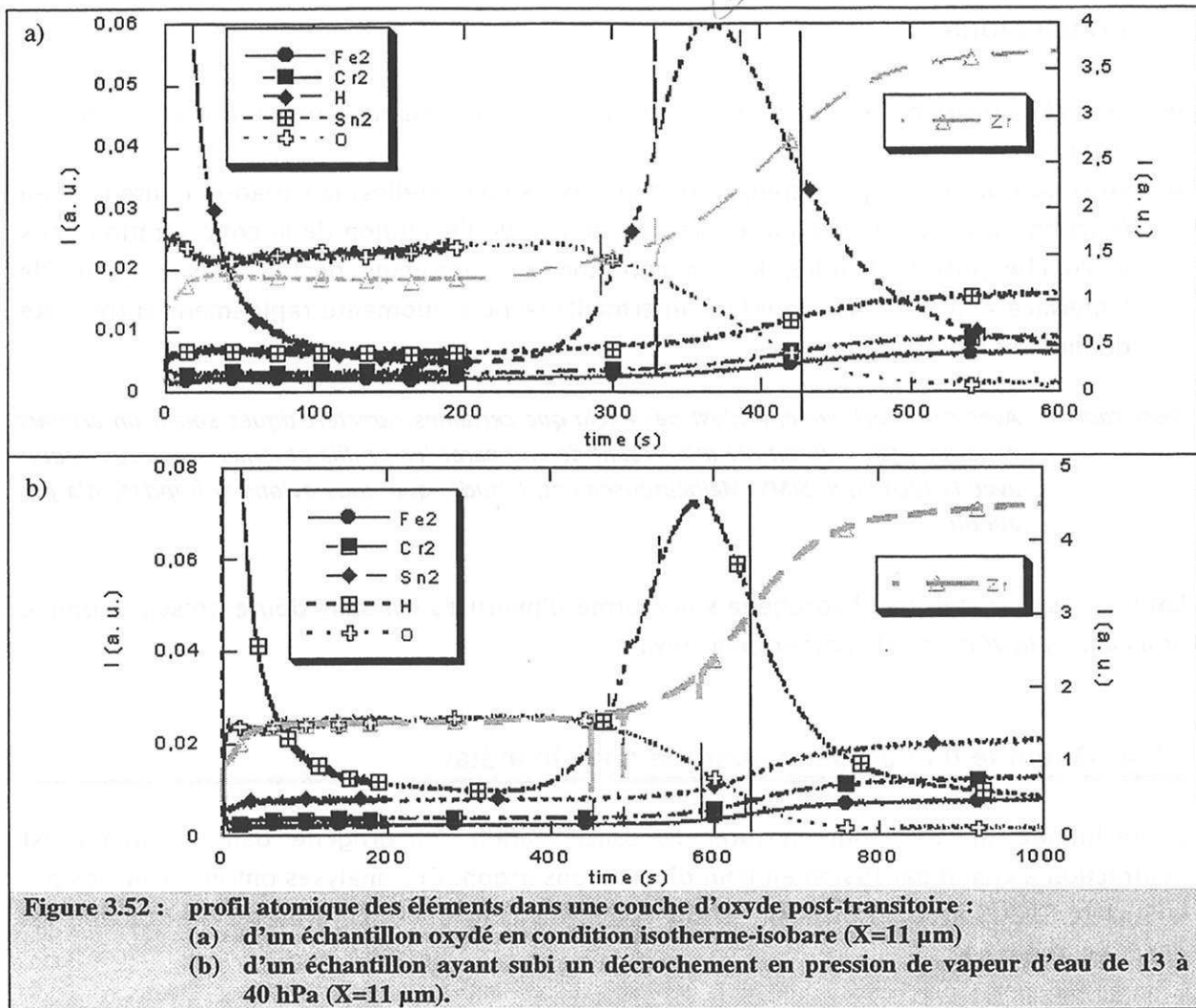


A l'interface externe de l'échantillon, les profils ne sont pas exploitables, étant donnée la pollution des échantillons après la remise à l'air consécutive à la fin de l'expérimentation d'oxydation. Ce n'est qu'au-delà d'un temps d'une trentaine de seconde d'abrasion, que le signal d'oxygène est stable. Après ce laps de temps, les profils sont stables dans la couche d'oxyde puis dans le métal. L'intensité du profil d'hydrogène est extrêmement faible et du même ordre de grandeur que celui du calcium (élément représentatif de la pollution en surface de l'échantillon). Il n'y a, par ailleurs, aucune discontinuité notable du profil de l'hydrogène au passage de l'interface métal/oxyde.

Finalement, ce spectre SDL montre que le gradient de concentration en hydrogène est faible dans les couches d'oxyde pré-transitoires.

#### • Couche d'oxyde post-transitoire :

Notre objectif initial était, premièrement, de comparer les profils d'hydrogène obtenus en pré- et en post-transition et, deuxièmement de mettre en évidence l'existence éventuelle d'une couche dense et d'une couche poreuse<sup>(Garz91, Bos00)</sup>. Enfin, compte tenu de la forte dépendance en pression partielle de vapeur d'eau de la vitesse de prise de masse, nous voulions savoir, si un décrochement s'accompagnait d'une accumulation importante d'hydrogène dans la couche. C'est pourquoi deux échantillons ont été étudiés ; l'un a été oxydé en conditions isotherme et isobare ( $T=530^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{H}_2\text{O}}=13 \text{ hPa}$  et  $P_{\text{H}_2}=10 \text{ hPa}$ ), l'autre a subi un décrochement de 13 à 40 hPa, juste avant l'arrêt de la manipulation. Les spectres SDL sont respectivement présentés sur les figures 3.52a et 3.52b. Les barres verticales symbolisent toujours l'interface métal/oxyde.



Quel que soit l'élément considéré, les profils atomiques des deux échantillons précédents sont sensiblement analogues. Qualitativement, le décrochement n'engendre pas de modification marquante de la distribution des éléments.

Les résultats obtenus durant les trente premières secondes d'abrasion ne sont pas utilisables. Au-delà, les différents éléments sont répartis uniformément dans la couche d'oxyde puis dans le métal, sauf l'hydrogène qui présente une intensité variable avec le temps d'abrasion. Qualitativement, l'intensité décroît en début d'abrasion pour atteindre un minimum puis augmente fortement au voisinage de l'interface métal/oxyde. Dans le métal, le profil de cet élément décroît à nouveau.

En considérant que le point d'inflexion du signal du zirconium détermine le lieu de l'interface métal/oxyde, le maximum du signal de l'hydrogène se situerait, majoritairement dans la couche d'oxyde. En revanche, si l'interface métal/oxyde est caractérisée par le point d'inflexion de l'oxygène, cette conclusion n'est pas évidente.

De plus, compte tenu de l'irrégularité de l'interface, ce maximum peut également refléter la présence d'hydrures dans le métal, qui peuvent précipiter en post-transition.

## ➤ Conclusions :

- ① En pré-transition, le profil d'hydrogène est pratiquement constant avec le temps d'abrasion.
- ② En supposant qu'en post-transition, dans les oxydes étudiés, la variation d'intensité en fonction du temps d'abrasion est représentative de l'évolution de la concentration dans la couche post-transitoire, la concentration en hydrogène décroît apparemment de l'interface externe à une interface intermédiaire puis augmente rapidement entre cette dernière et l'interface interne.

*Remarque : Avec cette technique, il n'est pas exclu que certaines caractéristiques soient un artefact expérimental. Il aurait été intéressant de comparer les profils obtenus avec ceux acquis avec la technique SIMS. Malheureusement, l'étude, que nous avons entreprise, n'a pas abouti.*

Enfin, dans le métal, de l'hydrogène sous forme d'hydrures est sans doute présent, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

### 3.3.4 Quantité d'hydrogène absorbé dans le métal

La technique utilisée pour mesurer la concentration d'hydrogène dans le métal est l'extraction à chaud par fusion en bain d'étain sous argon. Ces analyses ont été réalisées par la Société CEZUS avec un dispositif d'analyse STROHLEIN 2500. Le procédé d'extraction est décrit en annexe K.

Plusieurs échantillons en pré- et en post-transition ont été analysés pour les deux alliages étudiés. Les tableaux 3.17a et 3.17b rassemblent les résultats obtenus, respectivement pour Zy4 et ZrNbO. Soulignons que, dans le cas de l'oxydation de Zy4, trois échantillons ayant subi un décrochement en pression partielle ont également été analysés. Parmi ceux-ci, deux ont été soumis à une variation de pression d'hydrogène et un à un changement de pression de vapeur d'eau (tableau 3.17a).

La fraction d'hydrogène absorbée, notée F, a été évaluée à partir des concentrations mesurées. Ce rapport représente la quantité d'hydrogène absorbée par le métal rapportée à la quantité théorique d'hydrogène gazeux qui aurait dû se dégager d'après la prise de masse expérimentale. Finalement, il est défini par la relation suivante :

$$F(\%) = \frac{\left( \frac{m_0}{M_{Zr}} - \frac{\Delta m}{2M_0} \right) M_{Zr} \frac{(C_H - C_{Hini})}{10^6}}{2M_H \left[ \frac{\Delta m}{M_0} - \left( \frac{m_0}{M_{Zr}} - \frac{\Delta m}{2M_0} \right) M_{Zr} \frac{(C_H - C_{Hini})}{10^6} \right]}$$

où  $m_0$  est la masse initiale de l'échantillon (g),  $C_H$  et  $C_{Hini}$  les concentrations en hydrogène dans l'échantillon oxydé et à l'instant initial (ppm massique),  $\Delta m$  la prise de masse et  $M_O$ ,  $M_H$  et  $M_{Zr}$  la masse atomique de l'oxygène, de l'hydrogène et du zirconium (g/mol).

Condition d'oxydation	X ( $\mu\text{m}$ )	$C_H$ (ppm massique)	F (%)	$C_H$ (post)	$F_{\text{post}}$
Isobare	1,65	80	26	$C_{H\text{moy}}=64$	
Isobare	3	48	7		
Isobare	5,6	270	31	206	54
Décrochement en $P_{H_2}$ (10 à 2,5 hPa)	7,4	433	36	369	54
Décrochement en $P_{H_2}$ (10 à 40 hPa)	8,1	617	48	553	71
Isobare	11,5	757	44	693	57
Isobare	13,8	966	46	902	57
Isobare	15,3	969	41	905	50
Décrochement en $P_{H_2O}$ (13 à 73 hPa)	21,6	1500	45	1436	51
Isobare	29,2	2280	48	2216	53

**Tableau 3.17a : concentration d'hydrogène dans le métal et fraction d'hydrogène absorbée par le métal en fonction de l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde (Zy4).**

X ( $\mu\text{m}$ )	$C_H$	F (%)	$C_H$ (post)	$F_{\text{post}}$
1,25	30	10		
3,63	41	6	$C_{H\text{moy}}=33$	
6,3	28	2		
11,5	59	3	26	3
19,7	490	17	457	31
22,7	720	21	687	34
20,7	600	20	567	34

**Tableau 3.17b : concentration d'hydrogène dans le métal et fraction d'hydrogène absorbée par le métal en fonction de l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde (ZrNbO).**

Il n'est pas négligé, dans l'expression de F, la diminution de la masse du substrat liée à la formation de la couche d'oxyde ainsi que la masse de l'hydrogène dans le métal devant la prise de masse totale.

Les concentrations initiales d'hydrogène dans les alliages, Zy4 et ZrNbO, sont respectivement de 17 ppm et de 13 ppm et la barre d'erreur liée à la mesure de la concentration est de l'ordre de 10 % quel que soit l'échantillon analysé.

Les dernières colonnes des tableaux 3.17a et 3.17b présentent le rapport F en considérant seulement l'absorption de l'hydrogène en post-transition par l'échantillon. Ce rapport s'écrit dans ce cas :

$$F_{\text{post}} = \frac{\left( \frac{m_0}{M_{\text{Zr}}} - \frac{\Delta m - \Delta m_{\text{pré}}}{2M_0} \right) M_{\text{Zr}} \frac{(C_{\text{H}} - C_{\text{Hmoy}})}{10^6}}{2M_{\text{H}} \left[ \Delta m - \Delta m_{\text{pré}} - \left( \frac{m_0}{M_{\text{Zr}}} - \frac{\Delta m - \Delta m_{\text{pré}}}{2M_0} \right) M_{\text{Zr}} \frac{(C_{\text{H}} - C_{\text{Hmoy}})}{10^6} \right] M_0}$$

où  $C_{\text{Hmoy}}$  est la concentration moyenne des échantillons en pré-transition et  $\Delta m$  la prise de masse de l'échantillon avant le début de la transition cinétique.

Ce rapport permet d'évaluer quelle proportion d'hydrogène a été absorbée dans le métal pendant la post-transition.

➤ **Prise de masse et concentration d'hydrogène dans le métal :**

Intéressons-nous, tout d'abord, à l'évolution de la quantité d'hydrogène en fonction du temps et comparons ses variations avec celle de la prise de masse. Les figures 3.53a et 3.53b les représentent, respectivement pour Zy4 et ZrNbO, en pré- et en post-transition.

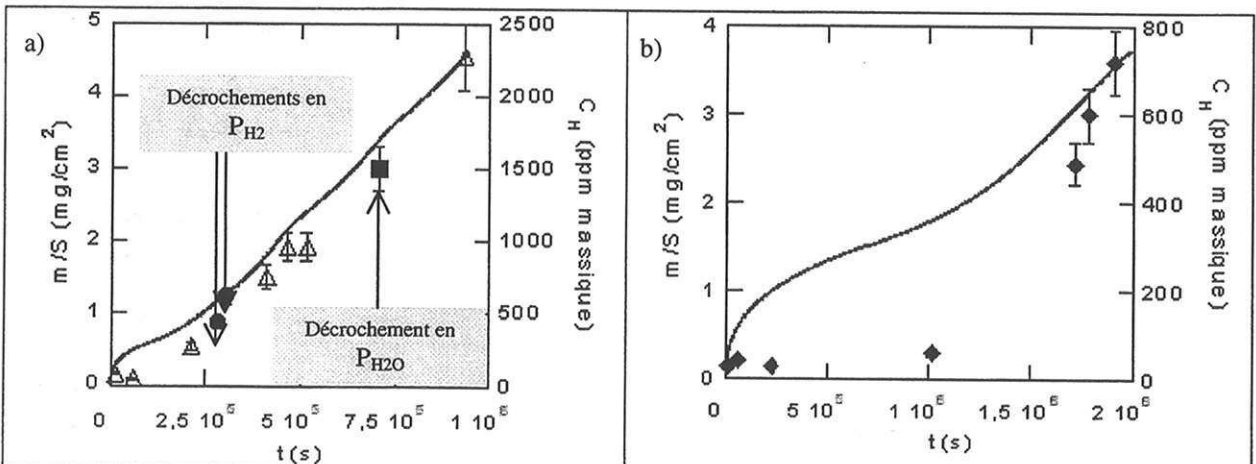


Figure 3.53 : concentration d'hydrogène dans le métal et prise de masse en fonction du temps d'oxydation (a) pour Zy4 (b) pour ZrNbO.

Alors que la quantité d'hydrogène, quel que soit l'alliage, semble relativement faible et constante en pré-transition, elle augmente fortement en post-transition et varie presque linéairement au cours de l'oxydation en post-transition de Zy4.

➤ **Solubilité limite de l'hydrogène dans l'alliage :**

Concernant le niveau de concentration en post-transition, il importe de déterminer sous quelle forme se trouve l'hydrogène dans le substrat, hydrogène dissout ou hydrides de zirconium.



C'est pourquoi, nous avons calculé, avec les relations issues de la bibliographie (cf. annexe A § 1.3.4), la limite de solubilité de l'hydrogène dans les alliages. Les résultats sont évalués, pour chaque type d'alliage, à 500 et à 530°C, dans le tableau 3.18.

Ref. biblio.	Zy4		Ref. biblio.	Zr2,5%Nb	
	500°C	530°C		500°C	530°C
Kea67	464	571	Sla67	358	436
Kam96	447	539	Col78	509	628
$C_{s\_moy}$	456	555		434	532

**Tableau 3.18 :** limite de solubilité de l'hydrogène à 500 et à 530°C dans les alliages Zy4 et Zr2,5NbO (ppm massique), d'après les références bibliographiques du Chapitre 1.

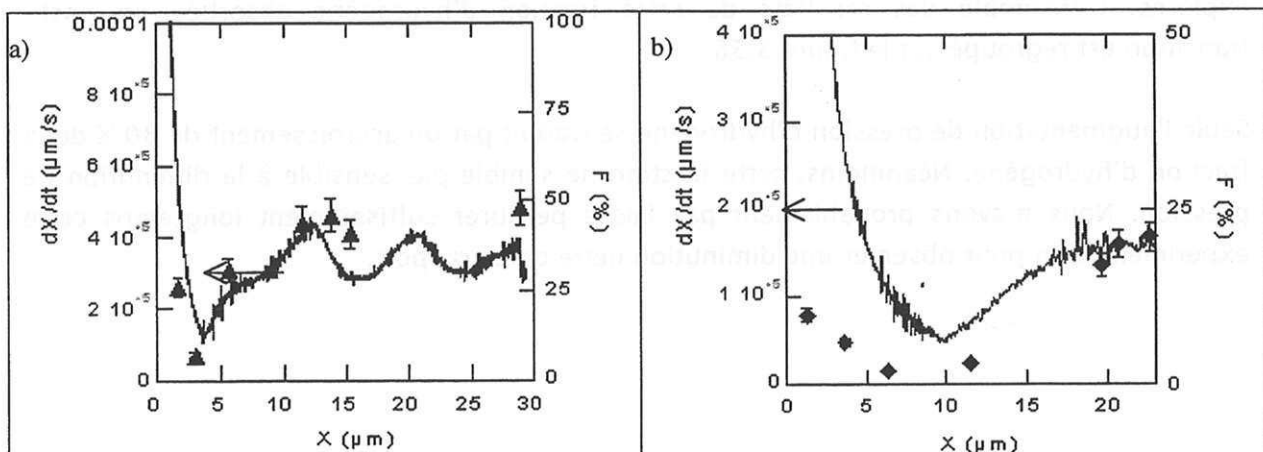
D'après les valeurs répertoriées dans le tableau précédent, la limite de solubilité à 530°C est de l'ordre de 500 ppm, quel que soit l'alliage. Compte tenu des concentrations mesurées en post-transition (tableaux 3.17a et 3.17b), l'hydrogène est, par conséquent, à l'état d'hydrures de zirconium et sous forme dissoute dans le zirconium  $\alpha$ .

Finalement, si on suppose une répartition de cet élément relativement homogène dans le substrat, l'hydrogène serait dissout en pré-transition. En revanche, la post-transition se distingue par la précipitation des hydrures dans le métal. Cette analyse est, a priori, valable pour les deux alliages étudiés.

#### ➤ Evolution de la fraction d'hydrogène absorbée au cours de l'oxydation :

L'évolution de la fraction d'hydrogène et de la vitesse de croissance en fonction du temps d'oxydation est représentée respectivement, pour Zy4 et ZrNbO, sur les figures 3.54a et 3.54b.

Indépendamment de l'alliage considéré, les variations de la fraction d'hydrogène (appelée également en anglais « H-pick-up ratio ») au cours du temps suivent approximativement celles de la vitesse. Quantitativement, celle calculée pour Zy4 est de l'ordre en post-transition de 50 %, alors qu'elle n'excède pas les 25 % pour ZrNbO.



**Figure 3.54 :** fraction d'hydrogène et vitesse de croissance en fonction de l'épaisseur équivalente (a) pour Zy4 (b) pour ZrNbO.

### ➤ Evolution de la fraction d'hydrogène absorbée en post-transition :

Les figures 3.55a et 3.55b présentent les variations de la fraction d'hydrogène absorbée en post-transition en fonction du temps d'oxydation, respectivement pour Zy4 et ZrNbO.

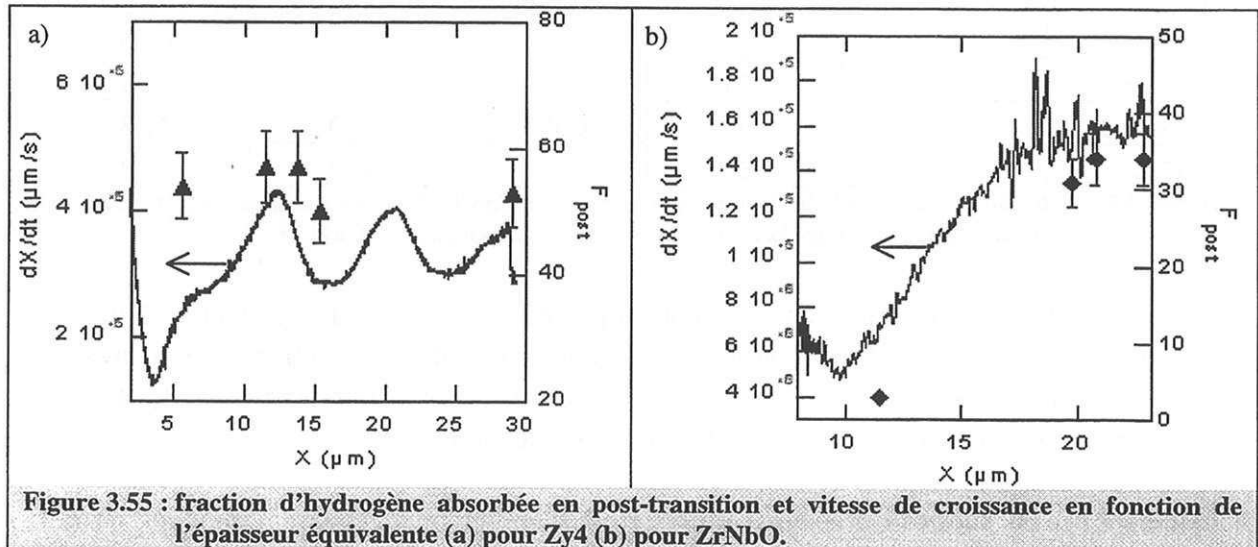


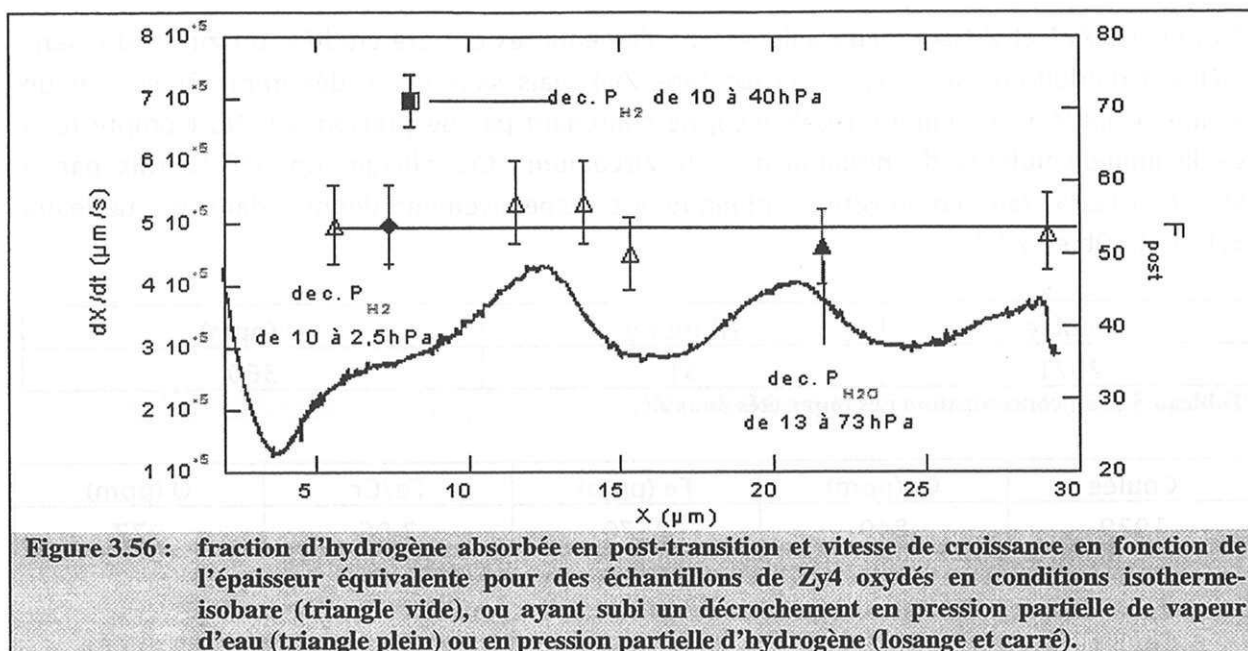
Figure 3.55 : fraction d'hydrogène absorbée en post-transition et vitesse de croissance en fonction de l'épaisseur équivalente (a) pour Zy4 (b) pour ZrNbO.

Quantitativement, la fraction d'hydrogène vaut, en moyenne, 54 % pour Zy4 et est de l'ordre de 33 % dans le cas de ZrNbO. La couche d'oxyde formée sur cet alliage est moins perméable à l'hydrogène que celle formée sur Zy4. Enfin, le rapport au minimum de vitesse (50 %) est légèrement inférieur aux valeurs déterminées au maximum de vitesse (57 %). Par conséquent, la diminution de la vitesse semble s'accompagner d'une chute de la fraction d'hydrogène.

### ➤ Impact d'un décrochement en pression partielle sur la fraction d'hydrogène (« H-pick-up ratio ») en post-transition :

Ces mesures n'ont été réalisées que sur des échantillons de Zy4. Trois décrochements ont été étudiés, deux en pression partielle d'hydrogène et un en pression partielle de vapeur d'eau. Concernant les premiers cités, les deux sens de variation de pression ont été explorés. L'ensemble des résultats de cette fraction d'hydrogène absorbée en post-transition est regroupé sur la figure 3.56.

Seule l'augmentation de pression d'hydrogène se traduit par un accroissement de 30 % de la fraction d'hydrogène. Néanmoins, cette fraction ne semble pas sensible à la diminution de pression. Nous n'avons probablement pas laissé perdurer suffisamment longtemps cette expérimentation pour observer une diminution nette de ce rapport.



### ➤ Conclusions :

- ① En pré-transition, la quantité d'hydrogène absorbé par l'alliage Zy4 ou ZrNbO est faible et indépendante du temps d'oxydation. La couche est donc relativement imperméable à toute espèce hydrogénée.
- ② Compte tenu des concentrations mesurées dans les alliages Zy4 ou ZrNbO, l'hydrogène précipite sous forme d'hydrides de zirconium en post-transition. La matrice se transforme, par conséquent, après la transition, en un mélange de l'alliage considéré initialement et d'hydrides de zirconium.
- ③ Quantitativement, environ la moitié de l'hydrogène de la vapeur d'eau qui a réagi en post-transition, est absorbée par l'alliage Zy4. Cette proportion est de l'ordre d'un tiers pour ZrNbO, si on suppose que cet hydrogène vient de la vapeur d'eau.
- ④ Contrairement à la vapeur d'eau, une augmentation de pression partielle d'hydrogène semble s'accompagner d'un accroissement de l'absorption de cet élément par le substrat.

## 3.4 Comparaison du comportement à l'oxydation de différents alliages

Ce paragraphe va se diviser en deux parties, l'une consacrée à l'étude cinétique comparative de différents alliages à base de zirconium et l'autre à l'effet d'un dépôt de platine sur la vitesse d'oxydation de ces alliages.

### 3.4.1 Comparaison des cinétiques d'oxydation d'alliages de zirconium

Notre objectif, lors de cette étude, était d'apprécier l'effet des éléments d'alliage et plus particulièrement, celui des précipités sur la vitesse d'oxydation.

En plus de Zy4 et ZrNbO, deux alliages supplémentaires ont été étudiés, du zirconium sans élément d'addition, noté Zr, un alliage type Zy4 mais sans étain, dénommé ZrFeCr, et un alliage à 0,4 % en niobium (Zr0,4%NbO), ne contenant pas de précipités  $\beta$ -Nb (compte tenu de la limite de solubilité du niobium dans le zirconium). Ces alliages ont été fournis par la société CEZUS, leur composition chimique est respectivement donnée dans les tableaux 3.19a, 3.19b et 3.19c.

Coulée	Hf (ppm)	O (ppm)
7071	51	360

Tableau 3.19a : concentration des impuretés dans Zr.

Coulée	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Fe/Cr	O (ppm)
1929	840	2570	3,06	977

Tableau 3.19b : concentration des éléments d'addition dans l'alliage ZrFeCr.

Coulée	Nb (%)	Fe (ppm)	Cr (ppm)	O (ppm)
99045	0,41	175	25	840

Tableau 3.19b : concentration des éléments d'addition dans l'alliage Zr0,4%NbO.

Concernant le zirconium, d'autres éléments ont été dosés. Leur concentration n'excède pas 50 ppm.

Ces alliages ont été oxydés sous vapeur d'eau et sous oxygène en condition isotherme et isobare. Quelle que soit l'atmosphère oxydante, la température est de 520°C.

#### • Oxydation sous oxygène :

La pression partielle d'oxygène est fixée à 200 hPa. Sur la figure 3.57, sont représentées les courbes de croissance de la couche en fonction du temps, pour les différents alliages étudiés.

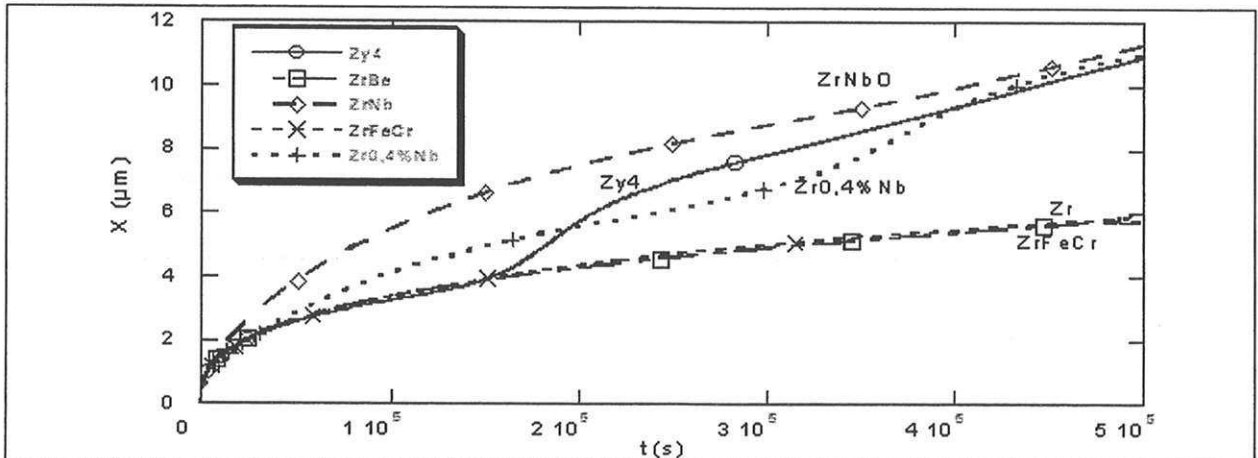


Figure 3.57 : épaisseur des couches déduite de la prise de masse en fonction du temps pour différents alliages de zirconium.

### ➤ Pré-transition :

Les éléments d'addition de  $Zy_4$ , que ce soit l'étain, le fer ou le chrome, n'ont aucun effet sur la cinétique pré-transitoire puisque les courbes cinétiques de Zr, ZrFeCr et  $Zy_4$  sont confondues. En revanche, la présence de niobium en solution solide dans le zirconium joue un rôle accélérateur sur la vitesse d'oxydation. De même, les précipités  $\beta$ -Nb et/ou les précipités intermétalliques diminuent la résistance à la corrosion en pré-transition.

### ➤ Transition :

Aucune transition cinétique n'est observée sur le zirconium et sur l'alliage ZrFeCr. L'étain favorise donc la transition cinétique, tout comme le niobium. D'autre part, plus le pourcentage de niobium dans l'alliage est élevé plus la transition cinétique se produit tard. On en déduit finalement que vraisemblablement le niobium en solution solide favorise le changement de régime cinétique alors que les précipités  $\beta$ -Nb retardent la transition cinétique.

### ➤ Post-transition :

Aucune tendance n'a pu être dégagée de cette étude concernant l'influence de ces différents éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation.

### ➤ Oxydation sous vapeur d'eau/hydrogène :

Les pressions partielles de vapeur d'eau et d'hydrogène sont respectivement de 67 hPa et de 27 hPa. La figure 3.58 illustre les courbes cinétiques obtenues avec cette atmosphère.

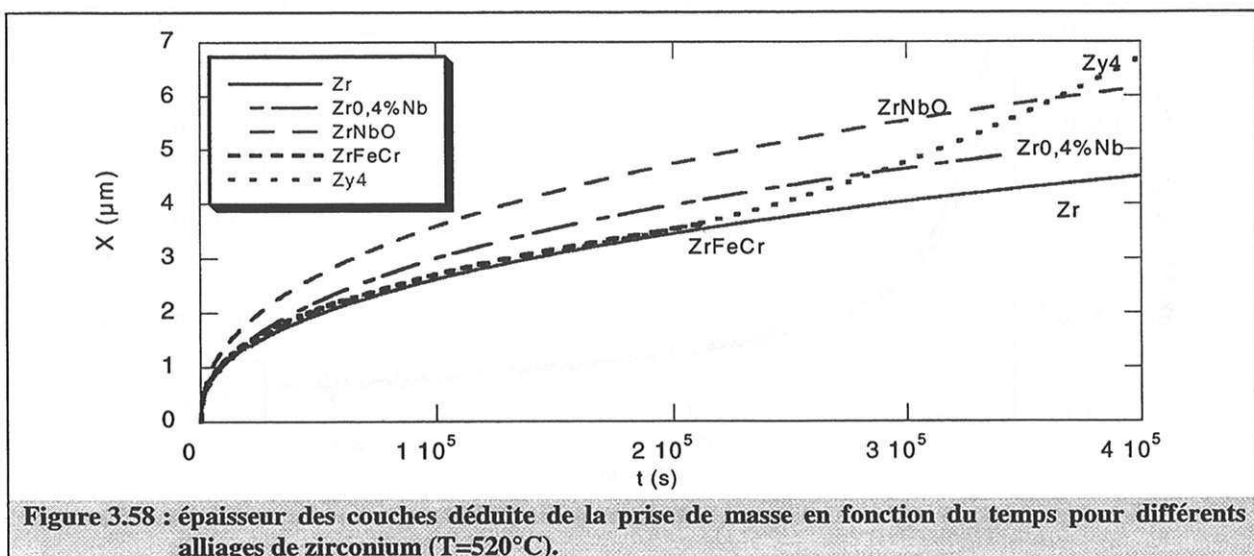


Figure 3.58 : épaisseur des couches déduite de la prise de masse en fonction du temps pour différents alliages de zirconium (T=520°C).

### ➤ Pré-transition :

Comme pour l'oxydation sous oxygène, l'étain, le fer ou le chrome ne jouent aucun rôle sur la cinétique pré-transitoire. Seul le niobium accélère la croissance de l'oxyde et ce d'autant

plus que sa concentration dans l'alliage est forte. La présence des précipités  $\beta$ -Nb et/ou des précipités intermétalliques diminuent nettement la résistance à la corrosion en pré-transition.

Les courbes de la figure 3.58 ne nous permettent pas de conclure quant à l'effet des différents éléments d'addition sur la transition cinétique ou sur la post-transition.

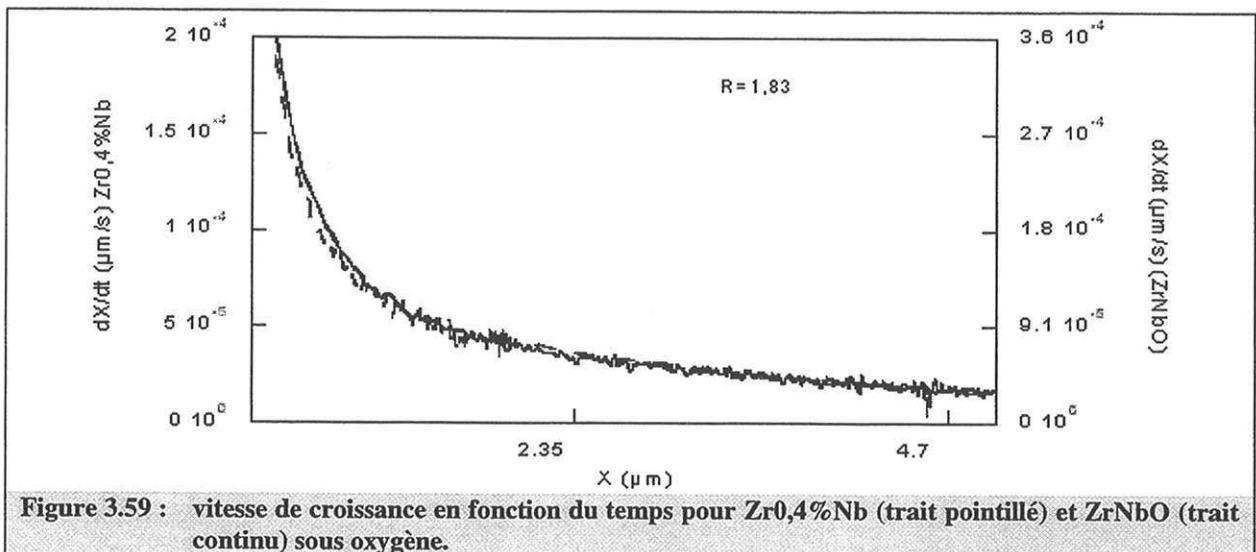
*Remarque : Les précipités de Zr<sub>4</sub> et ses éléments d'addition n'ont pas d'influence sur la vitesse en pré-transition, quelle que soit l'atmosphère. Seule la quantité de niobium dans l'alliage joue un rôle au niveau cinétique. Framatome souhaitait initialement, au travers d'une étude cinétique approfondie à basse pression de vapeur d'eau avoir des informations sur les processus de corrosion à haute pression. Or, comme le montre notre étude et des travaux récents<sup>(Barot)</sup>, l'extrapolation des résultats obtenus sous faible pression à un système réactionnel à haute pression n'est pas envisageable.*

Nous allons maintenant essayer de quantifier l'influence du niobium sur la cinétique pré-transitoire.

### 3.4.2 Influence du niobium sur la vitesse d'oxydation

Notre objectif est de mettre en évidence, quelle que soit l'atmosphère, une relation simple entre la vitesse et la concentration en niobium dans l'alliage.

Pour cela, les vitesses de croissance de chaque alliage obtenues sous oxygène ont été représentées sur la figure 3.59, à l'aide de deux échelles différentes.

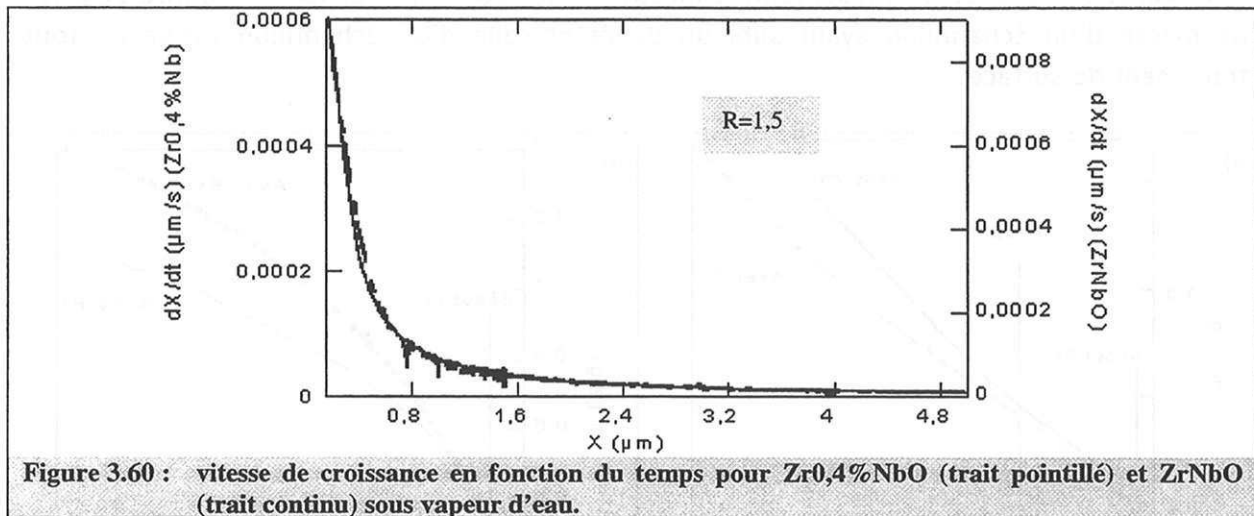


La figure 3.59 met clairement en évidence qu'au-delà d'une épaisseur de 0,5 $\mu$ m, les vitesses de chaque alliage sont proportionnelles entre elles. Et le rapport de proportionnalité entre ces deux grandeurs est de 1,83. Il ne correspond, cependant, pas à celui des concentrations massiques dans les alliages, qui est égal à 2,5.



Nous proposerons, dans le chapitre 4, des interprétations de ce résultat.

Pour la corrosion sous vapeur d'eau, l'exploitation est analogue au cas précédent (figure 3.60).



Les conclusions sont semblables à celles formulées sous oxygène. Seul le rapport de proportionnalité est différent. Sa valeur est, en effet, de 1,5, toujours nettement inférieure au rapport des concentrations.

#### Conclusion :

Quelle que soit l'atmosphère oxydante, seul le niobium semble avoir un effet en pré-transition. La vitesse, quel que soit l'avancement, dépend, de plus, de sa concentration dans l'alliage.

Concernant la transition cinétique sous oxygène, l'étain ainsi que le niobium ont un rôle de premier plan sur le changement de régime cinétique. Qualitativement, la transition cinétique a lieu d'autant plus tôt que la concentration en niobium est faible.

Pour l'oxydation sous vapeur d'eau, aucune conclusion sur la transition n'a pu être tirée des résultats obtenus.

Dans la continuité des travaux de J.J. Vermoyal<sup>(Ver00)</sup>, nous avons étudié l'influence d'un dépôt de platine sur la vitesse d'oxydation sous vapeur d'eau.

### 3.4.3 Influence d'un dépôt de Platine sur la vitesse d'oxydation sous vapeur d'eau

Comme nous l'avons souligné dans la revue bibliographique, J.J. Vermoyal a montré qu'un dépôt de platine modifiait la vitesse d'oxydation sous oxygène de ZrNbO mais pas celle de  $Zr_4$ .

Les échantillons ont été préoxydés jusqu'à  $1\mu\text{m}$  à  $490^\circ\text{C}$ , puis le platine a été déposé par évaporation sous vide. L'oxydation des échantillons a été ensuite poursuivie à  $490^\circ\text{C}$  sous des pressions partielles de 67 hPa de vapeur d'eau et de 27 hPa d'hydrogène.

Les figures 3.61a et 3.61b présentent, respectivement pour Zy4 et ZrNbO, la courbe de prise de masse d'un échantillon ayant subi un dépôt et celle d'un échantillon vierge de tout traitement de surface.

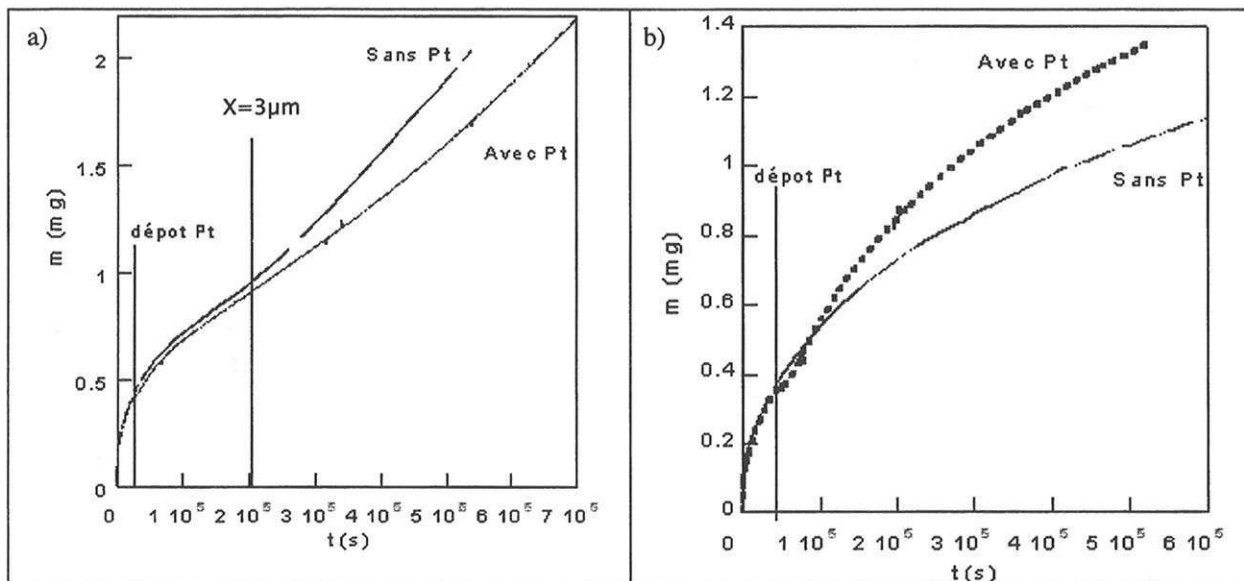


Figure 3.61 : prise de masse en fonction du temps pour un échantillon avec platine (trait continu) et un échantillon sans platine (trait pointillé) (a) pour Zy4 (b) pour ZrNbO.

Il ressort qu'en pré-transition, seule la vitesse d'oxydation de l'alliage ZrNbO est sensible à un dépôt de platine en surface. Comme sous oxygène, le dépôt a un effet accélérateur sur la cinétique de ZrNbO. En post-transition, le platine retarde la transition de Zy4 et/ou diminue la vitesse en post-transition.

Enfin, l'effet du platine sur la vitesse d'oxydation du zirconium a été étudié, comme le montre la figure 3.62.

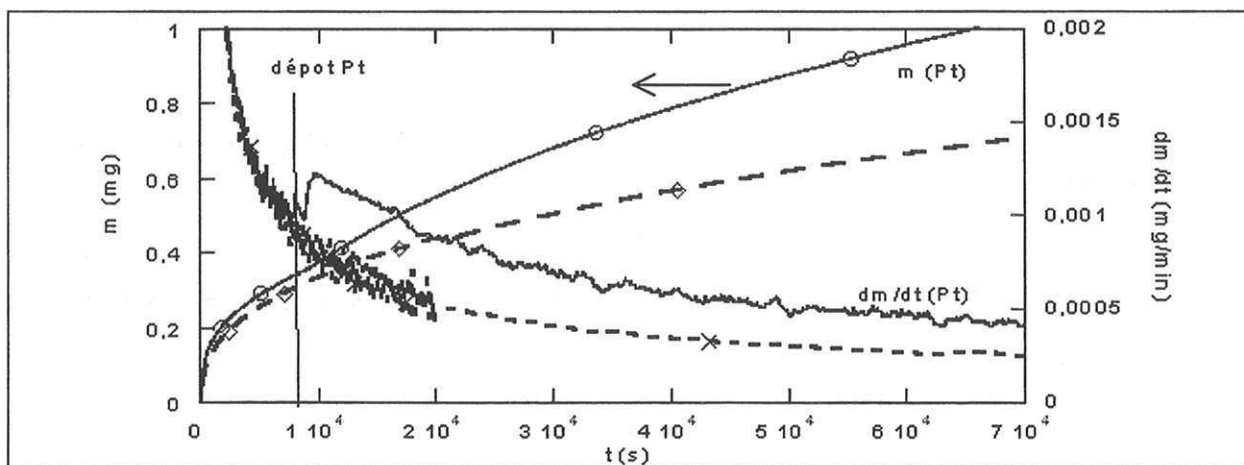


Figure 3.62 : prise de masse et vitesse de prise de masse en fonction du temps pour un échantillon avec platine (trait continu) et un échantillon de Zr sans platine (trait pointillé).

Il est clair que le dépôt de platine accélère la vitesse de prise de masse.

#### ➤ Conclusion :

Qualitativement, les effets d'un dépôt de platine sur la vitesse d'oxydation sous vapeur d'eau sont semblables à ceux observés sous oxygène pour les deux alliages et le zirconium.

### 3.5 Synthèse des résultats

---

#### ➤ Pré-transition :

La pseudo-stationnarité et le test du  $\Phi E$  étant vérifiés, l'hypothèse d'une étape limitante en pré-transition est justifiée indépendamment de l'alliage et de l'atmosphère oxydante.

- Au niveau des différences de comportement à l'oxydation, la réactivité de croissance de ZrNbO, quelle que soit l'atmosphère, est sensible à une variation de pression de l'agent oxydant, contrairement à celle de Zy4.
- Le test du cas limite n'est pas vérifié pour ZrNbO sous vapeur d'eau alors qu'il l'est dans le cas de Zy4. En revanche, sous oxygène, quel que soit l'alliage, le test du cas limite est vérifié, la vitesse s'exprime donc sous la forme :  $V = B_0 \phi(T, P_{O_2}, \dots) E(X)$ .
- La vitesse d'oxydation de l'alliage ZrNbO est sensible à un dépôt de platine, quelle que soit l'atmosphère. La vitesse d'oxydation de Zy4 reste quant à elle inchangée en présence de platine.
- Concernant le rôle des éléments d'alliage en pré-transition, seul le niobium accélère la vitesse d'oxydation. Quelle que soit l'atmosphère, la présence d'étain, de fer et de chrome n'engendre pas de changement notable de vitesse d'oxydation.
- Le profil de l'hydrogène dans les couches formées sur Zy4 est relativement plat et l'intensité du signal est faible. Quant à la fraction d'hydrogène passant dans l'alliage, Zy4 ou ZrNbO, elle est faible et constante en pré-transition.
- Sur le plan morphologique, les couches formées sur ces alliages présentent des fissures parallèles à l'interface métal/oxyde. Pour ZrNbO, en particulier, les zones à l'aplomb de ces fissures ont un retard à l'oxydation conséquent. Cette caractéristique est dans une moindre mesure observable sur les couches de Zy4. Les fissures observées sur cet alliage ont tendance à coalescer avant la transition, pour conduire à une décohésion notable de la couche au voisinage de l'interface métal/oxyde, persistant au cours de l'oxydation.

## • Transition cinétique et post-transition :

Quel que soit l'alliage considéré, la transition cinétique se traduit par un changement de régime cinétique. Ce changement se produit, dans le cas de l'oxydation sous vapeur d'eau, avant le minimum de vitesse.

La morphologie des couches est nettement affectée par la transition : des fissures perpendiculaires à la surface apparaissent, elles constituent des voies d'accès du milieu oxydant près de l'interface métal/oxyde

Concernant l'influence des éléments d'alliage, l'étain et le niobium jouent un rôle important sur le déclenchement de la transition cinétique. De plus, plus la concentration en niobium est forte, plus la transition est retardée.

A l'exception éventuelle de l'oxydation de ZrNbO sous vapeur d'eau, l'hypothèse de l'étape limitante n'est pas justifiée pour les autres systèmes étudiés car la pseudo-stationnarité et le test de  $\Phi E$  ne sont pas vérifiés.

Indépendamment de l'alliage et de l'atmosphère, la vitesse varie nettement avec la pression partielle de l'agent oxydant.

La pression d'hydrogène a peu d'effet sur la vitesse de prise de masse de Zy4.

Concernant les couches d'oxyde, elles sont fissurées perpendiculairement et parallèlement aux interfaces. Dans le cas de ZrNbO, la morphologie des couches est différente suivant l'atmosphère. En effet, sous vapeur d'eau, de larges fissures perpendiculaires sont connectées à un réseau de fissures, de taille micronique, parallèles à l'interface. Enfin, les zones qui ne sont pas à l'aplomb de ce réseau de fissures, présentent un net retard à l'oxydation. En revanche, les fissures observées sous oxygène sont beaucoup plus fines, de l'ordre du dixième de micromètre. La couche semble cependant également perméable au milieu oxydant.

Au niveau de l'analyse chimique des couches de Zy4, le profil de l'hydrogène semble mettre en évidence une couche externe et une couche interne près de l'interface métal/oxyde. L'intensité du signal de l'hydrogène décroît dans la partie externe de l'oxyde mais augmente près de l'interface métal/oxyde.

Des hydrures précipitent, en post-transition, ce qui modifie notablement les phases en présence dans la matrice. La fraction d'hydrogène absorbée est alors quasi-constante et de l'ordre de 50 % pour Zy4 et de 33 % pour ZrNbO. Il faudra tenir compte de ce phénomène dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE 4

### Analyse et interprétation

Les objectifs scientifiques de cette thèse sont de comprendre les phénomènes physico-chimiques prépondérants entrant en jeu lors des différents régimes cinétiques, de modéliser les systèmes réactionnels étudiés et de quantifier les grandeurs caractéristiques dans la mesure où celles-ci sont accessibles à l'expérimentation. Soulignons, enfin, que la première priorité de ces travaux est la détermination de la ou des étape(s) limitant la vitesse d'oxydation, quels que soient l'alliage et l'atmosphère.

Si l'hypothèse de l'étape limitante est validée, cette modélisation s'articulera autour de deux axes, l'un géométrique, l'autre physico-chimique. Il s'agira, en construisant des modèles géométriques, de décrire l'évolution au cours du temps de la zone réactionnelle, où a lieu l'étape limitante et de représenter, dans un deuxième temps, via la considération d'un mécanisme réactionnel, la dépendance de la réactivité de croissance avec les variables intensives, en particulier les pressions partielles. Enfin, nous exposerons clairement les différences de comportement à l'oxydation existant entre les deux alliages, tant du point de vue phénoménologique que géométrique.

Pour appréhender justement les régimes cinétiques, il importe de présenter préalablement les domaines de stabilité des différentes phases et d'évaluer, à l'aide des données thermodynamiques de la littérature, les constantes d'équilibre des réactions sous oxygène et sous vapeur d'eau.

#### 4.1 Données et calculs thermodynamiques

Les deux transformations chimiques sont respectivement, sous oxygène (E 2.1) et sous vapeur d'eau (E 2.2), décrites par les réactions suivantes :



Sous oxygène, trois températures ont été étudiées, 490°C, 520°C et 550°C alors que les expérimentations sous vapeur d'eau ont été réalisées à 500, 530 et 550°C.

Les données proposées dans la littérature sont relatives au métal pur. Les tableaux 4.1a et 4.1b présentent, respectivement sous oxygène et sous vapeur d'eau, les enthalpies libres et les constantes d'équilibre.

Quantitativement, les valeurs des constantes d'équilibre sont de l'ordre de  $10^{60}$  sous oxygène et de  $10^{35}$  sous vapeur d'eau. En tout état de cause, les réactions chimiques, sur un large domaine de pression, sont toujours possibles thermodynamiquement.

Lors de l'oxydation des métaux, il est souvent considéré que, dans le cas d'un oxyde semi-conducteur de type n à développement interne, la concentration en lacunes à l'interface externe est négligeable devant celle à l'interface métal/oxyde. Cette hypothèse est effectivement justifiée si la constante d'équilibre est très grande devant 1.

**Compte tenu des valeurs des constantes d'équilibre calculées quelle que soit l'atmosphère, la concentration en lacunes à l'interface oxygène/oxyde sera négligée par rapport à celle à l'interface interne.**

Pour les mêmes raisons, les termes d'écart à l'équilibre de type  $1/(K_{O_2} P_{O_2})^n$  et

$\left( \frac{P_{H_2}}{\sqrt{K_{H_2O}} P_{H_2O}} \right)^n$  (n fraction rationnelle) rencontrés dans les expressions de vitesse et de réactivité de croissance, décrites dans les tableaux 2.1 et 2.2 du chapitre 2 § 2.3.4.1., sont très petits devant 1 et donc négligeables.

grandeurs	490°C	520°C	550°C
$D_r G^\circ$ (kJ/mol)	-954,4	-947,1	-943,4
$K = \exp(-D_r G^\circ / RT)$	$2 \cdot 10^{65}$	$2 \cdot 10^{62}$	$8 \cdot 10^{59}$

Tableau 4.1a : valeurs des enthalpies libres et des constantes d'équilibre de formation des oxydes de zirconium sous oxygène.

Grandeurs	500°C	530°C	550°C
$D_r G^\circ$ (kJ/mol)	-542,5	-540,2	-538,7
$K = \exp(-D_r G^\circ / RT)$	$5 \cdot 10^{36}$	$1 \cdot 10^{35}$	$1 \cdot 10^{34}$

Tableau 4.1b : valeurs des enthalpies libres et des constantes d'équilibre de formation des oxydes de zirconium sous vapeur d'eau.

Le paragraphe suivant est consacré à l'interprétation des résultats obtenus en pré-transition.

## 4.2 Régime cinétique en pré-transition

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons, dans un premier temps, à l'oxydation de l'alliage Zy4.



## 4.2.1 Zircaloy-4

### 4.2.1.1 Oxydation sous oxygène

Rappelons, tout d'abord, les résultats expérimentaux et ce qu'ils induisent en terme de régime cinétiquement limitant.

- ☛ Pour ce système réactionnel, la pseudo-stationnarité, les tests du  $\Phi E$ , du cas limite et d'affinité en température sont vérifiés (cf. Ch3 §3.2.2.).

L'hypothèse de l'étape limitante est donc justifiée et la vitesse s'écrit comme suit (4.1) :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e n_0}{2S_0} \Phi(P_i, T) E(X) \quad (4.1)$$

où  $n_0$  est le nombre initiale de mole de zirconium et  $S_0$  la surface de la plaquette.

- ☛ La réactivité surfacique de croissance ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène. Or, seules les réactivités des étapes de diffusion et de réaction d'interface interne sont indépendantes de cette variable intensive (cf. tableau 2.1 du chapitre 2 § 2.3.4.1). Ce résultat permet donc de restreindre le nombre d'étapes susceptibles d'être limitantes.
- ☛ La vitesse, à contraintes intensives fixées, décroît avec la croissance de la couche d'oxyde. Si la vitesse était contrôlée par la réaction d'interface interne, elle serait constante au cours du temps.

⇒ L'étape limitante est donc la diffusion des lacunes dans la couche d'oxyde.

Cette analyse corrobore ce qui est depuis longtemps admis.

#### ☛ Représentation des courbes cinétiques :

La courbe cinétique présentée sur la figure 4.1 a été obtenue en conditions isotherme ( $T=520^\circ\text{C}$ ) et isobare ( $P_{\text{O}_2}=200 \text{ hPa}$ ).

Sur cette figure, sont représentés les ajustements sur la courbe expérimentale, des fonctions dérivées des lois cubique et puissance, de la loi de vitesse de diffusion normale (parabolique) et de celle issue du modèle de diffusion gênée ( $\frac{dX}{dt} = V_e D \Delta C \frac{\exp(-bX)}{X} = K_{d_{\text{O}_2}} \frac{\exp(-bX)}{X}$ ) ( $K_{d_{\text{O}_2}}$  et  $b$  sont les paramètres d'ajustement) (cf. tableau 2.4 du chapitre 2 § 2.4).

Dans le tableau 2.4 du chapitre 2 § 2.4, d'autres lois de vitesse ont été présentées mais aucune, exceptée celle issue du modèle de diffusion gênée, n'est cohérente avec l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus (pseudo-stationnarité, test du  $\Phi E$  ...).

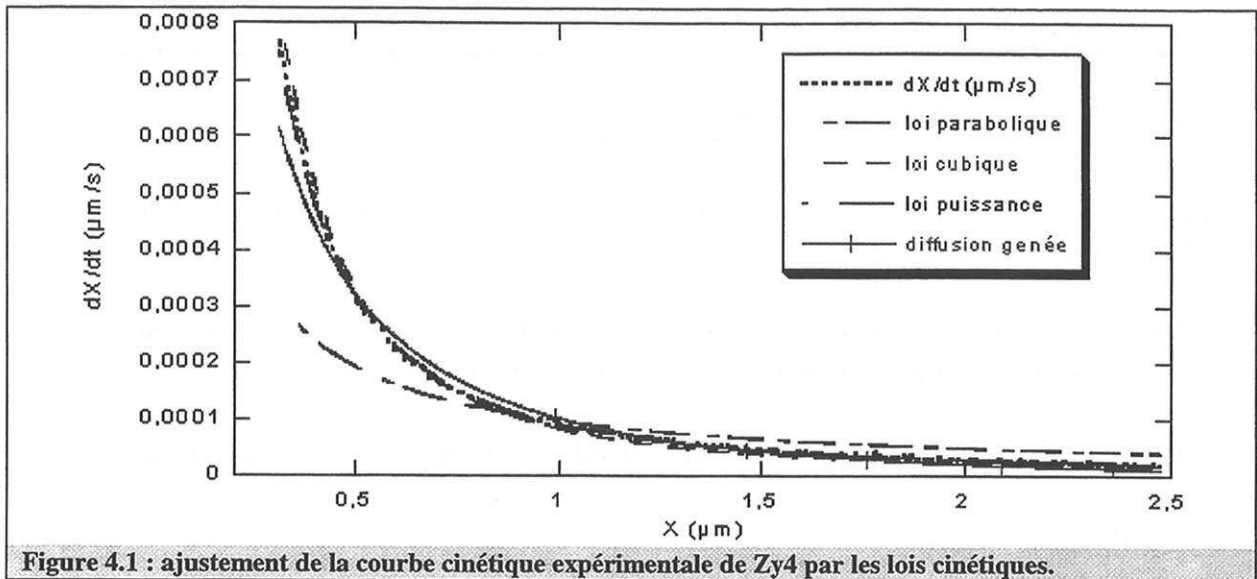


Figure 4.1 : ajustement de la courbe cinétique expérimentale de Zy4 par les lois cinétiques.

Le modèle de diffusion normale ne permet pas de décrire la courbe expérimentale. En revanche, l'adéquation entre la courbe expérimentale et la loi de vitesse issue du modèle de diffusion gênée est satisfaisante.

Soulignons que l'expression de la réactivité de croissance découlant du modèle de diffusion gênée est identique à celle obtenue avec le modèle de diffusion normale. La fonction d'espace est, quant à elle, diminuée d'un facteur  $\exp(-bX)$ .

L'ajustement avec cette loi de vitesse est certes satisfaisant mais imparfait. En raison de cette imperfection, les valeurs des paramètres d'ajustement vont dépendre de l'épaisseur finale de la couche d'oxyde de l'expérience considérée.

#### ☛ Amélioration de la modélisation géométrique :

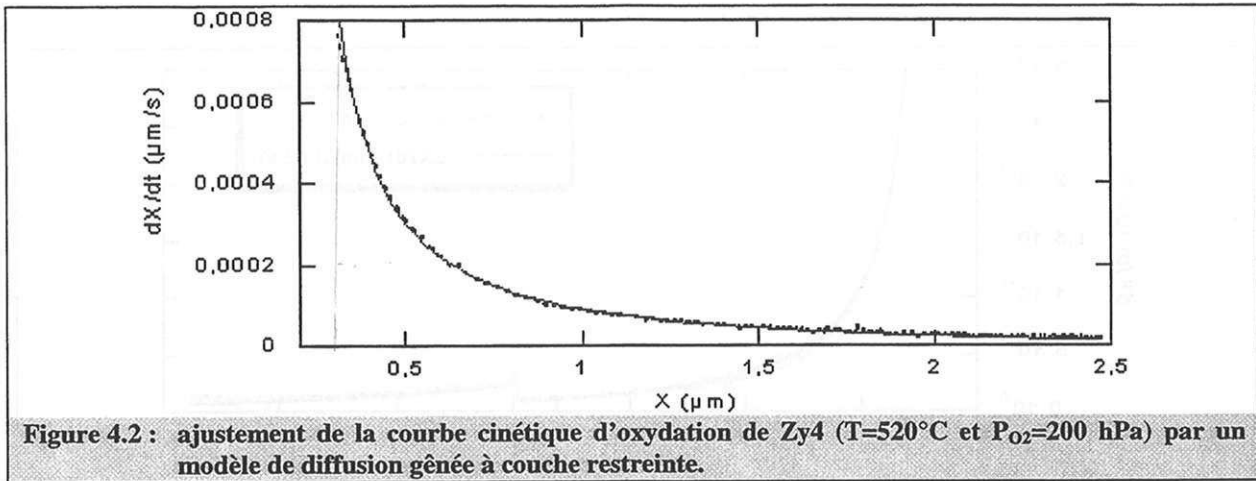
D'après les travaux d'Anada et coll.<sup>(Ana96)</sup>, l'interface métal/oxyde en pré-transition serait subdivisée en deux sous-couches. La première, côté métal, serait composée de sous-oxydes et de zircon monoclinique et son épaisseur serait de l'ordre de 200 nm. La seconde, constituée essentiellement de zircon quadratique, n'excéderait pas les 80 nm. Par conséquent, en supposant que cette couche de sous-oxydes se forme dès les premiers instants et qu'elle n'intervient pas dans le contrôle de la vitesse, l'épaisseur de diffusion à prendre en compte est donc l'épaisseur déduite de la prise de masse moins celle de cette zone réactionnelle.

La fonction d'espace s'exprime, compte tenu de la présence de cette couche de sous-oxydes, sous la forme (4.2) :

$$E = \frac{2S_0 X_0 \exp(-b(X - X_a))}{n_0 (X - X_a)} \quad (4.2)$$

où  $X_a$  est l'épaisseur de cette couche de sous-oxydes.

Comme l'illustre la figure 4.2, les ajustements obtenus avec ce modèle à trois paramètres,  $K_{d,O_2}$ ,  $b$  et  $X_a$ , sont quasiment parfaits.



La valeur du paramètre d'ajustement  $X_a$  est comprise entre 170 et 180 nm, ordre de grandeur très voisin de l'épaisseur de la sous-couche caractérisée par Anada et coll. Toutes les courbes des expérimentations réalisées sous oxygène ont été exploitées et ajustées avec cette loi. Le tableau 4.2 présente les valeurs des paramètres obtenus lors des ajustements d'isothermes à 520°C ou à 490°C.

	$K_{d,O_2}$ ( $\mu\text{m}^2/\text{s}$ )	$X_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$b$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
Zy4_240 (T=520°C)	$1,14 \cdot 10^{-4}$	0,182	0,5
Zy4_246 (T=520°C)	$1,13 \cdot 10^{-4}$	0,158	0,53
Zy4_248 (T=520°C)	$1,11 \cdot 10^{-4}$	0,182	0,56
Zy4_253 (T=490°C)	$0,42 \cdot 10^{-4}$	0,179	0,59
Valeurs moyennes à 520°C	$1,13 \cdot 10^{-4}$	0,174	0,53
Ecart moyen à 520°C (%)	1 %	6 %	4 %

**Tableau 4.2 : valeurs des paramètres d'ajustement pour différentes isothermes.**

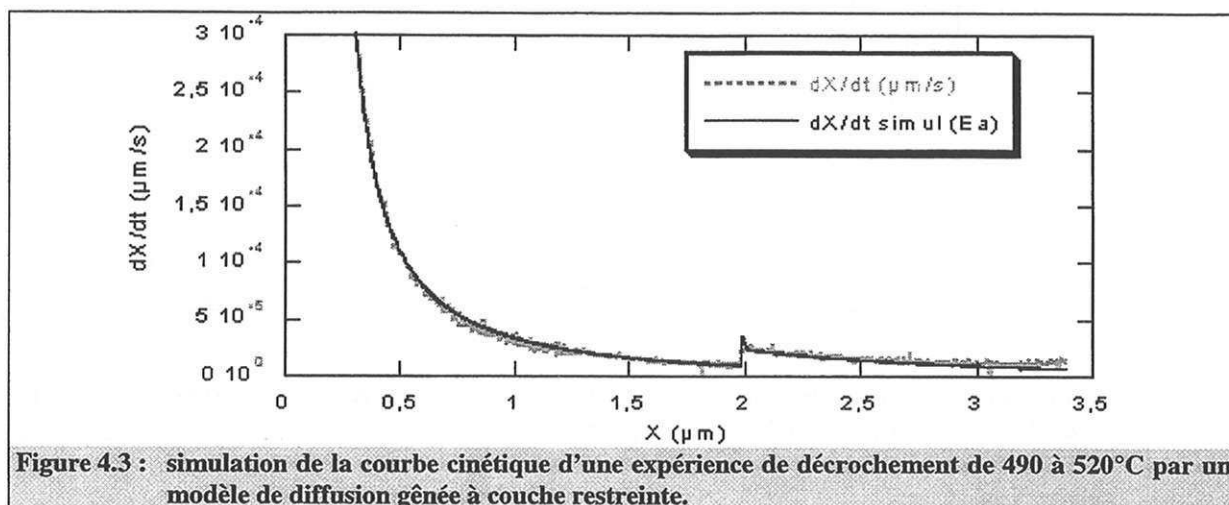
Les paramètres  $X_a$  et  $b$ , d'après le tableau précédent, sont relativement indépendants de la température, ce qui est cohérent avec la forme de la vitesse (4.1).

Comme la cinétique est contrôlée par une étape de diffusion, loin de l'équilibre, le paramètre  $K_{d,O_2}$ , défini par  $K_{d,O_2} = V_e D \Delta C$ , suit la loi d'Arrhénius (4.3) :

$$K_{d,O_2} = A_0 \exp\left(-\frac{E_{app}}{RT}\right) \quad (4.3)$$

L'énergie d'activation apparente est déductible des rapports de vitesse évalués lors de l'étude du test du  $\Phi E$  (cf. Ch3 § 3.2.2.2.). Le rapport moyen étant de l'ordre de 2,7, cette énergie d'activation apparente vaut 166 kJ/mol. En utilisant la valeur moyenne de  $K_{d,O_2}$  à 520°C, le facteur pré-exponentiel est évalué à  $1,05 \cdot 10^7 \mu\text{m}^2/\text{s}$ .

On vérifie ensuite qu'il est possible, avec ces valeurs d'énergie d'activation apparente et de facteur pré-exponentiel, de simuler une courbe expérimentale de décrochement en température (figure 4.3).



L'adéquation entre la courbe expérimentale de vitesse et celle calculée avec un modèle de diffusion gênée à couche restreinte est très satisfaisante.

#### 4.2.1.2 Oxydation sous vapeur d'eau/hydrogène

Le développement est analogue à l'oxydation de Zy4 sous oxygène.

- La pseudo-stationnarité, les tests du  $\Phi E$  et du cas limite en température sont vérifiés (cf. Ch3 §3.2.1.2.).

L'hypothèse de l'étape limitante est donc justifiée et la vitesse est régie par la relation (4.1).

- Comme, d'une part, la réactivité surfacique de croissance ne dépend ni de la pression partielle de vapeur d'eau ni de celle d'hydrogène et comme, d'autre part, la vitesse décroît avec le temps d'oxydation, **l'étape limitante est la diffusion des lacunes dans la couche d'oxyde.**

#### • Représentation des courbes cinétiques :

La figure 4.4 présente la courbe de vitesse d'une expérience isotherme (530°C) et isobare ( $P_{H_2O}=13$  hPa et  $P_{H_2}=10$  hPa) ainsi que ses ajustements avec, les fonctions dérivées des lois cubique et puissance, la loi de vitesse de diffusion normale (parabolique) et celle issue du modèle de diffusion gênée  $\left( \frac{dX}{dt} = V_e D \Delta C \frac{\exp(-bX)}{X} = K_{d\_H_2O} \frac{\exp(-bX)}{X} \right)$  ( $K_{d\_H_2O}$  et  $b$  sont les paramètres d'ajustement) (cf. tableau 2.4 du chapitre 2 § 2.4).

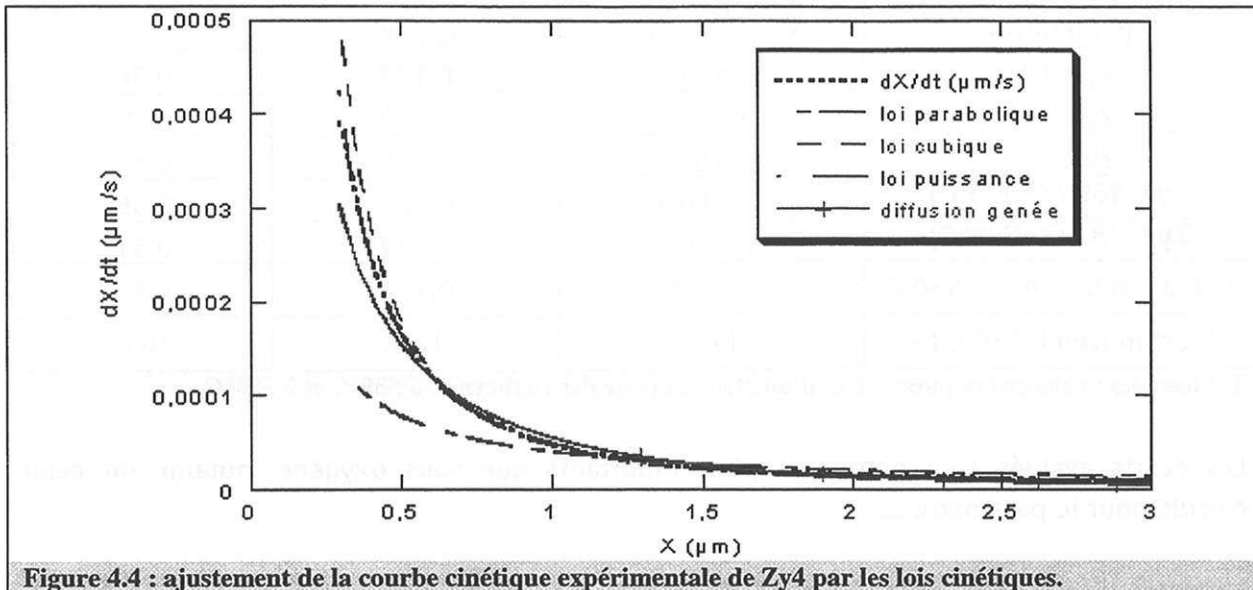


Figure 4.4 : ajustement de la courbe cinétique expérimentale de Zy4 par les lois cinétiques.

La loi de vitesse découlant du modèle de diffusion gênée représente, de manière satisfaisante, la courbe expérimentale, sans toutefois coïncider parfaitement avec cette dernière, notamment en début d'oxydation.

Pour les mêmes raisons que sous oxygène, la fonction d'espace peut être régie par la relation (4.2).

Comme l'illustre la figure 4.5, l'ajustement de la courbe expérimentale avec ce modèle géométrique est excellent.

Le tableau 4.3 présente les valeurs des paramètres obtenus lors d'ajustement d'isothermes à 530°C ou à 500°C.

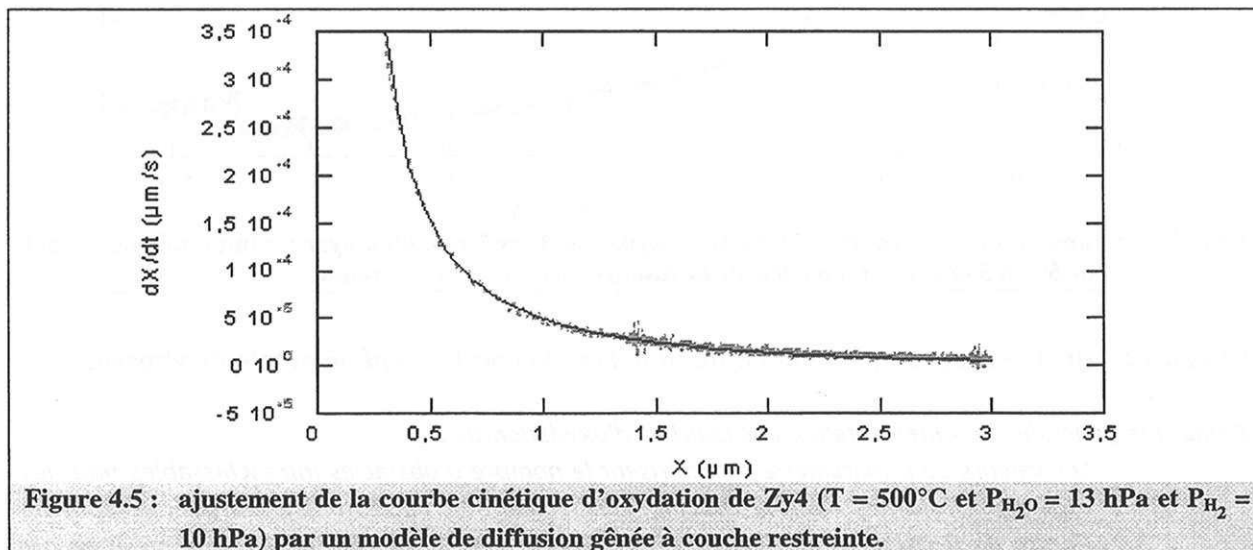


Figure 4.5 : ajustement de la courbe cinétique d'oxydation de Zy4 ( $T = 500^{\circ}\text{C}$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 13 \text{ hPa}$  et  $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ hPa}$ ) par un modèle de diffusion gênée à couche restreinte.

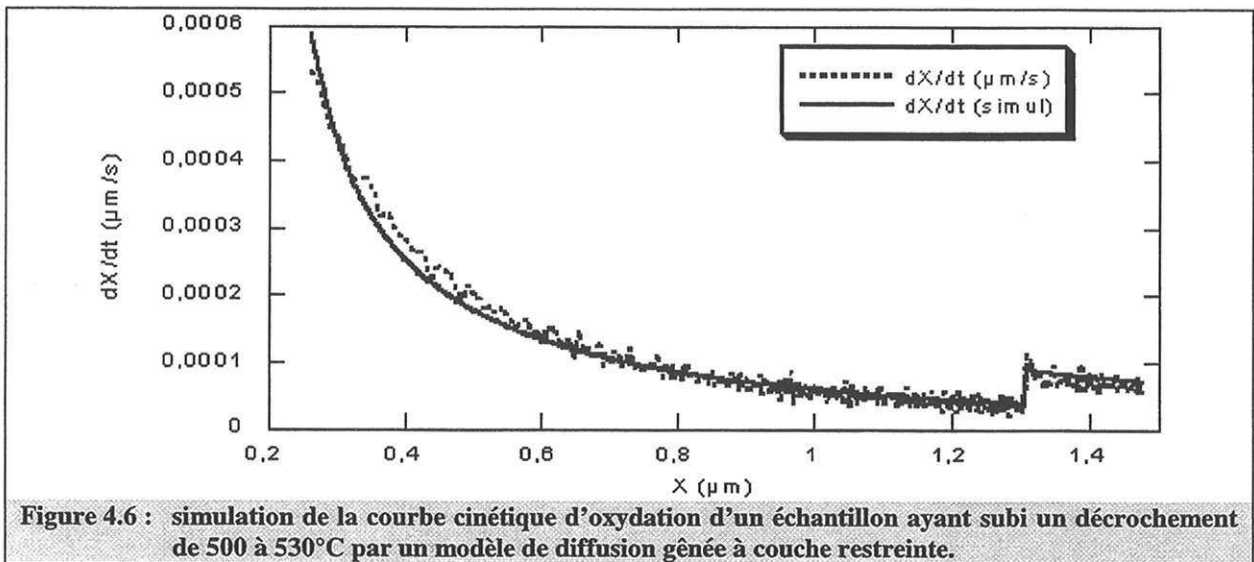
paramètres	$K_{d,H_2O}$ ( $\mu\text{m}^2/\text{s}$ )	$X_a$ ( $\mu\text{m}$ )	b
Zy4_173	$1,65 \cdot 10^{-4}$	0,172	0,36
Zy4_168	$1,48 \cdot 10^{-4}$	0,159	0,4
Zy4_169	$2 \cdot 10^{-4}$	0,125	0,58
<b>Zy4_159 (T=500°C)</b>	$5,9 \cdot 10^{-5}$	0,182	0,56
<b>Zy4_183 (T=500°C)</b>	$6,6 \cdot 10^{-5}$	0,137	0,51
Valeurs moyennes à 530°C	$1,71 \cdot 10^{-4}$	0,152	0,45
Ecart moyen à 530°C (%)	11 %	12 %	20 %

Tableau 4.3 : valeurs des paramètres d'ajustement pour des isothermes à 530°C et à 500°C.

Les écarts évalués sont nettement plus importants que sous oxygène, notamment celui calculé pour le paramètre b.

L'énergie d'activation apparente est, compte tenu du rapport des vitesses (cf. Ch3 §3.2.1.2.), de 145 kJ/mol. Quant au facteur pré-exponentiel, celui-ci est évalué, à l'aide du paramètre moyen  $K_{d,H_2O}$ , à  $4,6 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2/\text{s}$ .

Comme l'illustre la figure 4.6, nous avons vérifié qu'il était également possible, avec les valeurs moyennes des paramètres, de décrire une courbe cinétique d'un décrochement en température.



La courbe calculée est pratiquement confondue avec la courbe expérimentale de vitesse.

*Remarque générale sur l'interprétation des courbes d'oxydation de Zy4 :*

*Les valeurs de b (paramètre caractérisant le nombre d'obstacles infranchissables pour les espèces diffusantes dans la couche), quelle que soit l'atmosphère considérée, sont de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}^{-1}$ . Cette valeur est cohérente avec la densité de fissures mesurée par P. Bossis sous vapeur d'eau ( $0,25 \mu\text{m}^{-1}$ )<sup>Bos99</sup>. En revanche, la distribution des fissures est supposée aléatoire dans notre modèle, ce qui n'est pas le cas d'après la référence précédente (cf. Ch1 §1.3.3.2.).*



## ➤ Conclusion :

Quelle que soit l'atmosphère, les mécanismes réactionnels proposés sont compatibles avec l'ensemble des résultats expérimentaux. Les courbes cinétiques d'oxydation de Zy4 sous oxygène et sous vapeur d'eau peuvent être interprétées par un modèle de diffusion gênée, dont l'épaisseur de la couche est réduite par rapport à l'épaisseur totale déduite de la prise de masse.

Abordons maintenant l'oxydation de l'alliage ZrNbO.

### **4.2.2 Alliage ZrNbO**

---

Indépendamment de l'atmosphère considérée, l'alliage ZrNbO se distingue de Zy4, par sa sensibilité aux variations de pressions partielles d'oxygène ou de vapeur d'eau.

#### **4.2.2.1 Oxydation sous oxygène**

---

- Pour ce système réactionnel, la pseudo-stationnarité, les tests du  $\Phi E$  en pression partielle d'oxygène et du cas limite en température sont vérifiés (cf. Ch3 §3.2.2.).

L'hypothèse de l'étape limitante est donc validée et la vitesse s'écrit suivant la relation (4.1) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \Phi(P_i, T) E(X) \quad (4.1)$$

- La réactivité surfacique de croissance augmente avec la pression partielle d'oxygène. Avec le mécanisme proposé au chapitre 2 § 2.3.2, seule une étape limitante à l'interface externe (cf. tableau 2.1 Ch2 § 2.3.4.1) est susceptible d'expliquer cette dépendance de la vitesse avec la pression. Or, si une de ces étapes était limitante, la vitesse serait constante au cours du temps, ce qui n'est pas le cas expérimentalement.

Par ailleurs, d'après le tableau 2.5 (cf. Ch2 § 2.5), pour un cas pur de diffusion, la loi de pression en présence d'un cation de valence supérieure au zirconium peut s'écrire sous la forme  $\ln((a+1)/(a/\sqrt{K_{O_2}} P_{O_2}^{1/2} + 1))$ , où  $a$  est le paramètre d'ajustement et  $K_{O_2}$  la constante d'équilibre de la réaction donnée par les tables (cf. § 4.1). Mais cette loi ne peut être ajustée sur les points expérimentaux, étant donnée la valeur de  $K_{O_2}$ .

- Certains auteurs<sup>(Ver00, Bos99, Pet98)</sup> ont proposé comme régime limitant, un cas mixte de réaction d'interface externe et de diffusion dans la couche dense. Or, la validité des tests d'affinité en température et en pression d'oxygène n'est pas cohérente avec cette interprétation. En effet, sauf cas très particulier, le paramètre  $C(T, P_{O_2})$  introduit dans l'équation 2.13 du paragraphe 2.3.5.2 (cf. Chapitre 2) varie avec la température et/ou

avec la pression partielle d'oxygène et donc les tests d'affinité en pression et en température ne peuvent être validés pour un cas mixte d'interface et de diffusion.

⇒ Aucune étape limitante du mécanisme proposé dans le chapitre 2 ne peut expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux. Le modèle physico-chimique n'est donc pas valable pour le système étudié.

☛ **Proposition d'un nouveau mécanisme réactionnel :**

Par spectroscopie d'impédance, certains auteurs<sup>(ver00, Garz91)</sup> ont montré que les courbes obtenues avec cette technique sur les films pré-transitoires de ZrNbO traduisaient la présence de deux couches d'oxyde, contrairement à celles obtenues avec Zy4 (cf. Ch1 § 1.3.3.5).

Nous allons donc envisager une structure bi-couche (figure 4.7), l'une « poreuse » et l'autre dense. Précisément, cette couche dite « poreuse » sera le lieu de diffusion d'espèces adsorbées,  $O^{2-}_s$ , susceptibles de se déplacer via les pores jusqu'à l'interface intermédiaire entre cette couche et la couche dense. Nous considérerons, par ailleurs, que la concentration en électrons est uniforme dans toute la couche et égale à la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde.

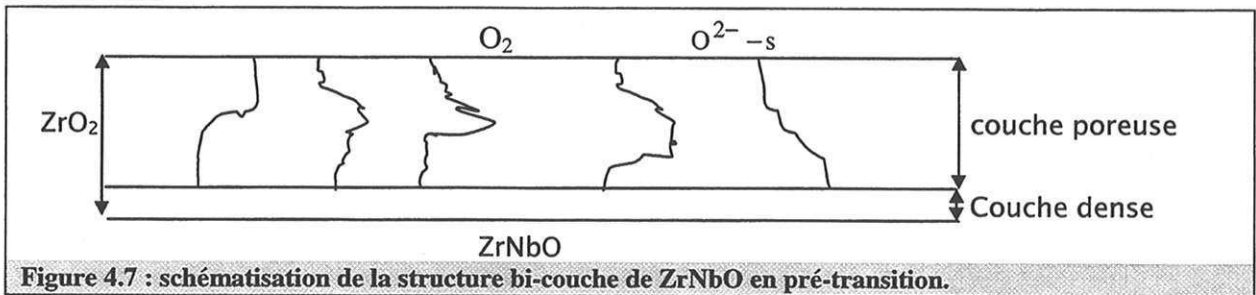
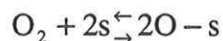


Figure 4.7 : schématisation de la structure bi-couche de ZrNbO en pré-transition.

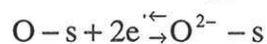
Le mécanisme peut être décomposé en 6 étapes :

☛ Interface externe :

⇒ Etape 1 : Adsorption :



⇒ Etape 2 : Réaction de réduction des oxygènes adsorbés :



⇒ Etape 3 : diffusion des espèces  $O^{2-}_s$  et des électrons dans la couche « poreuse ».

➤ Interface intermédiaire :

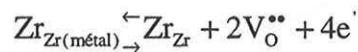
⇒ Etape 4 : réaction d'interface intermédiaire :



⇒ Etape 5 : diffusion des lacunes et des électrons dans la couche dense.

➤ Interface interne :

⇒ Etape 6 : réaction d'interface interne :



La réaction chimique d'oxydation est inchangée, seule l'expression de la constante d'équilibre est modifiée :

$$K_{\text{O}_2} = K_6 K_1 K_2^2 K_4^2$$

Il importe de vérifier que ce mécanisme est compatible avec les résultats expérimentaux et en particulier les courbes cinétiques.

### ☛ Représentation des courbes cinétiques :

Contrairement à l'oxydation de  $\text{Zr}_4$ , nous supposons que la vitesse d'oxydation de  $\text{ZrNbO}$  est limitée par la diffusion des anions oxygènes adsorbés dans la couche poreuse.

L'épaisseur de cette couche poreuse  $X_p$  est liée à l'épaisseur totale déduite de la prise de masse par l'égalité (4.4) :

$$X_p = X - X_d \quad (4.4)$$

où  $X$  est l'épaisseur de la couche déduite de la prise de masse et  $X_d$  celle de la couche dense.

Pour ajuster nos courbes cinétiques, nous avons utilisé la loi de vitesse issue du modèle de diffusion gênée, donnée par la relation (4.5) :

$$\frac{dX}{dt} = K_p(T, P_{\text{O}_2}) \frac{\exp(-b(X - X_d))}{X - X_d} \quad (4.5)$$

où  $K_p$ ,  $b$  et  $X_d$  sont les paramètres d'ajustement.

La figure 4.8 met en évidence l'excellente correspondance entre la loi de vitesse (4.5) et la courbe cinétique. Soulignons que l'épaisseur de la couche dense a été introduite en tant que paramètre. Nous avons donc considéré qu'elle ne variait pratiquement pas dans le temps.

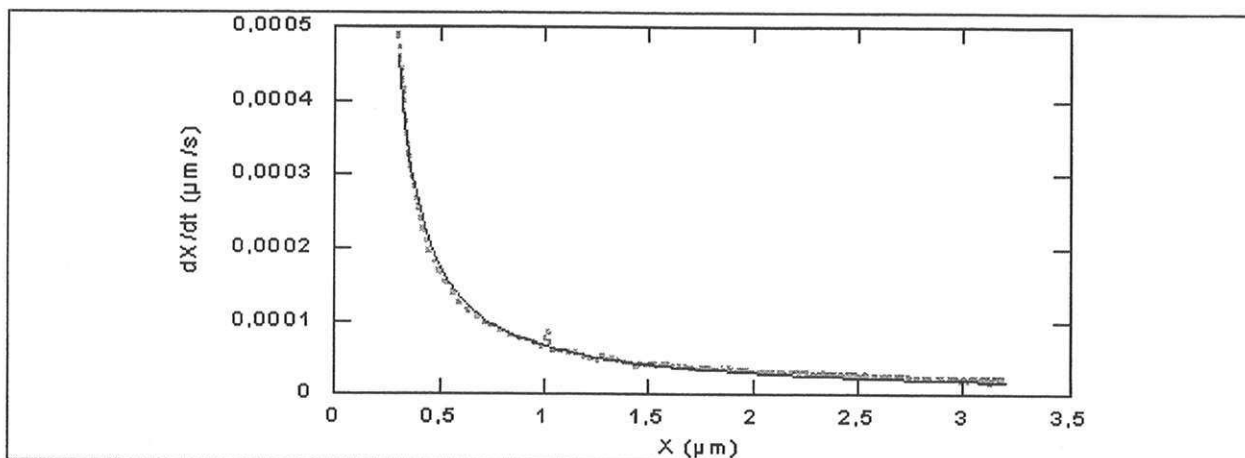


Figure 4.8 : ajustement d'une courbe cinétique isotherme isobare ( $T=490^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}=200\text{ hPa}$ ) par la loi (4.5).

Afin de déterminer la reproductibilité des paramètres d'ajustement, plusieurs courbes cinétiques ont été ajustées. Le tableau 4.4 regroupe les résultats obtenus pour différentes isothermes ou isobares. Les valeurs du paramètre  $b$  ne sont pas indiquées car cette grandeur est toujours, quelle que soit l'expérimentation considérée, négligeable devant 1 (de l'ordre de  $10^{-10}$ ).

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$P_{\text{O}_2}$ (hPa)	$K_p (P_{\text{O}_2}, T)$	$X_d$ ( $\mu\text{m}$ )	R
490	193	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,11	$R > 0,99$
490	200	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,19	$R > 0,99$
520	200	$1,36 \cdot 10^{-4}$	0,18	$R > 0,99$
520	200	$1,35 \cdot 10^{-4}$	0,12	$R > 0,99$
520	13	$1,06 \cdot 10^{-4}$	0,16	$R > 0,99$
490	13	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,15	$R > 0,99$
490	13	$4,1 \cdot 10^{-5}$	0,15	$R > 0,99$

Tableau 4.4: valeurs des paramètres d'ajustement pour différentes courbes isotherme-isobare.

Les écarts sur les paramètres ajustables sont relativement faibles puisqu'ils sont respectivement pour  $K_p$  et  $X_d$ , de 3,7 et de 10 %.

*Remarque :* Les valeurs de  $X_d$  sont très faibles et de l'ordre des paramètres  $X_a$  évalués pour les couches de sous-oxydes de  $Zr_4$ . Cet état de fait ne va pas dans le sens d'une structure bi-couche, différente de celle de cet alliage. Néanmoins, il est possible que l'épaisseur de la couche totale soit la somme de trois termes :

$$X = X_p + X_d + X_a$$

Où  $X_p$  est l'épaisseur de la couche « poreuse »,  $X_d$  celle de la couche dense et  $X_a$  celle de la couche de sous-oxydes.

Enfin, il est toujours envisageable que l'épaisseur de la couche poreuse varie avec l'épaisseur déduite de la prise de masse de la manière suivante :

$$X_p = \beta (X - X_a)$$

$$X_d = (1 - \beta) (X - X_a)$$

Sous cette hypothèse, la diffusion dans la couche dense n'est jamais limitante. Et le coefficient de croissance  $\beta$  est intégré dans le paramètre d'ajustement  $K_p$ .

### ☛ Compatibilité du modèle avec les effets observés :

Il s'agit de vérifier que ce modèle est compatible avec l'influence sur la vitesse, de la pression d'oxygène, du platine et de la teneur en niobium dans l'alliage.

- Déterminons préalablement l'expression de la vitesse ainsi que celle de la réactivité de croissance pour ce cas pur de diffusion des ions adsorbés dans la couche poreuse.

D'après le mécanisme précédent, la pseudo-stationnarité du système se traduit par l'égalité suivante :

$$2v_1 = J_{O_2^-} = v_2 = \frac{1}{2}J_{e_p} = v_4 = J_v = \frac{1}{2}J_{e_d} = 2v_6$$

où  $J_{O_2^-}$ ,  $J_{e_p}$ ,  $J_{e_d}$  et  $J_v$  sont respectivement les flux des anions oxygènes adsorbés, des électrons dans la couche poreuse et dans la couche dense et des lacunes ;  $v_1, v_2, v_4$  et  $v_6$  sont les vitesses surfaciques des étapes 1, 2, 4 et 6.

Les deux étapes à l'interface externe sont à l'équilibre thermodynamique. Et le taux de recouvrement en anions adsorbés est régi par la relation (4.6) :

$$\left(\theta_{O_2^-}\right)_{\text{ext}} = \frac{\alpha^2 K_2 \sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} (1 + \alpha^2 K_2)} \quad (4.6)$$

où  $\alpha$  est la concentration en niobium et  $K_i$  la constante d'équilibre de l'étape  $i$ .

En négligeant le taux de recouvrement des anions à l'interface intermédiaire, la vitesse de croissance et la réactivité de croissance du cas pur considéré s'expriment respectivement sous la forme (4.7) et (4.8) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e q_0 \frac{D_{O_2^-}}{X_p} \frac{\alpha^2 K_2 \sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} (1 + \alpha^2 K_2)} \quad (4.7)$$

$$\Phi = q_0 \frac{D_{O_2^-}}{X_0} \frac{\alpha^2 K_2 \sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} (1 + \alpha^2 K_2)} \quad (4.8)$$

où  $D_{O_2^-}$  est le coefficient de diffusion des anions dans la couche poreuse,  $K_i$  la constante d'équilibre de l'étape  $i$ ,  $X_p$  l'épaisseur de la couche poreuse et  $q_0$  le nombre de moles de sites par unité de surface (on l'assimilera à une concentration volumique par souci d'homogénéité).

- Concernant les variations de la réactivité de croissance avec la pression partielle d'oxygène, elles ont été ajustées par la loi homographique  $\left( \frac{\sqrt{P_{O_2}}}{1 + q\sqrt{P_{O_2}}} \right)$  où le paramètre d'ajustement s'exprime par  $q = K_1(1 + \alpha^2 K_2)$ . Sa valeur est de 1,06 (figure 4.9).

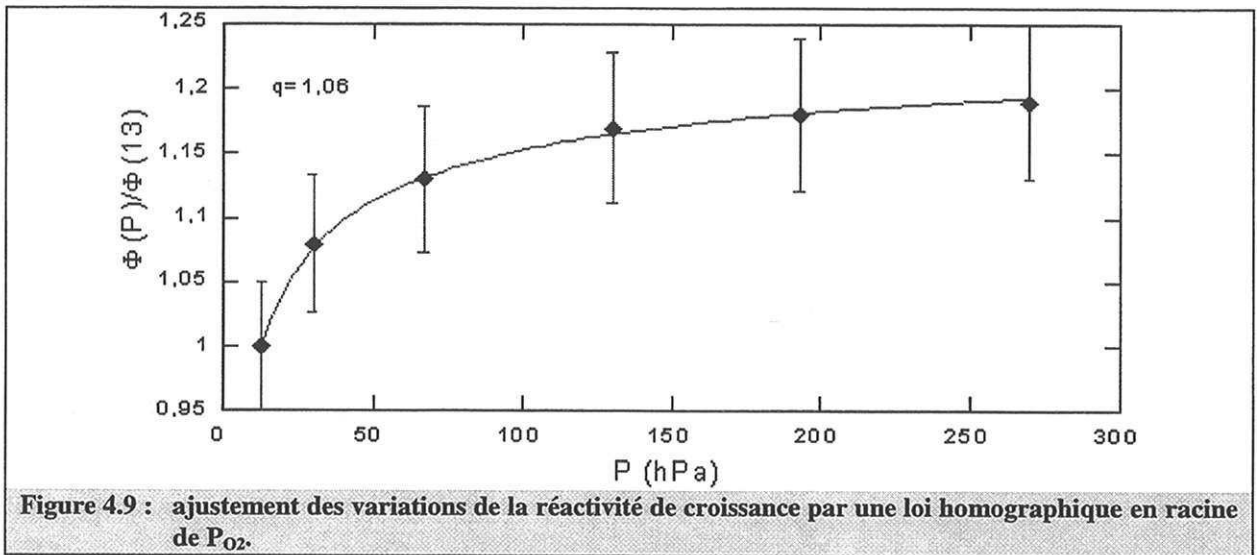


Figure 4.9 : ajustement des variations de la réactivité de croissance par une loi homographique en racine de  $P_{O_2}$ .

L'adéquation entre cette loi homographique et les points expérimentaux est excellente.

- La présence d'un métal noble, comme le platine, en surface de l'oxyde augmente le potentiel électrochimique de l'électron à cette interface<sup>(Lal02)</sup>. Cette augmentation se traduit par un accroissement de la constante d'équilibre  $K_2$ . Et, comme la vitesse varie, d'après le modèle, dans le même sens que  $K_2$ , elle croît en présence de platine. Le modèle permet donc d'expliquer l'effet du platine sur la vitesse.
- Concernant l'effet du niobium, il a été montré que, à contraintes intensives fixées, les vitesses des deux alliages, respectivement Zr0,4%Nb et ZrNbO, sont proportionnelles et le rapport d'échelle entre ces deux vitesses est de 1,83 (cf. Chapitre 3, § 1.4.2). Or, la quantité de niobium dissoute dans le métal étant de l'ordre de 0,37% pour ZrNbO et de 0,27% pour Zr0,4%Nb, le carré du rapport de ces valeurs est de 1,87. Et en supposant que la concentration en niobium en solution solide dans l'alliage est égale à la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde que le produit  $\alpha^2 K_2$  est négligeable devant 1, cette expression de la réactivité est cohérente avec l'influence de la concentration en niobium dans l'alliage sur la vitesse.



- Il est possible, à l'aide des données expérimentales, de déterminer la valeur de certaines constantes intervenant dans l'expression de la réactivité de croissance. En effet, les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels d'adsorption et du produit  $DK_2$  peuvent être déterminés avec l'estimation des paramètres d'ajustement (annexe L).

Le tableau 4.5 présente les valeurs de ces grandeurs.

	$\Delta H^{\circ}_1$	$A_0$	$E_{aD} + \Delta H^{\circ}_1$	$E_{aD} + \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2$
$K_1$	27,3	83,5		
$DK_1$		$6 \cdot 10^7$	127	
$N(T) = V_e \alpha^2 DK_2 \sqrt{K_1}$		$2,8 \cdot 10^6$		154,3

**Tableau 4.5 :** valeurs des énergies d'activation (kJ/mol), des enthalpies de réaction (kJ/mol) et des facteurs pré-exponentiels.

*Remarque :* La somme des enthalpies d'adsorption de l'oxygène et de réduction des oxygènes adsorbés doit être négative puisque ce processus est globalement exothermique. Comme l'enthalpie de l'adsorption est positive et égale à 27 kJ.mol<sup>-1</sup>, celle de la réduction doit donc être inférieure à -30 kJ.mol<sup>-1</sup>. Et donc l'énergie d'activation du coefficient de diffusion est supérieure à 160 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui est de l'ordre de celle déterminée par B. Cox<sup>(Cox68)</sup>, dont la valeur est de 166kJ/mol.

Finalement, l'expression générale de la vitesse en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène est de la forme suivante :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e \alpha^2}{X - X_d} \frac{1,23 \cdot 10^9 e^{-\frac{127000}{RT}} \sqrt{83,5 e^{-\frac{27000}{RT}}} \sqrt{P_{O_2}}}{1 + \sqrt{83,5 e^{-\frac{27000}{RT}}} \sqrt{P_{O_2}}}$$

Sur la figure 4.10, sont représentées une courbe cinétique avec un décrochement en température ainsi que la courbe calculée avec la fonction précédente.

Cette loi permet de simuler de manière satisfaisante la courbe cinétique expérimentale.

Le nouveau mécanisme réactionnel proposé permet d'expliquer la globalité des effets observés. Celui-ci est donc compatible avec le système réactionnel étudié.

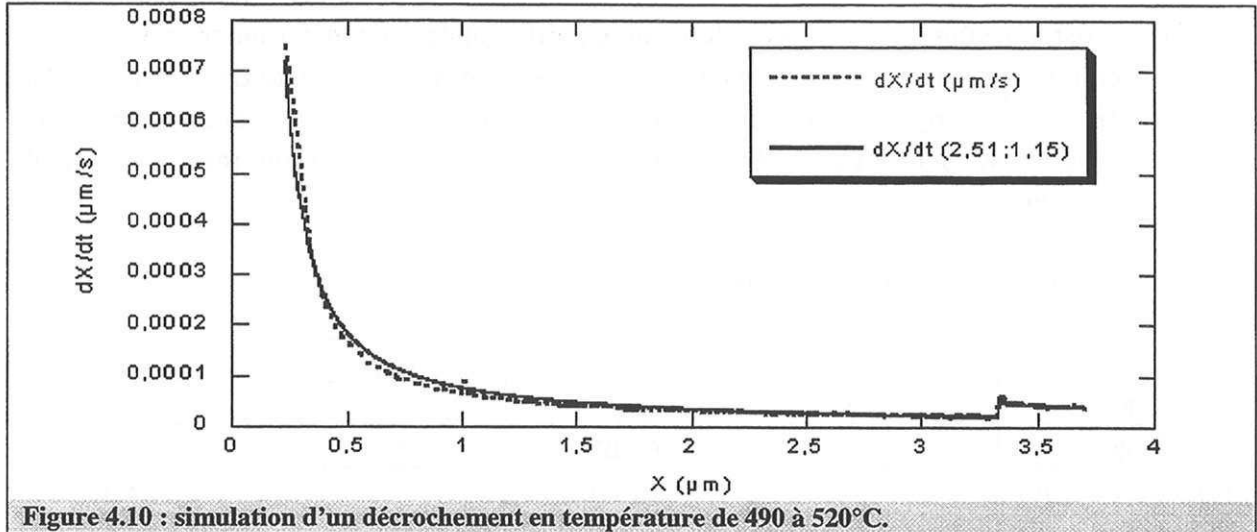


Figure 4.10 : simulation d'un décrochement en température de 490 à 520°C.

#### 4.2.2.2 Oxydation sous vapeur d'eau/hydrogène

- La pseudo-stationnarité et les tests du  $\Phi E$  en pression partielle de vapeur d'eau et en température sont vérifiés (cf. Ch3 §3.2.2.). Le test du cas limite n'a, quant à lui, pas été validé.

L'hypothèse de l'étape limitante est donc justifiée et la vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_c n_0}{2S_0} \Phi(P_i, T) E(t)$$

- La réactivité surfacique de croissance augmente avec la pression partielle de vapeur d'eau, ce qui suggère qu'une étape à l'interface externe (cf. tableau 2.1 Ch2 § 2.3.4.1) intervient dans le contrôle de la vitesse. Or, si une de ces étapes était limitante, le profil cinétique serait linéaire au cours du temps, ce qui n'est pas le cas expérimentalement.

Comme sous oxygène, en raison de la valeur de  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , aucune loi de pression issue d'un cas pur de diffusion (cf. tableau 2.5 Ch2 § 2.5) ne permet pas d'ajuster les points expérimentaux.

- Comme sous oxygène, N. Pétigny<sup>(Pet98)</sup> a interprété ses courbes cinétiques avec un cas mixte de réaction d'interface externe et de diffusion dans la couche dense. Or, la validité des tests du  $\Phi E$  en température et en pression partielle de vapeur d'eau ne confirme pas cette interprétation. En effet, si la vitesse est contrôlée par un régime mixte de ce type, les rapports de vitesse obtenus en pression partielle de vapeur d'eau varieraient au cours du temps d'oxydation et le test du  $\Phi E$  en pression ne serait pas vérifié. Finalement, l'hypothèse d'un cas mixte n'est pas judicieuse pour notre système réactionnel.

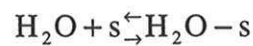
⇒ Aucune étape limitante du mécanisme proposé dans le chapitre 2 ne peut expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux. Il importe donc de revoir le mécanisme réactionnel.

☛ **Proposition d'un nouveau mécanisme réactionnel :**

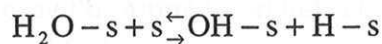
Le principe de la structure bi-couche a été conservé. Le mécanisme sous vapeur d'eau est relativement plus complexe.

☛ Interface externe :

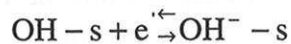
⇒ Etape 1 : adsorption :



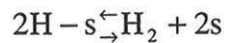
⇒ Etape 2 : dissociation des molécules adsorbées :



⇒ Etape 3 : réduction des ions hydroxydes :



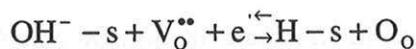
⇒ Etape 4 : désorption de l'hydrogène :



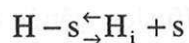
⇒ Etape 5 : diffusion des ions hydroxydes adsorbés et des électrons dans la couche poreuse.

☛ Interface intermédiaire (couche poreuse-couche dense) :

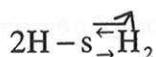
⇒ Etape 6 : réaction d'interface intermédiaire :



⇒ Etape 7 : dissolution de l'hydrogène dans la couche



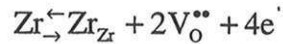
ou désorption de l'hydrogène à cette interface :



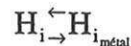
⇒ Etape 8 : diffusion des lacunes, des électrons et de l'hydrogène interstitiel dans la couche dense.

↘ Interface interne :

⇒ Etape 9 : réaction d'interface interne :



⇒ Etape 10 : dissolution de l'hydrogène dans le métal



Théoriquement, le système étant pseudo-stationnaire, il n'y a pas d'accumulation de matière dans le système. Donc, la masse d'hydrogène dans le métal est a priori négligeable dans la prise de masse totale. Cette implication est confirmée par la faible quantité d'hydrogène dans le métal en pré-transition. Par conséquent, vraisemblablement, l'hydrogène adsorbé à l'interface intermédiaire migre dans la couche poreuse jusqu'à la surface.

En outre, nous allons supposer, d'une part, que la vitesse est limitée par la diffusion des ions  $\text{OH}^-$ s dans la couche poreuse et d'autre part, que la concentration de ces anions à l'interface intermédiaire est négligeable devant celle à l'interface externe. La concentration des électrons est, quant à elle, régie par la réaction à l'interface interne.

### • Représentation des courbes cinétiques :

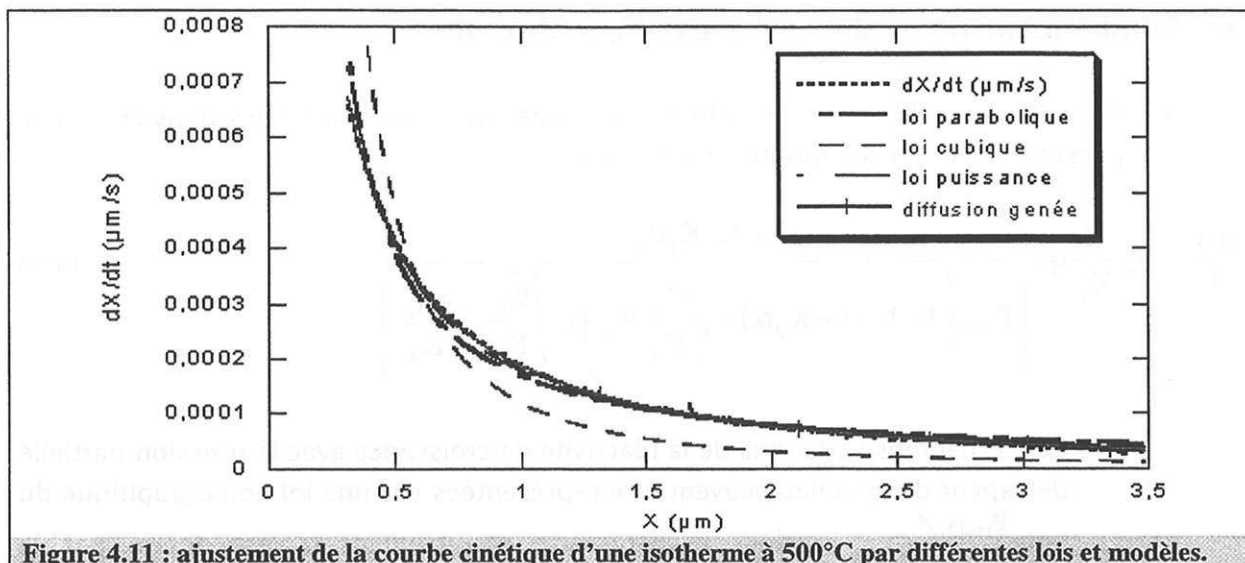
Sont indiquées, sur la figure 4.11, les courbes de vitesse correspondant aux lois, puissance, cubique et parabolique ainsi que celle de la diffusion gênée dans une couche poreuse (équation(4.5).

La loi de diffusion normale,  $K_{p-\text{H}_2\text{O}}/(X-X_d)$ , et celle issue du modèle de diffusion gênée (4.5) s'ajustent correctement sur la courbe expérimentale de vitesse (figure 4.11).

De plus, l'ajustement par la loi normale ( $K_{p-\text{H}_2\text{O}}/(X-X_d)$ ) donne, comme sous oxygène, une valeur de  $X_d$  égale à  $0,15\mu\text{m}$ . La remarque proposée précédemment sous oxygène est également valable pour cette atmosphère (hypothèse de trois couches).

Enfin, l'ajustement par la loi de diffusion gênée conduit à des valeurs du paramètre  $X_d$  négligeables et des valeurs de  $b$  de l'ordre de 0,73 à  $500^\circ\text{C}$  et de 0,2 à  $530^\circ\text{C}$  (cf. tableaux 4.6 et 4.7).

Mathématiquement, la loi de diffusion gênée permet d'obtenir de meilleurs ajustements que la loi « parabolique ». Par conséquent, nous la conserverons pour la suite de l'étude.



Les tableaux 4.6 et 4.7 rassemblent respectivement les ajustements obtenus avec la loi de diffusion gênée sur des isothermes à 500 et à 530 C pour des isobares à 13 hPa de vapeur d'eau et 10 hPa d'hydrogène.

$X_{final}$	$K_{p-H_2O} (\mu m^2 \cdot s^{-1})$	$B (\mu m^{-1})$
2,3	$2,09 \cdot 10^{-4}$	0,78
0,7	$1,68 \cdot 10^{-4}$	0,72
1,4	$1,68 \cdot 10^{-4}$	0,60
2,2	$1,79 \cdot 10^{-4}$	0,64
1,4	$1,65 \cdot 10^{-4}$	0,9
Valeurs moyennes	$1,78 \cdot 10^{-4}$	0,73
Ecart moyens	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,09
% d'écart moyens	6 %	12 %

Tableau 4.6 : valeurs des paramètres  $K_{p-H_2O}$  et  $b$  pour des isothermes à 500 C.

$X_{final}$	$K_{p-H_2O} (\mu m^2 \cdot s^{-1})$	$B (\mu m^{-1})$
6,2	$2,46 \cdot 10^{-4}$	0,22
3,5	$2,28 \cdot 10^{-4}$	0,2
1	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,14
Valeurs moyennes	$2,35 \cdot 10^{-4}$	0,19
Ecart moyens	$7,6 \cdot 10^{-6}$	0,03
% d'écart moyens	3 %	16 %

Tableau 4.7 : valeurs des paramètres  $K_{p-H_2O}$  et  $b$  pour des isothermes à 530 C.

Remarque : Ces valeurs de  $b$  variables avec la température sont compatibles avec le fait que le test du cas limite n'est pas vérifié. En effet, la texture de la couche poreuse est influencée par la température de l'expérimentation sous vapeur d'eau puisque cette variable intensive joue sur la vitesse de grossissement des grains d'une poudre de zircone<sup>(Met92)</sup>.

☛ **Compatibilité du modèle avec les effets observés :**

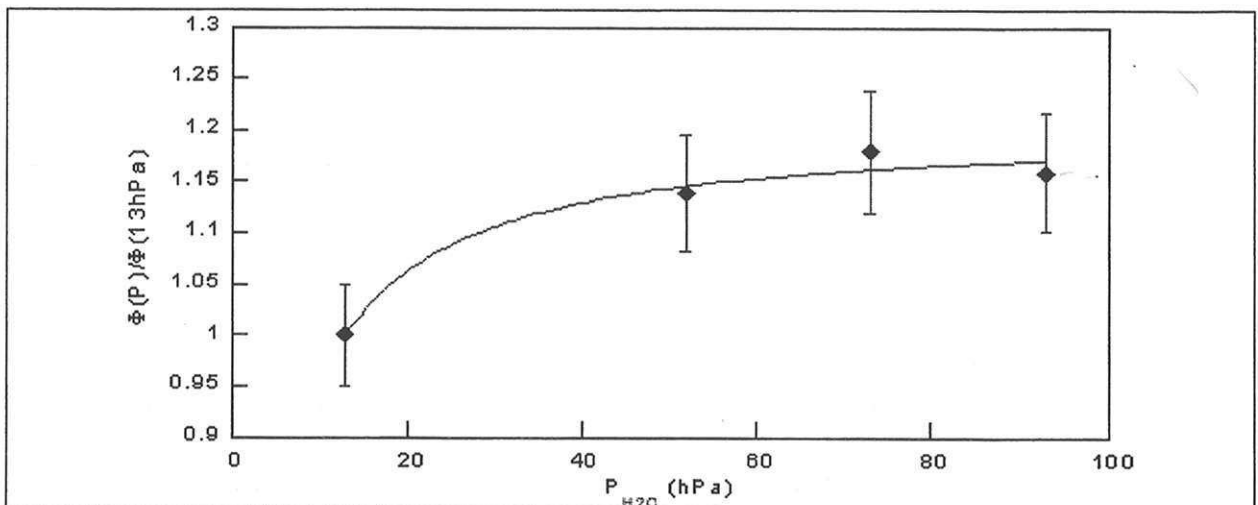
- Pour une étape limitante de diffusion des ions hydroxydes adsorbés dans la couche poreuse, la vitesse s'exprime sous la forme :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{D}{X_p} q_0 \frac{K_3 \alpha K_2 K_1 P_{H_2O}}{\left( P_{H_2O} \left( K_2 K_1 (1 + K_3 \alpha) + \sqrt{\frac{P_{H_2}}{K_4}} K_1 \right) + \sqrt{\frac{P_{H_2}}{K_4}} + \frac{P_{H_2}}{K_4} \right)} \quad (4.9)$$

- Concernant les variations de la réactivité de croissance avec la pression partielle de vapeur d'eau, elles peuvent être représentées par une loi homographique du type  $\frac{P_{H_2O}}{1 + q' P_{H_2O}}$  dont le paramètre d'ajustement  $q'$  est donné par la

$$\text{relation : } q' = \frac{K_2 K_1 (1 + K_3 \alpha) + \sqrt{\frac{P_{H_2}}{K_4}} K_1}{\sqrt{\frac{P_{H_2}}{K_4}} + \frac{P_{H_2}}{K_4}}$$

L'ajustement conduit à une valeur de  $q'$  égale à 0,38. Comme le montre la figure 4.12, l'ajustement des points expérimentaux avec cette loi de pression est satisfaisant.



**Figure 4.12 :** ajustement des variations de la réactivité de croissance par une loi homographique en pression partielle de vapeur d'eau.

D'après l'équation (4.9), la vitesse doit décroître avec la pression partielle d'hydrogène. Or, nous avons vu au chapitre 3 (§3.2.1.2.3), que cette variable intensive n'avait probablement pas d'effet sur la vitesse d'oxydation. Pour ce gaz, le modèle n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux. En fait, des expériences à des pressions d'hydrogène plus basses auraient été utiles pour vérifier cette loi. De plus, il est possible que l'augmentation de la pression d'hydrogène se traduise par une modification sensible de la structure de la



couche d'oxyde liée à la réduction de cette dernière et que ces deux phénomènes (augmentation de pression + déstructuration de la couche) privilégient le processus d'hydruration en compétition avec l'oxydation.

- ↘ L'expression de vitesse (4.9) fait intervenir la concentration en niobium en solution solide dans l'oxyde (relation d'électro-neutralité :  $\alpha = [\text{Nb}_{\text{Zr}}^{\bullet}] = [e']$ ). D'après ce modèle, la vitesse suit une loi homographique du type  $A\alpha/(1+B\alpha)$ .

Expérimentalement, les vitesses d'oxydation des alliages, ZrNbO et Zr<sub>0,4%</sub>Nb (figure 3.59 du chapitre 3) sont proportionnelles et le rapport de proportionnalité vaut 1,5. Or, pour obtenir ce rapport avec le modèle, le paramètre B de la loi homographique doit être négatif, compte tenu des quantités de niobium dissoutes dans ces alliages (cf. § 4.2.2.1). Il faudrait pour que la loi soit acceptable (B>0), que le rapport des quantités de niobium dissoutes soit au moins égal à 1,5. Cela n'est possible que si la quantité de niobium dissoute dans l'oxyde formé est supérieure à celle dissoute dans l'alliage. Cette condition impose qu'une fraction du niobium des précipités se dissolve dans l'oxyde. Quantitativement, il faudrait que la concentration dans les couches de ZrNbO augmente de 0,37 à 0,4%, ce qui paraît acceptable.

Si cette hypothèse est vérifiée, le modèle envisagé permet d'expliquer l'effet de la concentration en niobium sur la vitesse.

#### ➤ **Bilan de la pré-transition pour ZrNbO :**

Nous avons montré que, quelle que soit l'atmosphère, aucune étape limitante du mécanisme présenté dans le paragraphe 2.3.2 du chapitre 2 ne pouvait répondre à l'ensemble des effets observés. De même, l'hypothèse d'un cas mixte est à exclure en raison d'une dépendance de la vitesse avec la pression de l'agent oxydant, constante avec l'avancement, et de la validation du test du  $\Phi E$  en pression.

Finalement, nous avons proposé un mécanisme réactionnel compatible avec les résultats expérimentaux. En fait, notre objectif était de montrer que, pour ZrNbO, il importe de faire intervenir une réaction d'interface externe, ne participant pas au contrôle de la vitesse mais régissant la concentration de l'espèce diffusante impliquée dans l'étape de diffusion limitant la vitesse.

### **4.2.3 Conclusion sur la pré-transition**

---

Les tests expérimentaux nous ont permis de distinguer nettement le comportement à l'oxydation de Zr<sub>4</sub> par rapport à celui de ZrNbO. En particulier, le mécanisme réactionnel d'oxydation est différent d'un alliage à l'autre. En effet, si on néglige, pour les deux alliages, la couche de sous-oxyde, un modèle physico-chimique à deux couches pour ZrNbO, dont la diffusion des ions dans la couche poreuse est limitante, permet d'interpréter les résultats

expérimentaux obtenus, que ce soit sous oxygène ou sous vapeur d'eau. En revanche, pour  $ZrO_2$ , un mécanisme simple à une couche permet de décrire l'ensemble des effets observés.

Intéressons-nous maintenant à la transition cinétique et au régime post-transitoire.

### **4.3 Transition cinétique et post-transition**

---

En supposant que la transition ne se déroule pas au même instant sur la totalité de la couche d'oxyde, nous pouvons considérer que cette couche est constituée, à un moment donné, de zones atteintes par la transition cinétique et de zones encore en régime pré-transitoire. Par conséquent, la difficulté de l'étude de la post-transition résulte du fait que la vitesse de prise de masse au delà de la pré-transition est la somme de deux termes, le premier correspondant à la contribution de la croissance des zones encore contrôlée cinétiquement par le régime pré-transitoire, le deuxième représentant la contribution de celles qui sont déjà passées dans le régime post-transitoire.

C'est pourquoi, après une description qualitative de la dégradation de la couche lors de la transition, nous allons présenter un modèle géométrique qui permet de décrire la transformation progressive des zones réactionnelles au cours de la transition. La modélisation sera la même pour tous les systèmes réactionnels étudiés.

#### **4.3.1 Transition cinétique et dégradation de la couche d'oxyde**

---

Pour qu'il y ait une forte déstructuration de la couche d'oxyde, en particulier, une fissuration perpendiculairement à la surface, des contraintes en tension doivent être générées à cette interface.

Au cours de la croissance de la couche, la surface de l'interface métal/oxyde va avoir tendance à augmenter afin de minimiser les contraintes de compression, ce qui va engendrer la formation de fissures au voisinage de cette interface. Leur propagation (cf. Ch3 § 3.3.1) va alors provoquer une ondulation de l'interface oxyde/gaz et in fine l'apparition de contraintes locales en tension. Finalement, ces dernières vont déclencher la création de fissures perpendiculaires à la surface. Cette description du processus de dégradation rejoint clairement celle proposée par H. E. Evans<sup>(Eva95)</sup> (cf. Ch2 § 2.1.).

Quant à l'effet des éléments d'addition sur la transition, nous ne sommes pas en mesure d'avancer de nouvelles idées permettant d'en améliorer la compréhension.

#### **4.3.2 Modélisation géométrique de la transition cinétique**

---

Sur le principe, ce modèle s'inspire du modèle de germination et de croissance des germes, développé dans le cadre de la transformation des poudres.

Pour notre problème, le raisonnement sera basé sur l'apparition progressive de fissures perpendiculaires (analogie avec les « germes ») faisant passer du régime pré-transitoire au régime post-transitoire une petite section  $s_0$  ( $s_0$  pouvant correspondre à la surface d'un grain ou d'un ensemble de grains connexes) de la couche d'oxyde (cf. figure 4.13).

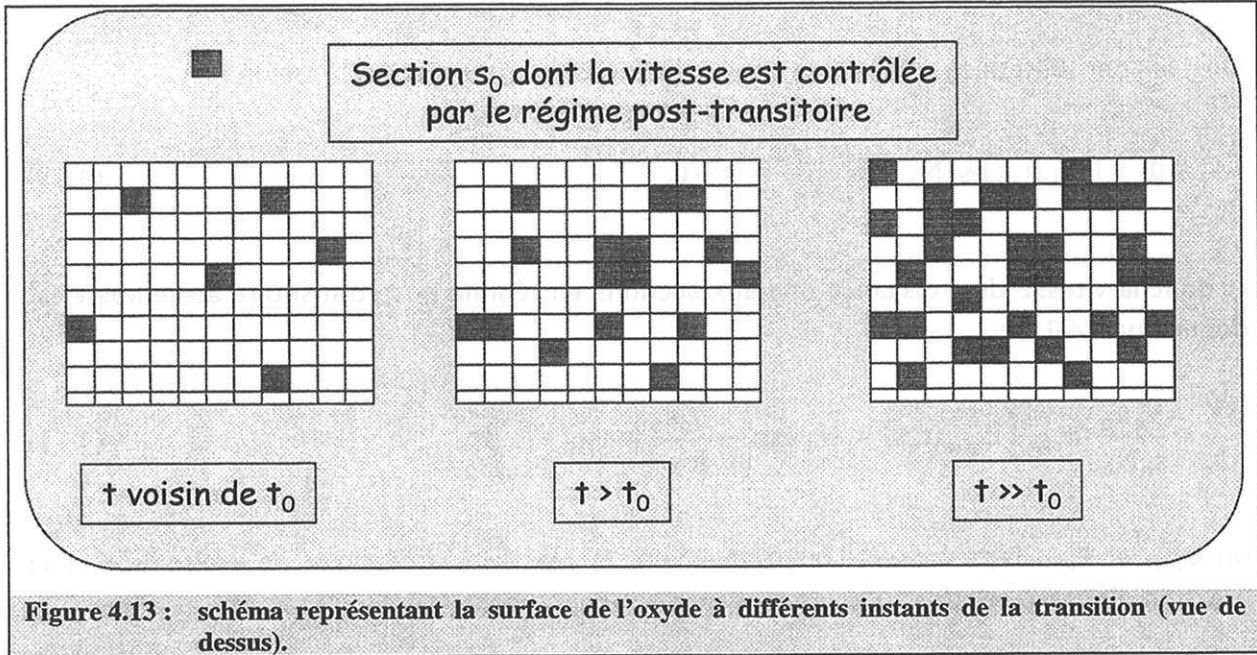


Figure 4.13 : schéma représentant la surface de l'oxyde à différents instants de la transition (vue de dessus).

La fréquence surfacique d'apparition des sections  $s_0$ , notée  $\gamma$ , s'exprime en nombre.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. On considèrera, par la suite, trois lois de variations :  $\gamma_0$ ,  $\gamma_0(t-t_0)$  et  $\gamma_0(t-t_0)^2$  où  $t_0$  est le temps à la transition.

Pendant le temps  $d\tau$ , la variation du nombre de sections  $s_0$  sur la surface  $S_L(\tau)$  encore dans le régime pré-transitoire, est donnée par (4.10) :

$$-dN = \gamma S_L(\tau) d\tau \tag{4.10}$$

La surface  $S_L(\tau)$  est en fait le produit de  $s_0$  par le nombre de sections (N) encore dans le régime pré-transitoire. Finalement, on obtient l'équation (4.11) :

$$-dN = \gamma s_0 N(\tau) d\tau \tag{4.11}$$

Par intégration de (4.11) entre le début de la transition ( $t_0$ ) et le temps  $t$ , il vient :

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{s_0 \gamma_0 (t-t_0)^{n+1}}{n+1}\right) \quad (n=0, 1 \text{ ou } 2)$$

et :

$$S_L(t) = s_0 N_0 \exp\left(-\frac{s_0 \gamma_0 (t-t_0)^{n+1}}{n+1}\right)$$

où  $N_0$  est le nombre de sections  $s_0$  à l'instant  $t_0$ .

Pour toutes les sections  $s_0$ , passant dans le régime post-transitoire au temps  $\tau$ , nous supposons que le mécanisme d'oxydation comporte plusieurs étapes, dont l'une est limitante.

Ainsi la contribution au temps  $t$  de ces sections  $s_0$  s'exprime par l'expression (4.12) :

$$\frac{V_e n_0}{s_0 N_0} \Phi_{\text{post}} E_{\text{post}}(t, \tau) \gamma s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{n+1} (\tau - t_0)^{n+1}\right) \quad (4.12)$$

et donc la vitesse de croissance due aux sections en régime post-transitoire au temps  $t$  est donnée par (4.13) :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e n_0}{s_0 N_0} \Phi_{\text{post}} \int_{t_0}^t E_{\text{post}}(t, \tau) \gamma s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{n+1} (\tau - t_0)^{n+1}\right) d\tau \quad (4.13)$$

où  $\Phi_{\text{post}}$  et  $E_{\text{post}}$  représentent, respectivement, la réactivité surfacique de croissance et la fonction d'espace relative à l'étape limitante du régime post-transitoire.

A cette vitesse, il faut ajouter la contribution des sections  $s_0$  dont la vitesse est contrôlée par le régime pré-transitoire, ce qui donne pour la vitesse (4.14) :

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} = \frac{V_e n_0}{s_0 N_0} \left\{ \Phi_{\text{post}} \int_{t_0}^t E_{\text{post}}(t, \tau) \gamma_0 (\tau - t_0)^n s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{n+1} (\tau - t_0)^{n+1}\right) d\tau \right. \\ \left. + \Phi_{\text{pré}} E_{\text{pré}}(t, \tau) N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{n+1} (t - t_0)^{n+1}\right) \right\} \quad (4.14) \end{aligned}$$

où  $\Phi_{\text{pré}}$  et  $E_{\text{pré}}$  représentent, respectivement, la réactivité surfacique de croissance et la fonction d'espace relatives à l'étape limitante du régime pré-transitoire.

Ecrivons les expressions de la vitesse de croissance lorsque la vitesse en post-transition est contrôlée, respectivement, par un cas pur d'interface (4.15) ou un cas pur de diffusion normale (4.16) :

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} = \frac{V_e}{N_0} \left\{ \Phi_{\text{post\_interface}} \int_{t_0}^t \gamma_0 (\tau - t_0)^n s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{n+1} (\tau - t_0)^{n+1}\right) d\tau \right. \\ \left. + N_0 X_0 \Phi_{\text{pré}} \frac{\exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{n+1} (t - t_0)^{n+1}\right)}{X(t)} \right\} \quad (4.15) \end{aligned}$$

$$\frac{dX}{dt} = V_e X_0 \left\{ \frac{\Phi_{\text{post\_diffusion}}}{N_0} \int_{t_0}^t \frac{\gamma_0 (\tau - t_0)^n s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{n+1} (\tau - t_0)^{n+1}\right) d\tau}{(X(t) - X(\tau))} \right. \\ \left. + \Phi_{\text{pré}} \frac{\exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{n+1} (t - t_0)^{n+1}\right)}{X(t)} \right\} \quad (4.16)$$

où  $\Phi_{\text{post\_interface}}$  et  $\Phi_{\text{post\_diffusion}}$  représentent, respectivement, la réactivité surfacique de croissance pour un régime cinétique post-transitoire contrôlé par une réaction d'interface ou une diffusion normale ; l'étape limitante en pré-transition est la diffusion normale dans la couche d'oxyde.

Pour comprendre la signification des épaisseurs introduites dans les expressions précédentes, en particulier,  $X(t)$  et  $X(\tau)$ , la figure 4.14 décrit la structure d'une section déjà passée du régime pré-transitoire au régime post-transitoire.

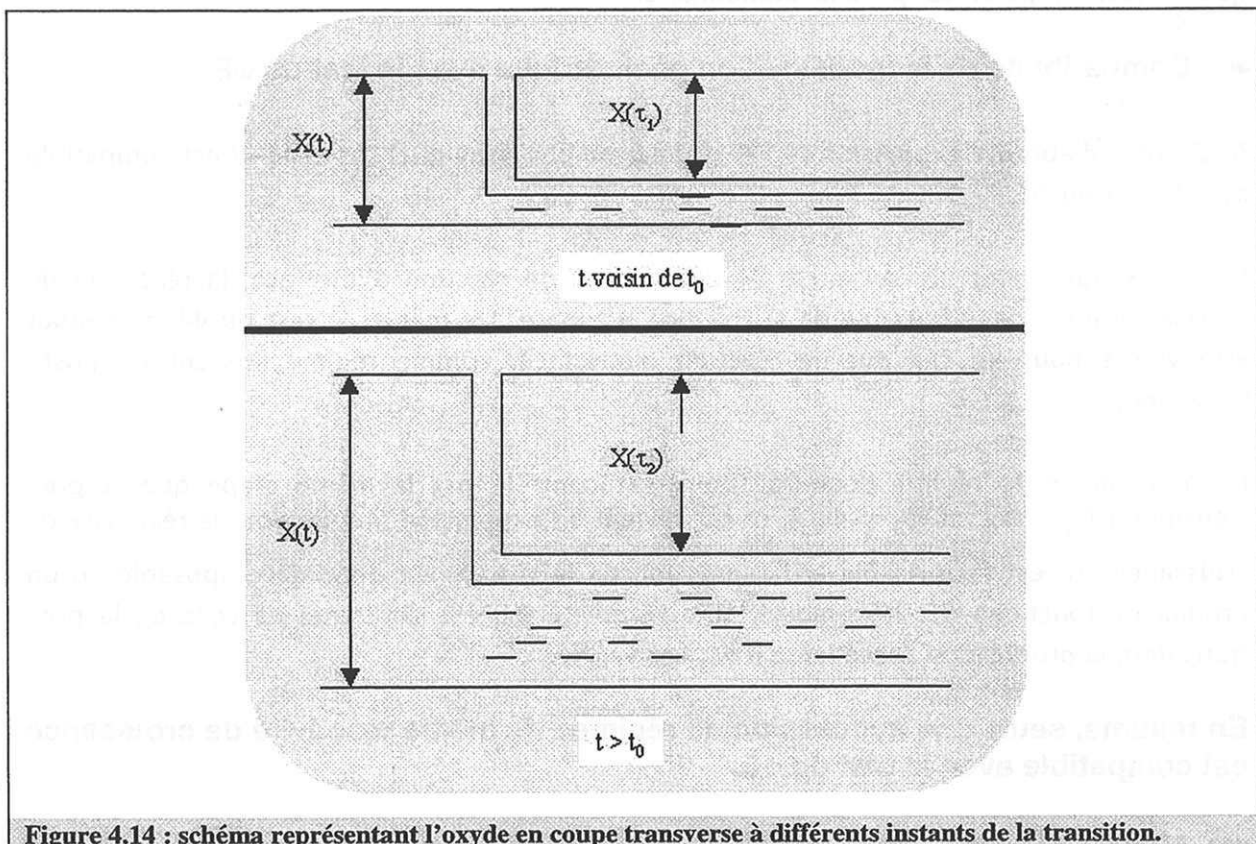


Figure 4.14 : schéma représentant l'oxyde en coupe transverse à différents instants de la transition.

Si le mécanisme post-transitoire est une séquence linéaire simple et si la vitesse est limitée par un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface, la vitesse de croissance s'exprime alors comme suit (4.17) :



$$\frac{dX}{dt} = V_e \left\{ \Phi_{d_2} \frac{\Phi_i}{N_0} \int_{t_0}^t \frac{\gamma_0 (\tau - t_0)^n s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{n+1} (\tau - t_0)^{n+1}\right) d\tau}{\Phi_{d_2} + \frac{\Phi_i}{X_0} (X(t) - X(\tau))} + X_0 \Phi_{d_1} \frac{\exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{n+1} (\tau - t_0)^{n+1}\right)}{X(t)} \right\} \quad (4.17)$$

où  $\Phi_{d_2}$  et  $\Phi_i$  représentent, respectivement, la réactivité surfacique de croissance de la diffusion et de la réaction d'interface du régime mixte post-transitoire, et  $\Phi_{d_1}$  celle de l'étape limitante en pré-transition.

#### ☛ **Compatibilité du modèle avec la pseudo-stationnarité :**

Quel que soit le régime cinétique envisagé (cas pur ou cas mixte), le système réactionnel de chaque section est supposé pseudo-stationnaire. Ce modèle suppose donc implicitement que le système global est pseudo-stationnaire.

#### ☛ **Compatibilité de la modélisation géométrique avec le test du $\Phi E$ :**

Analysons, d'abord, l'expression (4.17) et déterminons dans quel cas celle-ci est compatible avec le test du  $\Phi E$ .

Il est clair que, pour un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface, la réactivité de croissance n'est pas séparable de la fonction d'espace. De même, le test du  $\Phi E$  ne saurait être vérifié pour un cas pur de réaction d'interface, comme régime limitant en post-transition.

En revanche, si le régime post-transitoire est contrôlé par la même étape que la pré-transition ( $\Phi_{d_2} = \Phi_{d_1}$  et  $\Phi_i \gg \Phi_{d_1}$ ), ce qui revient à l'expression (4.16), alors la réactivité de croissance  $\Phi_{d_1}$  est factorisable et l'expression de la vitesse est donc décomposable en un produit de fonctions  $\Phi E$ . Néanmoins, si la réactivité  $\Phi_{d_2}$  est différente de celle de la pré-transition, la proposition précédente n'est pas vérifiée.

**En résumé, seule une succession de régimes de même réactivité de croissance est compatible avec le test du  $\Phi E$ .**

#### ☛ **Allure générale des courbes cinétiques obtenues avec ce modèle géométrique de transition progressive des sections constitutives de la surface :**

La figure 4.15 indique l'allure générale des courbes cinétiques pour un cas pur en post-transition de diffusion ou de réaction d'interface. Nous avons supposé que la fréquence



surfacique d'apparition des sections  $s_0$  était régie par une loi parabolique  $\gamma_0(t-t_0)^2$  car elle donne des allures de courbes proches de celles obtenues par l'expérience.

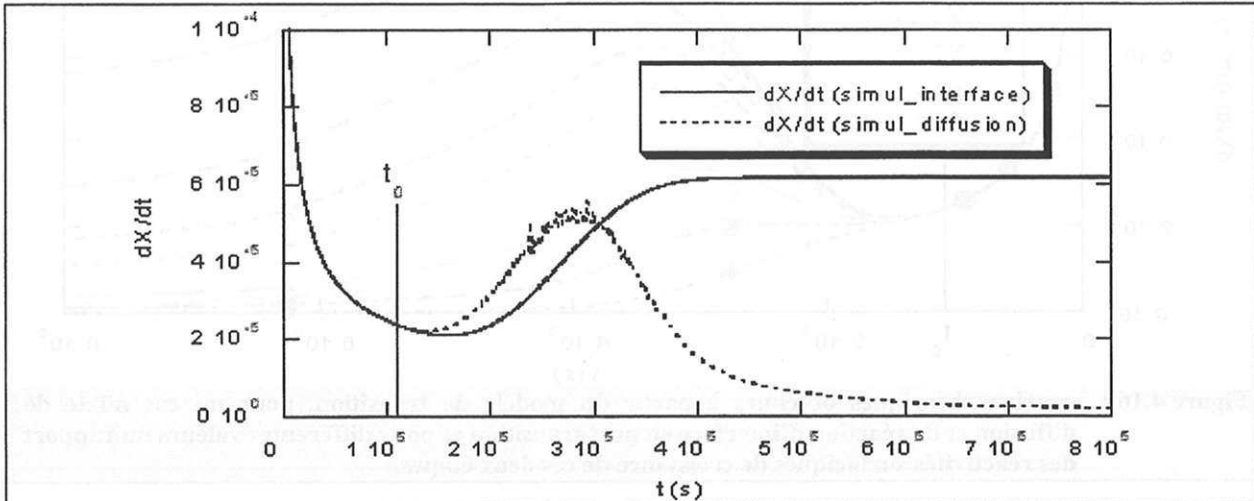


Figure 4.15 : courbes théoriques obtenues à partir du modèle de transition, pour un cas pur de diffusion (...) ou de réaction d'interface(—) en post-transition.

Pour un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface en post-transition, l'équation (4.17) peut s'écrire avec 4 paramètres suivant la relation (4.18) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \left\{ A \int_{t_0}^t \frac{B(\tau - t_0)^n \exp\left(-\frac{B}{n+1}(\tau - t_0)^{n+1}\right) d\tau}{1 + Q(X(t) - X(\tau))} + D \frac{\exp\left(-\frac{B}{n+1}(t - t_0)^{n+1}\right)}{X(t)} \right\} \quad (4.18)$$

avec  $A = \Phi_i$ ,  $B = \gamma_0 s_0$ ,  $Q = \frac{\Phi_i}{X_0 \Phi_{d_2}}$  et  $D = \Phi_{d_1} X_0$ .

La figure 4.16 indique, pour différentes valeurs de Q, l'allure des courbes obtenues avec le modèle précédent lorsque le régime cinétique post-transitoire est un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface. Nous avons également pris une loi parabolique pour la fréquence surfacique d'apparition des sections.

Pour Q égal à 0,01, la réactivité surfacique de croissance de la réaction d'interface est nettement plus faible que celle de la diffusion. Le régime cinétique post-transitoire est pratiquement un cas pur de réaction d'interface. Pour Q égal à 100, seule la diffusion contrôle la vitesse en post-transition. Entre ces deux valeurs, les contributions cinétiques des deux étapes sont à prendre en compte dans l'expression de la vitesse.

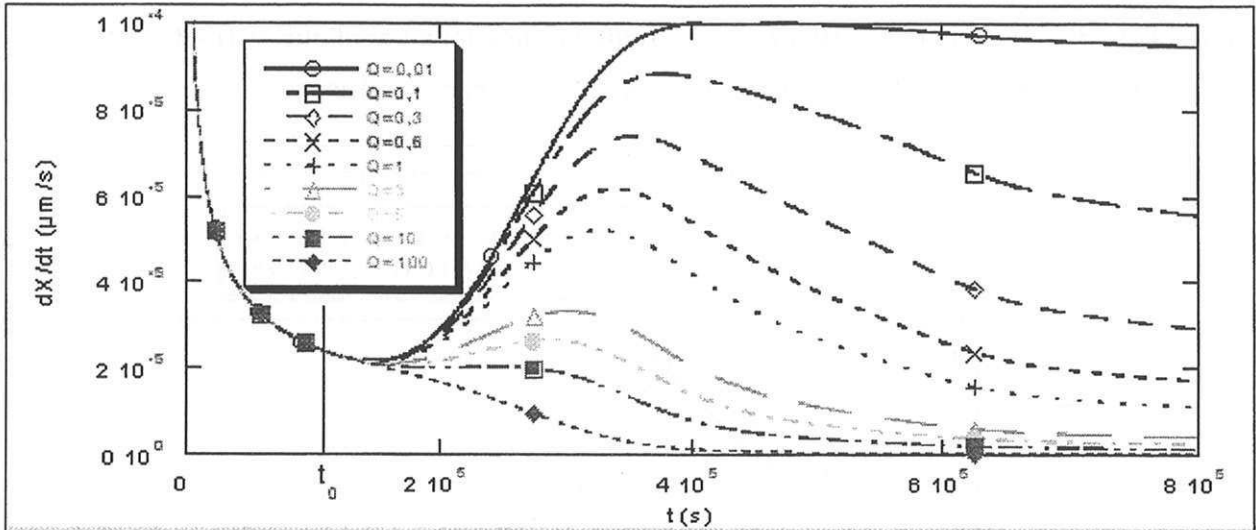


Figure 4.16 : courbes théoriques obtenues à partir du modèle de transition, pour un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface en post-transition et pour différentes valeurs du rapport des réactivités surfaciques de croissance de ces deux étapes.

➤ Evolution du rapport des vitesses au cours de la transition :

Si le régime cinétique des sections passe d'une étape limitante de diffusion à un autre cas pur, les variations du rapport des vitesses (pour un décrochement en température de  $T_1$  à  $T_2$ ) sont strictement monotones au cours du temps. Les figures 4.17a et 4.17b montrent, respectivement, pour un cas pur d'interface et une étape limitante de diffusion en post-transition, les variations du rapport des vitesses au cours de la transition.

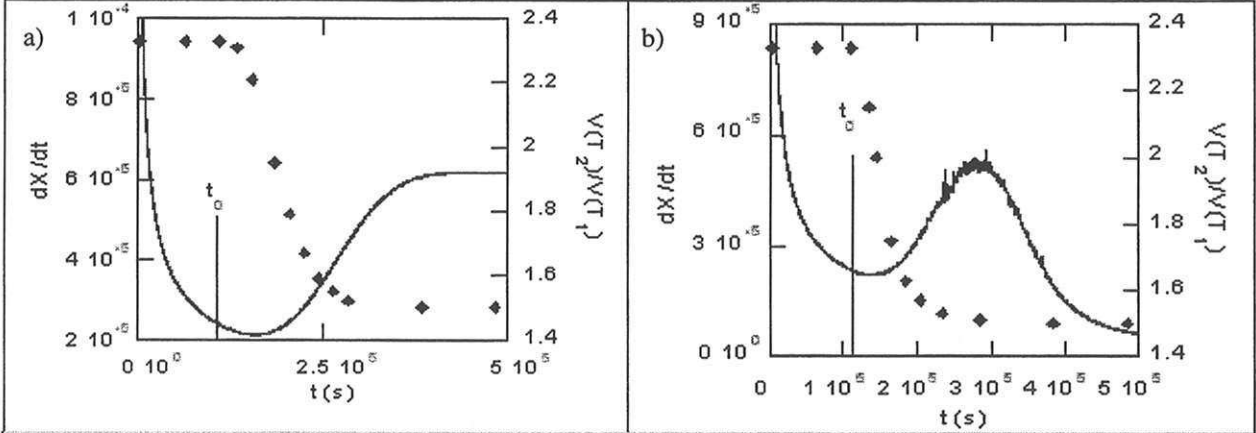
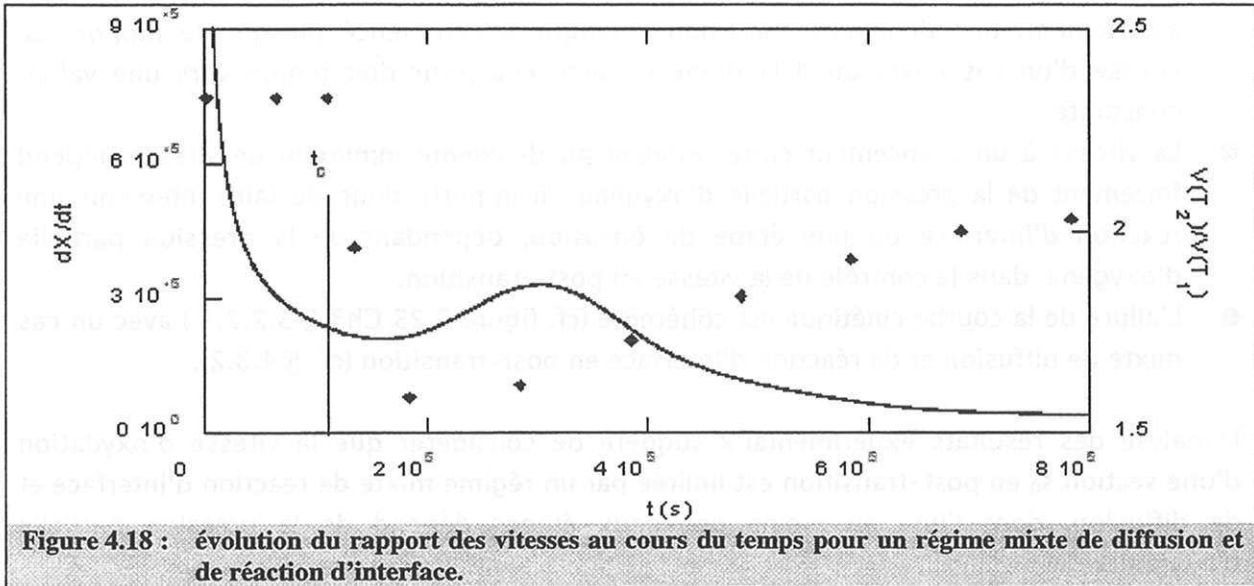


Figure 4.17 : évolution du rapport des vitesses au cours du temps pour (a) un cas pur de diffusion (b) une étape limitante de réaction d'interface en post-transition.

Si le régime cinétique des sections passe d'une étape limitante de diffusion à un régime mixte d'interface et de diffusion, les variations du rapport des vitesses (pour un décrochement de  $T_1$  à  $T_2$ ) peuvent présenter un extremum. La figure 4.18 illustre, pour un régime mixte en post-transition ( $Q=0,3$ ), les variations de ce rapport.

Si toutes les sections sont depuis longtemps passées dans le régime post-transitoire, la vitesse d'oxydation de toutes les sections est alors limitée par l'étape de diffusion du régime mixte puisqu'au-delà d'un certain avancement des sections, l'étape d'interface n'intervient

plus dans le contrôle de la vitesse et le rapport des vitesses tend vers le rapport des réactivités du cas pur de diffusion en post-transition.



En conclusion, si l'évolution du rapport des vitesses au cours de la transition n'est pas strictement monotone alors le régime cinétique des sections en post-transition n'est pas un cas pur.

De même, pour un cas pur en post-transition, les variations du rapport des vitesses obtenu par décrochement en pression sont strictement monotones alors que pour un cas mixte, ce rapport peut passer par un extremum.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'interprétation des systèmes réactionnels en post-transition et, dans un premier temps, à celle de l'oxydation de Zy4 sous oxygène.

### 4.3.3 Oxydation de Zy4 sous oxygène en post-transition

Rappelons brièvement les résultats expérimentaux obtenus après le début de la transition et leur signification en terme de contrôle cinétique :

- ① Au début de la transition, le système ne semble pas être pseudo-stationnaire. En revanche, après le maximum de vitesse, le système tend à être pseudo-stationnaire (cf. Ch3 § 3.2.2.2.1.). Nous considèrerons donc par la suite qu'en première approximation, le système est pseudo-stationnaire pendant la transition et la post-transition.
- ② Le test du  $\phi E$  n'est pas validé en post-transition. Les rapports de vitesse obtenus par décrochement en température sont toujours nettement inférieurs à ceux obtenus en pré-transition et leurs valeurs évoluent constamment au cours de l'oxydation, ce qui signifie que le régime cinétique post-transitoire ne tend pas vers un cas pur de diffusion ou de réaction d'interface (sinon les variations du rapport des vitesses seraient strictement monotones). En effet, ce rapport est de 1,3, après le premier minimum de

vitesse, puis augmente jusqu'à une valeur de 1,9 pour une épaisseur déduite de la prise de masse de 6,5µm. Enfin, il vaut, de nouveau, environ 1,3, au deuxième minimum de vitesse. (cf. tableau 3.14a Ch3 § 3.2.2.2.). Cette dernière valeur indique qu'à cet avancement, une deuxième transition cinétique a commencé puisque le rapport de vitesse d'un cas mixte au delà d'une certaine épaisseur doit tendre vers une valeur constante.

- ③ La vitesse à un avancement correspondant au deuxième minimum de vitesse dépend fortement de la pression partielle d'oxygène ; il importe donc de faire intervenir une réaction d'interface ou une étape de diffusion, dépendant de la pression partielle d'oxygène, dans le contrôle de la vitesse en post-transition.
- ④ L'allure de la courbe cinétique est cohérente (cf. figure 3.25 Ch3 § 3.2.2.1.) avec un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface en post-transition (cf. § 4.3.2).

L'analyse des résultats expérimentaux suggère de considérer que la vitesse d'oxydation d'une section  $s_0$  en post-transition est limitée par un régime mixte de réaction d'interface et de diffusion, dont l'une au moins des deux étapes dépend de la pression partielle d'oxygène.

#### ☛ Représentation des courbes cinétiques :

Pour ce système, l'expression (4.17) peut être utilisée pour décrire les variations de la vitesse au cours de la transition. Il importe néanmoins de modifier légèrement sa forme en tenant compte du modèle physico-chimique proposé en pré-transition (4.20) (loi de diffusion gênée avec couche restreinte) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \left\{ \frac{A}{N_0} \int_{t_0}^t \frac{\gamma_0 (\tau - t_0)^2 s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (\tau - t_0)^3\right) d\tau}{1 + B(X(t) - X(\tau))} + X_0 \Phi_{d_1} \frac{\exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (t - t_0)^3\right)}{X(t) - X_a} \exp(-b(X(t) - X_a)) \right\} \quad (4.19)$$

où A, B et  $\gamma_0 s_0$  sont les paramètres d'ajustement.

Les paramètres  $X_a$  et b ont été définis lors de l'étude de la pré-transition (§ 4.2.1).

Il s'agit maintenant de vérifier si cette modélisation géométrique est en accord avec l'évolution de la vitesse expérimentale.

Les trois lois de variations de  $\gamma$  envisagées ont été testées mais seule la loi parabolique nous permet de décrire de manière satisfaisante les courbes cinétiques.

Notre objectif lors de cette interprétation n'était ni d'ajuster, ni d'optimiser les paramètres du modèle puisqu'il existe, de toute façon, une forte incertitude sur la loi régissant les variations de  $\gamma$ .

Nous avons, néanmoins, essayé manuellement de représenter, au mieux, les variations de la vitesse en jouant sur les paramètres A, B et  $\gamma_0 s_0$ , les deux autres étant fixés par l'interprétation des courbes pré-transitoires.

Comme l'illustre la figure 4.20, il a été possible de décrire les variations d'une isotherme à 490°C en fonction du temps. La courbe théorique a été calculée avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned}\gamma_0 s_0 &= 3,210^{-15} \text{ s}^{-1} \\ A &= 2,910^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \\ B &= 64\end{aligned}$$

Les valeurs des paramètres  $\Phi_{d1}$ , b et  $X_a$  sont les valeurs moyennes à 490°C en pré-transition (cf. § 4.2.1.1). Ces valeurs sont respectivement, pour  $\Phi_{d1}$ , b et  $X_a$ ,  $2,4.10^{-6}$ ; 0,5 et 0,175.

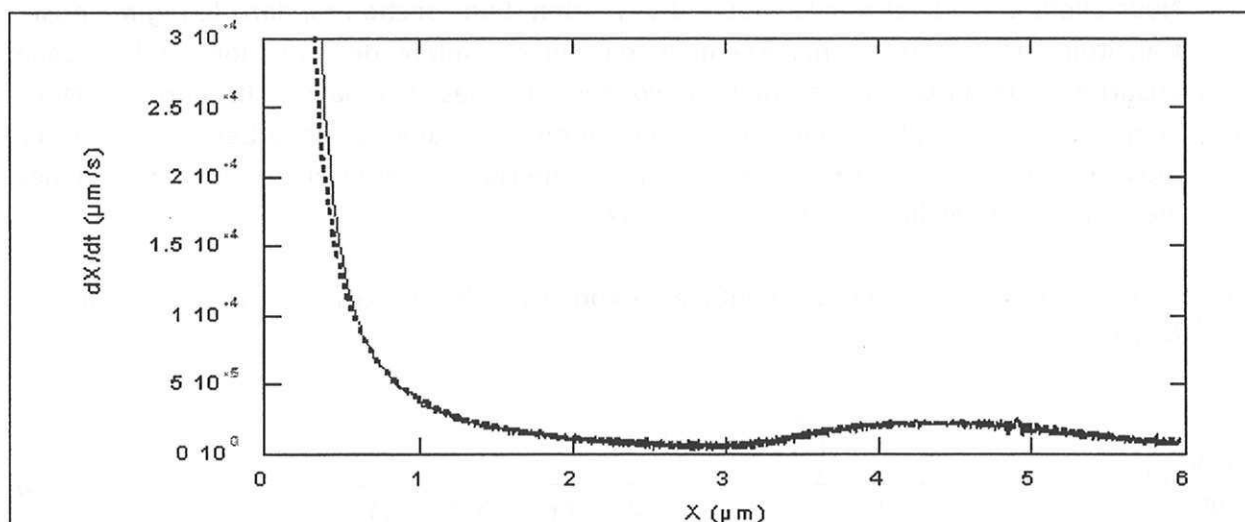


Figure 4.20 : courbe expérimentale d'une isotherme à 490°C (—) et courbe calculée (....) avec le modèle géométrique précédent (Zy4).

Ce modèle permet clairement de décrire de manière satisfaisante les variations de la vitesse de croissance de la couche.

#### ☛ Modélisation physico-chimique :

Compte tenu de la morphologie des couches observées par microscopie électronique à balayage, la couche d'une section, qui est passée du régime pré-transitoire au régime post-transitoire peut être décomposée en trois sous-couches, l'une externe, la deuxième poreuse et l'interne dense. La figure 4.19 décrit la structure de cette section.

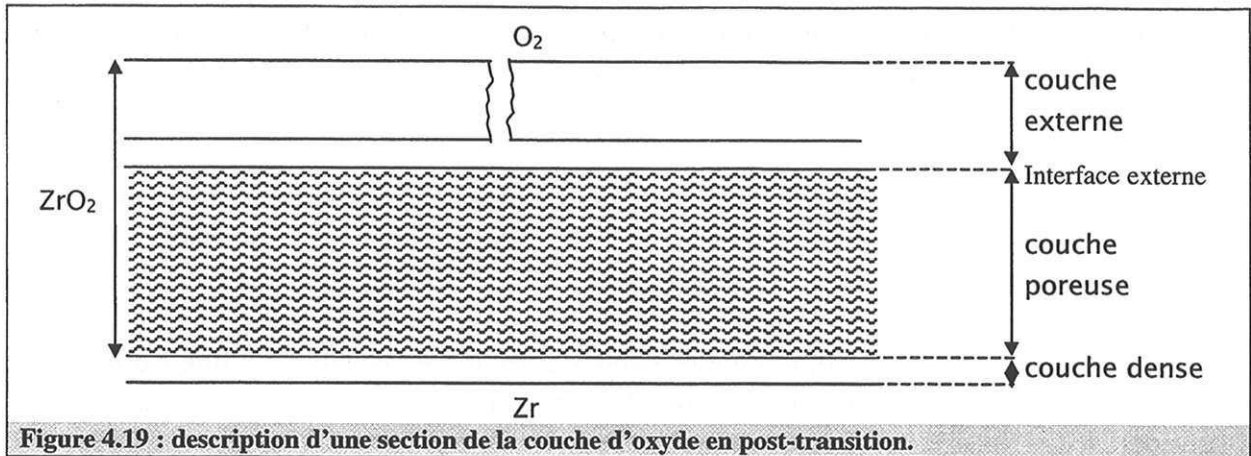


Figure 4.19 : description d'une section de la couche d'oxyde en post-transition.

Etant donné la taille des fissures parallèles et perpendiculaires (cf. Ch3 § 3.3.2), la couche externe sera supposée complètement perméable au milieu oxydant.

- Le mécanisme réactionnel est identique à celui proposé pour l'oxydation de ZrNbO en pré-transition sous oxygène en prenant pour l'interface externe la surface de la couche poreuse (cf. § 4.2.3).

Nous allons considérer que la vitesse d'oxydation d'une section  $s_0$ , dans le régime post-transitoire est contrôlée, par exemple, par un cas mixte de réduction de l'oxygène adsorbé et de diffusion des anions oxygènes adsorbés dans la couche poreuse. Nous supposons, de plus, que la concentration des anions adsorbés à l'interface intermédiaire est négligeable devant celle à l'interface externe et que le transport des électrons n'est pas limitant dans les deux couches.

- La résolution du cas mixte aboutit à l'expression de la vitesse pour une section  $s_0$  (4.19) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{k_2 \left(\frac{K_6}{4}\right)^{1/3} \sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} + \frac{k_2}{q_0 D_{O_2^-} K_2} \left(1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} \left(1 + \left(\frac{K_6}{4}\right)^{1/3} K_2\right)\right)} X_p \quad (4.20)$$

où  $D_{O_2^-}$  est le coefficient de diffusion des anions adsorbés dans la couche poreuse,  $k_2$  la constante de vitesse de la réduction et  $K_i$  la constante d'équilibre de l'étape  $i$ .

- Cohérence des expressions de vitesse avec les effets de pression observés :**

L'étude des variations de la vitesse en fonction de la pression partielle d'oxygène a été réalisée par décrochement au deuxième minimum de vitesse. Or, à cet avancement, une deuxième transition cinétique a probablement commencé.



En dépit de ce fait, nous allons considérer qu'à cette épaisseur (8,5µm), la vitesse de la quasi-totalité des sections est régie par le cas mixte précédemment défini. Dans ce cas, la vitesse à cet instant s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{A}{N_0} \int_{t_0}^t \frac{\gamma_0 (\tau - t_0)^2 s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (\tau - t_0)^3\right) d\tau}{1 + B(X(t) - X(\tau))}$$

avec :  $A = k_2 \left(\frac{K_6}{4}\right)^{1/3} \frac{\sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}}}$

$$B = \frac{k_2}{q_0 D_{O_2} K_2} \left(1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} \left(1 + \left(\frac{K_6}{4}\right)^{1/3} K_2\right)\right) \frac{1}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}}}$$

D'autre part, à cet avancement, nous pouvons légitimement supposer que les épaisseurs des couches poreuses de toutes les sections sont suffisamment grandes pour que la condition suivante soit remplie (ce qui revient à considérer un cas pur de diffusion) :

$$BX_p \gg 1$$

Cette hypothèse est confortée par la forte valeur du paramètre B (B=64) utilisée lors de la simulation de la courbe de vitesse expérimentale.

Dans ces conditions, la vitesse s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{dX}{dt} = V_e q_0 D_{O_2} K_2 \left(\frac{K_6}{4}\right)^{1/3} \frac{\sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} \left(1 + K_2 \left(\frac{K_6}{4}\right)^{1/3}\right)} \int_{t_0}^t \frac{\gamma_0 (\tau - t_0)^2 s_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (\tau - t_0)^3\right) d\tau}{(X(t) - X(\tau))}$$

A cette épaisseur, la vitesse d'oxydation doit donc suivre une loi homographique en racine carrée de la pression partielle d'oxygène du type  $p \frac{\sqrt{P_{O_2}}}{1 + q\sqrt{P_{O_2}}}$ .

Comme l'illustre la figure 4.21, l'adéquation entre cette loi homographique et les points expérimentaux est tout à fait satisfaisante.

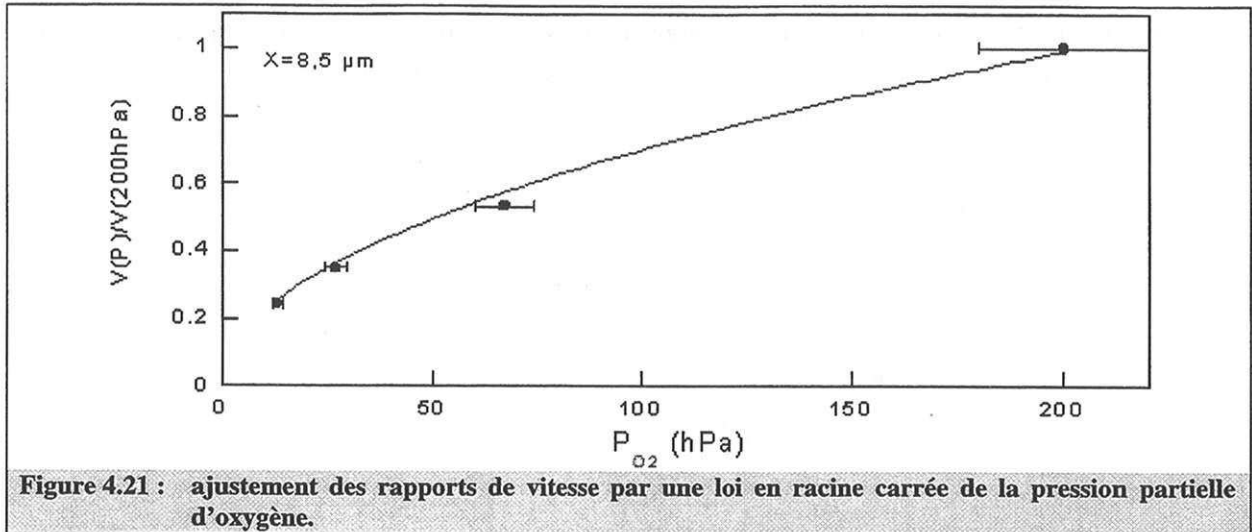


Figure 4.21 : ajustement des rapports de vitesse par une loi en racine carrée de la pression partielle d'oxygène.

En fait, l'ajustement donne une valeur du paramètre  $q$ , négligeable devant 1. Les variations du rapport des vitesses en fonction de la pression partielle d'oxygène suivent, par conséquent, une loi en racine carrée de la pression partielle d'oxygène. Ceci implique que le nombre de sites occupés est très faible devant le nombre de sites libres.

#### ➤ Conclusion sur l'oxydation de Zy4 sous oxygène :

Les modélisations géométrique et physico-chimique sont cohérentes avec les résultats expérimentaux obtenus. En particulier, l'hypothèse d'un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion des anions adsorbés dans la couche poreuse, en post-transition, permet de représenter la courbe cinétique. La dépendance en pression de la vitesse peut être interprétée, pour un avancement proche du deuxième minimum de vitesse, par un cas pur de diffusion des anions adsorbés. Concernant la réaction d'interface, qui intervient dans le régime mixte, nous ne sommes pas en mesure de la déterminer sans ambiguïté car il faudrait connaître les variations de la vitesse en fonction de la pression partielle au maximum de la courbe cinétique d'oxydation ( $X=5\mu\text{m}$  pour une isotherme à  $520^\circ\text{C}$ ).

Etudions, maintenant, l'oxydation de ZrNbO sous oxygène en post-transition.

#### 4.3.4 Oxydation de ZrNbO sous oxygène en post-transition

Rappelons brièvement les résultats expérimentaux obtenus après le régime pré-transitoire :

- ① le système réactionnel en post-transition est pratiquement pseudo-stationnaire (cf. Ch3 § 1.2.3.2.3) ;
- ② le test du  $\Phi E$  en pression n'est pas vérifié en post-transition ;
- ③ le rapport des vitesses en pression augmente fortement lors de la transition puis évolue approximativement dans le même sens que la vitesse, ce qui indique que les vitesses des sections en post-transition sont contrôlées par un cas mixte ;

- ④ la dépendance de la vitesse en pression au 2<sup>e</sup> minimum de vitesse est légèrement plus forte que celle observée en pré-transition (cf. Ch3 § 3.2.2.2.4).

Pour ce système, nous considérerons que le modèle physico-chimique proposé en pré-transition est inchangé (cf. § 1.5).

En revanche, contrairement au régime pré-transitoire, nous supposerons qu'en post-transition, la vitesse des sections  $s_0$  est contrôlée par un régime mixte de réduction des oxygènes à l'interface externe et de diffusion des anions dans la couche poreuse.

- ☛ La vitesse pour une section  $s_0$  en post-transition est donnée par la relation (4.21) analogue à l'équation (4.19) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{k_2 \alpha^2 \sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} + \frac{k_2}{q_0 D_{O^{2-}} K_2} (1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} (1 + \alpha^2 K_2)) X_p} \quad (4.21)$$

où  $\alpha$  est la concentration en électrons déduite de celle en niobium en solution solide dans l'oxyde.

*Remarque :* Quand l'épaisseur de la couche poreuse est suffisamment grande, on retrouve à partir de l'expression de vitesse (4.21), celle du cas pur de diffusion des anions dans la couche poreuse (4.7) présentée en pré-transition.

La modélisation géométrique est analogue à celle proposée pour l'oxydation de  $Zy_4$  sous oxygène en post-transition.

### ☛ Représentation des courbes cinétiques :

D'après l'étude cinétique en pré-transition, il est possible de négliger  $\alpha^2 K_2$  devant 1.

Pour ce système, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde est régie par l'équation (4.22) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{\sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}}} \left\{ \frac{A}{N_0} \int_{t_0}^t \frac{\gamma_0 (\tau - t_0)^2 s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (\tau - t_0)^3\right) d\tau}{1 + B(X(t) - X(\tau))} + C \frac{\exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (t - t_0)^3\right)}{X(t) - X_d} \right\} \quad (4.22)$$

où  $A = k_2 \alpha^2$ ,  $B = \frac{k_2}{q_0 D_{O_2} K_2}$ ,  $C = q_0 D \alpha^2 K_2$  et  $X_d$  est l'épaisseur de la couche dense en pré-transition.

Comme A, B et C sont constants avec la pression partielle d'oxygène, la fonction dépendant de cette variable intensive est séparée des autres termes. Ceux-ci ne varient, en effet, qu'avec la température et le temps. Ceci revient à avoir une expression du type  $\Phi E$  pour la vitesse. Or le test du  $\Phi E$  n'étant pas validé en pression partielle d'oxygène, il n'est pas possible d'envisager les mêmes étapes limitantes que pour Zy4 en post-transition.

En fait, il faudrait envisager d'autres cas mixtes faisant intervenir par exemple l'étape d'adsorption au lieu de la réaction d'interface. Mais la résolution de ce régime mixte est nettement plus complexe et nous n'avons pas eu le temps de traiter mathématiquement ce problème.

#### **4.3.5 Conclusion sur l'oxydation sous oxygène en post-transition**

Le modèle géométrique proposé décrit bien l'allure générale des courbes obtenues pour les deux alliages, en particulier si on considère un cas mixte d'interface et de diffusion.

En ce qui concerne le Zy4, le modèle permet également d'interpréter l'influence de la pression partielle d'oxygène.

Pour ZrNbO, nous n'avons pas pu conclure simplement, il faudrait poursuivre le raisonnement en envisageant d'autres étapes limitantes d'interface ou d'autres mécanismes (espèces adsorbées  $O^-$ ,  $O_2^- \dots$ ).

Intéressons-nous maintenant aux régimes post-transitoires sous vapeur d'eau/hydrogène.

#### **4.3.6 Oxydation de Zy4 sous vapeur d'eau/hydrogène en post-transition**

Analysons, préalablement, les principaux résultats expérimentaux et exprimons leurs implications physico-chimiques.

- ① Le système pour chaque réaction est considéré comme pseudo-stationnaire.
- ② Le test du  $\Phi E$  n'est pas vérifié en température ni en pression. Par conséquent, le régime des sections en post-transition n'est pas un cas pur de diffusion, rigoureusement identique à celui du régime pré-transitoire.
- ③ Au cours de la transition cinétique la couche d'oxyde devient relativement perméable au milieu oxydant. Ce dernier peut alors probablement pénétrer jusqu'au voisinage de l'interface métal/oxyde.

De plus, d'après la corrélation établie au Chapitre 3 sur la correspondance entre les épaisseurs des fissures à la surface et celle des maxima de vitesse, l'oscillation de la

vitesse est probablement liée à une modification périodique de la structure de la couche. Cette corrélation a déjà été mise en évidence par d'autres auteurs<sup>(Bos99)</sup>.

- ④ Les pressions partielles de vapeur d'eau et d'hydrogène ont un effet accélérateur sur la vitesse d'oxydation en post-transition et l'influence de ces deux variables intensives décroît avec l'avancement. Quantitativement, la variation de vitesse liée à un décrochement en pression partielle de vapeur d'eau, pour une épaisseur déduite de la prise de masse de  $6,5\mu\text{m}$ , est pratiquement proportionnelle à l'augmentation de pression. En revanche, en condition isobare, la vitesse moyenne observée sur les courbes cinétiques (cf. Ch3 § 3.2.1.) croît faiblement avec cette variable.
- ⑤ La spectroscopie à décharge lumineuse a mis en évidence l'accumulation d'hydrogène au voisinage de l'interface métal/oxyde. Cependant, la localisation précise de cet élément n'a pu être établie. Nous considérerons par la suite que l'hydrogène est principalement localisé dans l'alliage.
- ⑥ La fraction d'hydrogène absorbée par le métal est pratiquement constante ( $\sim 50\%$ ) au delà d'un certain avancement en post-transition. Ceci traduit le fait que la vitesse d'hydruration est sensiblement égale à la vitesse d'oxydation.
- ⑦ Concernant les variations de la vitesse de prise de masse, la courbe présente une première accélération pour un domaine d'épaisseur compris entre 4 et  $7\mu\text{m}$ , puis un point d'inflexion. Après ce point, la vitesse croît, de nouveau, pour atteindre un maximum à une épaisseur de  $12\mu\text{m}$ . Enfin, elle diminue et présente un minimum à  $16\mu\text{m}$ . Au-delà, un régime sinusoïdal amorti semble se mettre en place dont la période d'oscillation est de  $8\mu\text{m}$  (cf. Ch3 § 3.2.1). L'allure générale de cette courbe est relativement complexe et sera donc difficile à représenter.

### ☛ Hypothèses et bases de la modélisation :

Au moment de la transition d'une section, l'épaisseur de la couche de diffusion diminue fortement et la diffusion dans cette partie ne participe plus au contrôle de la vitesse.

Comme le milieu accède pratiquement à l'interface métal/oxyde, nous considérerons que le régime cinétique des sections en post-transition est, sur le domaine d'épaisseur compris entre 3 et  $8\mu\text{m}$ , limité par un cas pur de réaction à l'interface externe de la couche dense restante. De plus, nous supposerons que la couche formée lors de la croissance des sections en post-transition est totalement perméable au milieu oxydant.

Au delà du point d'inflexion, nous considérerons qu'une couche poreuse croît à la surface du film dense et qu'il se met en place un régime mixte de réaction d'interface et de diffusion.

- Remarques :
- ① *P. Rüdling<sup>(Rüd99)</sup> avait suggéré que le mécanisme réactionnel en post-transition était différent de celui de la pré-transition. Les résultats des tests du  $\Phi E$  en pression et en température, la dépendance de la vitesse avec la pression partielle de vapeur d'eau et d'hydrogène ainsi que l'augmentation de la fraction d'hydrogène absorbée par le métal en post-transition vont dans le sens de cette interprétation.*
  - ② *La prise de masse correspondant à l'hydruration est négligeable devant celle due à l'oxydation, étant donnée la masse atomique de l'hydrogène.*

## Représentation des courbes cinétiques :

La modélisation géométrique est analogue à celle proposée pour l'oxydation de Zy4 sous oxygène en post-transition.

Sur le domaine d'épaisseur compris entre 3 et 8  $\mu\text{m}$ , la vitesse de croissance de la couche d'oxyde est régie par l'équation (4.23), qui vient de l'expression (4.15) en remplaçant la loi de diffusion normale par la loi de diffusion gênée à couche restreinte :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \left\{ \frac{\Phi_{\text{post}}}{N_0} \int_{t_0}^t \gamma_0 (\tau - t_0)^2 s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (\tau - t_0)^3\right) d\tau + X_0 \Phi_{d_1} \frac{\exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (t - t_0)^3\right)}{X(t) - X_a} \exp(-b(X(t) - X_a)) \right\} \quad (4.23)$$

où  $\Phi_{d_1} \approx \frac{DK_5^{1/6}}{2^{2/3} X_0}$ ,  $X_a$  est l'épaisseur de la couche amorphe en pré-transition et  $b$  le nombre de barrières infranchissables par unité de longueur.

Les trois grandeurs,  $\Phi_{d_1}$ ,  $X_a$  et  $b$  ont été déterminées lors de l'interprétation des courbes cinétiques en pré-transition. Pour l'expérience considérée, les valeurs de ces grandeurs sont respectivement  $7,6 \cdot 10^{-6}$ , 0,17 et 0,36.

Sur le domaine d'épaisseur compris entre 8 et 16  $\mu\text{m}$ , la vitesse de croissance de la couche d'oxyde s'écrit comme suit (4.24) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \left\{ \frac{\Phi_{i_2}}{N_0} \int_{t_1}^t \frac{\gamma'_0 (\tau - t_1)^2 s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma'_0 s_0}{3} (\tau - t_1)^3\right)}{1 + \frac{\Phi_{i_2}}{\Phi_{d_2}} \frac{(X(t) - X(\tau))}{X_0}} d\tau + X_0 \Phi_{\text{post}} \exp\left(-\frac{\gamma'_0 s_0}{3} (t - t_1)^3\right) \right\} \quad (4.24)$$

où  $\Phi_{\text{post}}$ ,  $\Phi_{i_2}$ ,  $\Phi_{d_2}$  sont respectivement la réactivité de croissance du régime post-transitoire sur le domaine d'épaisseur compris entre 3 et 8  $\mu\text{m}$  et celles de la réaction d'interface externe et de la diffusion du régime mixte ( $X$  compris entre 8 et 16  $\mu\text{m}$ ),  $t_1$  le temps correspondant à une épaisseur déduite de la prise de masse de 8  $\mu\text{m}$  et  $\gamma'_0$  est la fréquence de transformation des sections qui passent du cas pur d'interface au régime mixte.



Nous présenterons l'expression des réactivités de croissance en post-transition lors de la modélisation physico-chimique de ces deux régimes.

Comme l'illustre la figure 4.24, la courbe de vitesse au cours de la transition cinétique peut être décrite en considérant la succession des deux modèles géométriques précédents.

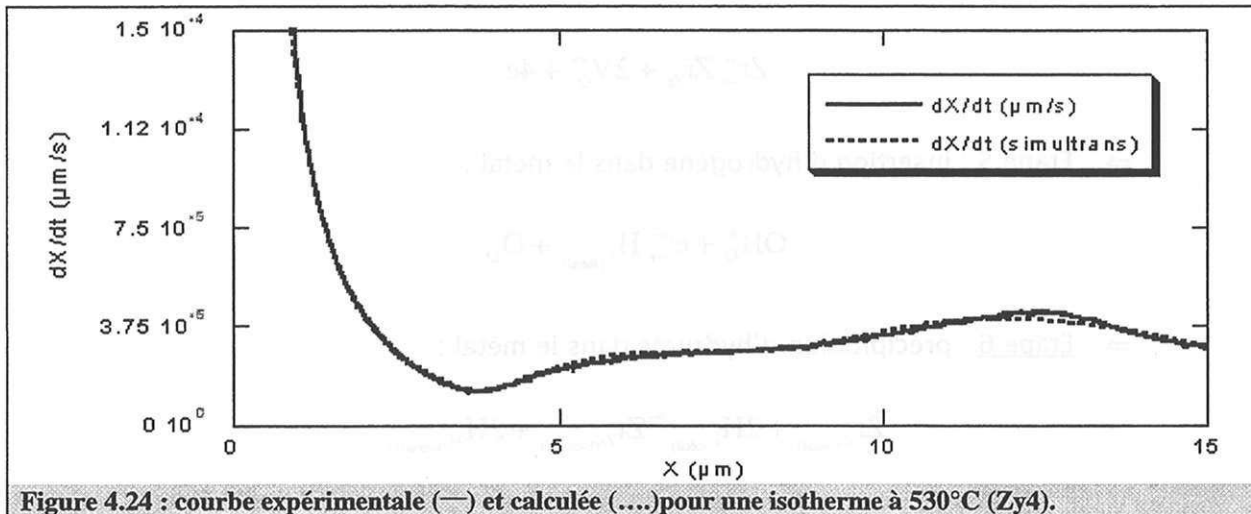


Figure 4.24 : courbe expérimentale (—) et calculée (....) pour une isotherme à 530°C (Zy4).

Les paramètres utilisés sont les suivants :

- $\Phi_{\text{post}} = 1,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
- $\gamma_{\text{O}_2\text{O}} = 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$
- $\gamma'_{\text{O}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$
- $\Phi_{i2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
- $\Phi_{d2} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

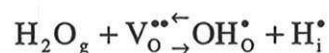
### ☛ Modélisation physico-chimique et cohérence avec les effets de pression :

#### A. Domaine d'épaisseur équivalente compris entre 3 et 8 μm

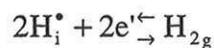
#### ➤ Mécanisme réactionnel d'oxydation en post-transition :

① Interface externe :

⇒ Etape 1 : réaction d'interface externe :



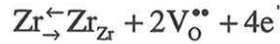
⇒ Etape 2 : désorption de l'hydrogène :



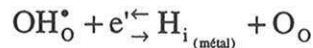
⇒ Etape 3 : diffusion des lacunes, des électrons et des ions hydroxydes dans la couche dense restante.

② Interface interne :

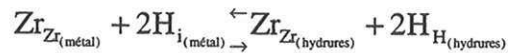
⇒ Etape 4 : réaction d'interface interne :



⇒ Etape 5 : insertion d'hydrogène dans le métal :



⇒ Etape 6 : précipitation d'hydrures dans le métal :



Si la réaction d'interface externe est limitante, la vitesse post-transitoire des sections s'exprime de la manière suivante (4.25) :

$$\Phi_{\text{post}} = k_1 \left( \frac{K_4}{2^2} \right)^{1/6} P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.25)$$

*Remarque :* Ce mécanisme permet d'expliquer la présence d'hydrogène dans le métal. Il prévoit même que la fraction absorbée soit de 50 % si la réaction bilan s'écrit :



Finalement, compte tenu de l'expression de vitesse (4.25), la vitesse d'accroissement de la couche s'exprime comme suit (4.26) :

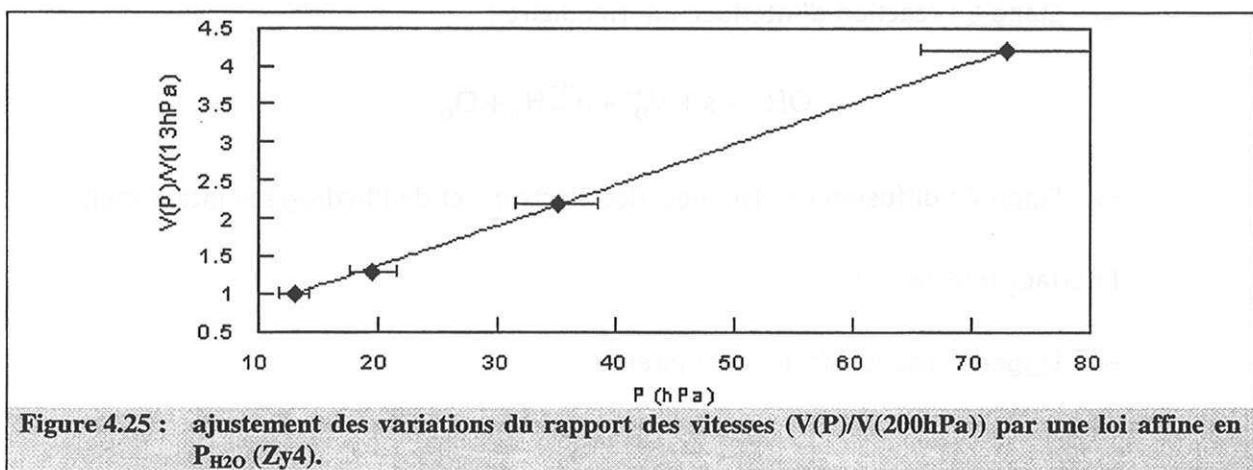
$$\frac{dX}{dt} = V_e \left\{ \frac{k_1'}{N_0} P_{\text{H}_2\text{O}} \int_{t_0}^t \gamma_0 (\tau - t_0)^2 s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (\tau - t_0)^3\right) d\tau + X_0 \Phi_{d_1} \frac{\exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (t - t_0)^3\right)}{X(t) - X_a} \exp(-b(X(t) - X_a)) \right\} \quad (4.26)$$

avec  $k_1' = 2k_1 \left( \frac{K_4}{2^2} \right)^{1/6}$ .

D'après cette expression, les variations du rapport des vitesses en fonction de la pression doivent suivre une loi affine du type  $A+BP_{H_2O}$  (A et B sont les paramètres d'ajustement à l'avancement considéré).

Comme l'illustre la figure 4.25, l'adéquation entre les points expérimentaux obtenus par décrochement à un avancement de  $6,5\mu\text{m}$  (cf. figure 3.21) et la loi précédente est tout à fait satisfaisante. Les valeurs des paramètres ajustés sont respectivement, pour A et B, 0,05 et 0,3.

*Remarque :* Au point d'inflexion, la vitesse devrait atteindre des valeurs supérieures aux valeurs initiales en pré-transition (cas pur de diffusion), si toutes les sections avaient changé de régimes cinétiques. Donc vraisemblablement, seule une fraction des sections a atteint le régime post-transitoire.



Finalement, pour ce domaine, les modélisations physico-chimiques et géométriques proposées permettent de décrire les résultats expérimentaux.

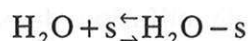
### B. Domaine d'épaisseur équivalente compris entre 8 et 16 $\mu\text{m}$

Nous allons considérer qu'il se forme à l'interface externe des ions hydroxydes, qui vont diffuser, à travers les pores d'une couche croissant en surface d'une fine couche dense.

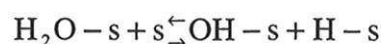
#### ↘ Mécanisme réactionnel à deux couches :

① Interface externe :

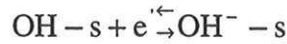
⇒ Etape 1 : adsorption :



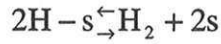
⇒ Etape 2 : dissociation des molécules adsorbées :



⇒ Etape 3 : réduction des ions hydroxydes :



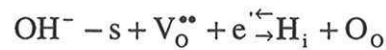
⇒ Etape 4 : désorption de l'hydrogène :



⇒ Etape 5 : diffusion des ions hydroxydes adsorbés  $\text{OH}^-_s$  et des électrons.

② Interface intermédiaire (couche poreuse-couche dense) :

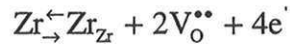
⇒ Etape 6 : réaction d'interface intermédiaire :



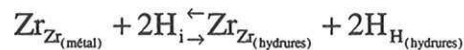
⇒ Etape 7 : diffusion des lacunes, des électrons et de l'hydrogène interstitiel.

③ Interface interne :

⇒ Etape 8 : réaction d'interface interne :



⇒ Etape 9 : précipitation d'hydrures dans le métal :



Ce mécanisme est cohérent avec la fraction d'hydrogène absorbée par le métal puisque 50 % de l'hydrogène issu de la vapeur d'eau se désorbe et que l'autre partie diffuse sous forme d'ions hydroxydes adsorbés.

La réaction chimique s'écrit, pour ce mécanisme, de la façon suivante :



Sur ce domaine d'épaisseur, nous avons considéré que le régime cinétique des sections était un cas mixte pseudo-stationnaire de diffusion dans la couche poreuse et de réaction d'interface, étant données les variations du rapport des vitesses avec la pression en fonction de l'avancement.

## ☛ Cohérence du modèle avec les effets de pression :

Pour que le cas mixte envisagé en post-transition soit cohérent avec la modélisation géométrique proposée, il importe que le théorème des lenteurs soit applicable. Or, comme la séquence réactionnelle n'est pas linéaire simple, ce théorème n'est pas valable.

C'est pourquoi, nous nous limiterons, au-delà d'un certain avancement, à la considération du cas pur de diffusion des ions hydroxydes dans la couche poreuse.

Rappelons que nous avons étudié, pour trois épaisseurs de décrochements (6,5 ; 11,7 et 14,5 $\mu\text{m}$ ), les variations de la vitesse en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau (cf. §3.2.1.3.3). Or, à 14,5 $\mu\text{m}$ , la vitesse n'a pas atteint le deuxième minimum de vitesse, lequel indique approximativement le début d'une nouvelle transition cinétique. On peut donc légitimement considérer qu'à cette épaisseur, la vitesse de toutes les sections est limitée par la diffusion des ions hydroxydes dans la couche poreuse.

L'expression de la vitesse d'une section pour cette étape limitante s'écrit sous la forme suivante :

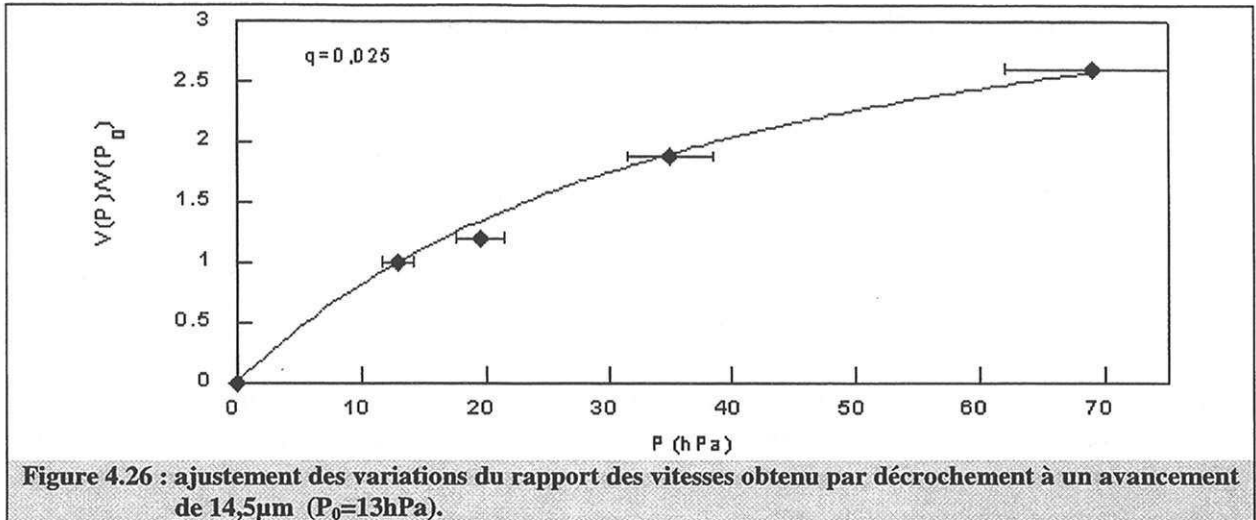
$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{D_{\text{OH}^-}}{X_p} q_0 \frac{2^{1/3} K_8^{1/6} K_3 K_2}{\sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{K_4}}} \frac{K_1 P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left( 1 + K_1 P_{\text{H}_2\text{O}} \left( 1 + \frac{2^{1/3} K_8^{1/6} K_3 K_2 \sqrt{K_4}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} + \frac{\sqrt{K_4}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} K_2 \right) + \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{K_4}} \right)}$$

Finalement, la vitesse d'accroissement de la couche à cette épaisseur de 14,5 $\mu\text{m}$  est régie par la relation (4.27) :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e q_0 D_{\text{OH}^-} 2^{1/3} K_8^{1/6} K_3 K_2 K_1 P_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{K_4}} \left( 1 + K_1 P_{\text{H}_2\text{O}} \left( 1 + \frac{2^{1/3} K_8^{1/6} K_3 K_2 \sqrt{K_4}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} + \frac{\sqrt{K_4}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} K_2 \right) + \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{K_4}} \right)} \int_{t_1}^t \frac{\gamma_0 (\tau - t_1)^2 s_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (\tau - t_1)^3\right) d\tau}{(X(t) - X(\tau))} \quad (4.27)$$

D'après le modèle précédent, la vitesse suit une loi homographique en pression partielle de vapeur d'eau du type  $p \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + qP_{\text{H}_2\text{O}}}$ .

La figure 4.26 représente l'ajustement avec la loi homographique des variations du rapport de vitesse obtenu par décrochement à un avancement de 14,5  $\mu\text{m}$ .



L'adéquation entre la loi de pression et les points expérimentaux est satisfaisante.

Les modélisations proposées, qu'elles soient géométriques ou physico-chimiques, permettent de décrire les courbes cinétiques et d'expliquer les effets de pression.

- Remarques :
- ① Etant données les études réalisées sur l'effet catalytique de la vapeur d'eau sur le grossissement de grains, sur la transformation polymorphique quadratique-monoclinique<sup>(Met92)</sup> et sur la microstructure d'une poudre de zircone massive<sup>(Guo98)</sup>, les effets de pression partielle de vapeur d'eau sur la couche de zircone peuvent expliquer le fait que des courbes isobares différentes ne donnent pas des rapports de vitesse identiques à ceux obtenus par décrochement.
  - ② D'autres mécanismes réactionnels sont envisageables. En particulier nous aurions pu supposer une désorption de l'hydrogène à l'interface intermédiaire dans les pores, cet hydrogène pouvant être absorbé par les précipités puis se dissoudre dans la matrice. C'est une autre voie possible pour l'absorption de l'hydrogène par le métal<sup>(Le198)</sup>.

#### 4.3.7 Oxydation de ZrNbO sous vapeur d'eau/hydrogène en post-transition

Compte tenu de la longueur temporelle des expérimentations, l'étude de cet alliage a été moins approfondie.

- ① En première approximation, nous supposons que le système pendant la transition et la post-transition est pseudo-stationnaire.
- ② Au cours de la transition cinétique, laquelle débute nettement avant le minimum de vitesse, le rapport des vitesses décroît de 2,15 à 1,55. Le test du  $\Phi E$  paraît vérifié, au delà d'une épaisseur de 18  $\mu$ m en post-transition. De plus, pour une épaisseur supérieure à 18 $\mu$ m, le profil cinétique est linéaire. On en déduit que le régime cinétique post-transitoire est contrôlé par une étape d'interface.
- ③ La pression partielle de vapeur d'eau a un effet accélérateur en post-transition. La pression d'hydrogène, quant à elle, joue un rôle mineur.



- ④ Comme l'oxydation de Zy4, la quantité d'hydrogène absorbé par le métal croît nettement après le minimum de vitesse. Quantitativement, la fraction d'hydrogène en post transition est de l'ordre de 33%.
- ⑤ Concernant l'évolution de la structure de la couche d'oxyde au cours de la transition, celle-ci se traduit par une dégradation forte de la couche. Localement, apparaissent des fissures perpendiculaires à l'aplomb desquelles se trouve un réseau de fissures parallèles à l'interface métal-oxyde. Ces zones présentent de nettes avancées à l'oxydation comparativement à celles dont la vitesse est encore limitée par le régime pré-transitoire.

☛ **Représentation des courbes cinétiques :**

Comme le profil cinétique est linéaire en post-transition, la vitesse d'oxydation est contrôlée par un cas pur de réaction d'interface.

L'expression de la vitesse d'accroissement de la couche pour une transition d'un cas pur de diffusion à un régime d'interface s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \left\{ \frac{\Phi_i}{N_0} \int_{t_0}^t \gamma_0 (\tau - t_0)^2 s_0 N_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (\tau - t_0)^3\right) d\tau + X_0 \Phi_{d_1} \frac{\exp\left(-\frac{\gamma_0 s_0}{3} (t - t_0)^3\right)}{X(t) - X_d} \exp(-b(X(t) - X_d)) \right\}$$

Le résultat de cette simulation est présenté sur la figure 4.27.

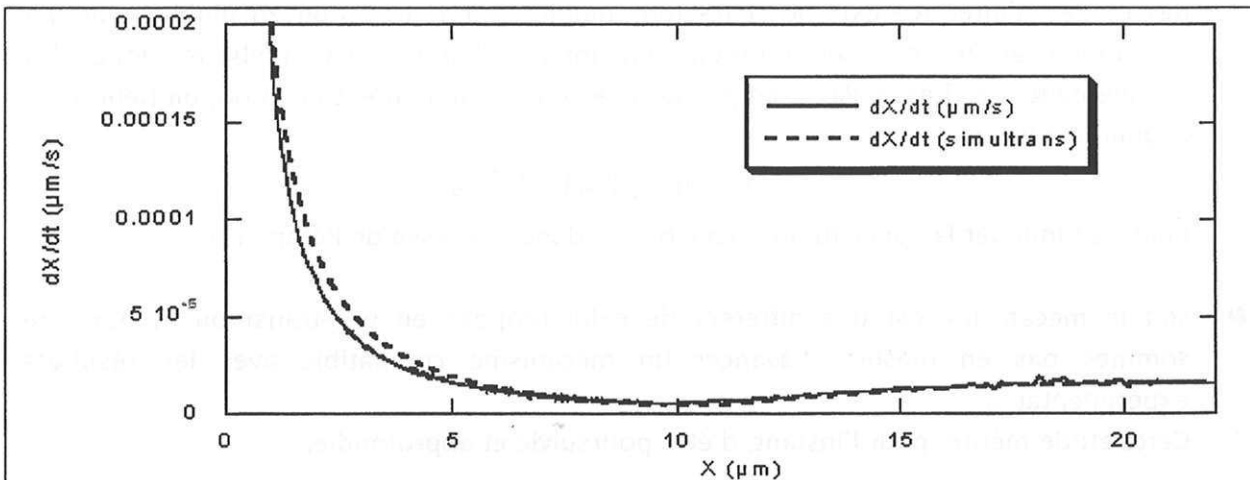


Figure 4.27 : simulation d'une courbe expérimentale isotherme à 530°C.

Les valeurs des paramètres introduits sont les suivantes :

$$X_d = 0 \mu\text{m}$$

$$\gamma_0 s_o = 0,510^{-17} \text{ s}^{-1}$$

$$\phi_i = 2,910^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

$$\phi_{d_1} = 1,210^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

$$b = 0,2 \mu\text{m}^{-1}$$

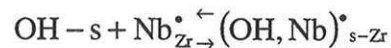
L'adéquation entre la courbe calculée et la courbe expérimentale est satisfaisante.

#### • Tentative d'interprétation du régime cinétique en post-transition :

D'après la courbe cinétique (figure 4.27), pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 5 $\mu\text{m}$ , la vitesse en pré-transition est supérieure à celle observée en post-transition. Par conséquent, si les vitesses des différentes étapes sont sensiblement les mêmes en pré- et en post-transition, la réaction d'interface limitante en post-transition n'est pas une étape du mécanisme pré-transitoire.

Deux possibilités peuvent être envisagées pour expliquer le régime cinétique en post-transition :

- ① Une réaction d'interface du mécanisme en pré-transition présente une vitesse post-transitoire nettement inférieure à sa valeur en pré-transition ; pour expliquer cette variation, on peut imaginer, par exemple, qu'au cours du temps, les ions niobium ségrègent progressivement à la surface des pores (P. Bossis<sup>(Bos99)</sup> a en effet mis en évidence expérimentalement une ségrégation superficielle du niobium à l'interface externe). S'il existe des équilibres d'associations entre les intermédiaires réactionnels des étapes d'interface externe et les ions niobium, la ségrégation en niobium induira des modifications de concentrations en intermédiaires réactionnels et donc des changements de vitesse. Par exemple, avec les étapes de la pré-transition, on peut avoir l'équilibre suivant :



qui fera diminuer la concentration en OH-s et donc la vitesse de l'étape (3).

- ② soit le mécanisme est très différent de celui proposé en pré-transition et nous ne sommes pas en mesure d'avancer un mécanisme compatible avec les résultats expérimentaux.

Cette étude mérite, pour l'instant, d'être poursuivie et approfondie.

**Finalement, nous nous limiterons à la conclusion suivante : le régime cinétique sur le domaine étudié est contrôlée par une étape d'interface, dont la vitesse dépend fortement de la pression partielle de vapeur d'eau.**

#### **4.3.8 Conclusion sur l'oxydation sous vapeur d'eau en post-transition**

---

L'allure de la courbe cinétique de Zy4 est très différente de celle obtenue lors de l'oxydation de ZrNbO.

Etant donné le profil linéaire des courbes en post-transition pour ZrNbO, la vitesse est contrôlée par une réaction d'interface. La modélisation géométrique proposée permet de décrire les variations de la vitesse pendant la transition cinétique.

Concernant l'alliage Zy4, nous avons distingué deux domaines d'avancement. Pour le domaine d'épaisseur compris entre 3 et 8 $\mu\text{m}$ , nous avons supposé qu'à certains endroits, le milieu oxydant accédait pratiquement à l'interface externe d'une fine couche dense et que la vitesse d'oxydation dans ce cas était contrôlée par un cas pur de réaction d'interface. Au delà du point d'inflexion, nous avons considéré que la vitesse des sections dans ce domaine était régie par un cas mixte de diffusion des ions hydroxydes à la surface des pores et de réaction d'interface.

La modélisation géométrique permet de représenter l'évolution de la vitesse au cours du temps. Enfin, pour un avancement suffisant, un cas pur de diffusion des ions hydroxydes dans la couche poreuse est compatible avec les effets de pression.



## CONCLUSION

Notre étude portait essentiellement sur le comportement à l'oxydation de deux alliages de zirconium, le Zircaloy-4 et le ZrNbO. L'approche expérimentale basée sur la méthode des décrochements s'est révélée particulièrement intéressante pour valider (ou pas) l'hypothèse d'un régime cinétique limitant. Elle a permis de plus d'évaluer quantitativement l'influence des pressions partielles de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur la vitesse d'une réaction complexe du fait de la modification de la configuration des zones réactionnelles au cours du temps. Nos travaux ont mis en évidence des différences notables de vitesse d'oxydation entre ces deux alliages :

- ☛ En pré-transition, la vitesse d'oxydation de Zy4, quelle que soit l'atmosphère, est limitée par la diffusion des lacunes dans une couche d'oxyde dense. En revanche, pour ZrNbO, une étape limitante de diffusion d'espèces adsorbées dans une couche poreuse est compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux.
- ☛ Quel que soit le système considéré, le régime cinétique post-transitoire n'est plus contrôlé par l'étape limitante en pré-transition. A l'exception de l'oxydation de ZrNbO sous vapeur d'eau, la vitesse en post-transition est régie par un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion.

Le tableau ci-dessous synthétise l'ensemble des conclusions auxquelles nous avons abouti en termes de régime limitant et de zones réactionnelles correspondantes.

	Zy4	Zy4	ZrNbO	ZrNbO
atmosphère	Pré-transition	Post-transition	Pré-transition	Post-transition
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	-diffusion des lacunes d'oxygène -couche dense	-cas mixte de réaction d'interface et de diffusion des ions hydroxydes adsorbés -interface externe -surface des pores de la couche poreuse	- diffusion des ions hydroxydes adsorbés -surface des pores de la couche poreuse	-réaction d'interface - interface ?
O <sub>2</sub>	-diffusion des lacunes d'oxygène -couche dense	-cas mixte de réaction d'interface et de diffusion des ions oxygène adsorbés -interface ? -surface des pores de la couche poreuse	- diffusion d'ions oxygène adsorbés -surface des pores de la couche poreuse	-cas mixte de réaction d'interface et de diffusion des ions oxygène adsorbés -interface externe -surface des pores de la couche poreuse

### ☛ Pré-transition :

Les résultats des tests révèlent que l'hypothèse de l'étape limitante est justifiée, quels que soient l'alliage et l'atmosphère. Cette conclusion n'est pas en accord avec les dernières interprétations du régime cinétique de ZrNbO par un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion<sup>(Ver00)</sup>.

L'étude de l'influence sur la vitesse de la pression du gaz oxydant montre que les réactivités surfaciques de croissance, quelle que soit l'atmosphère, sont différentes entre les deux alliages. Pour Zy4, l'absence d'effet de pression est cohérent avec une étape limitante de diffusion des lacunes dans la couche d'oxyde. Un modèle de diffusion gênée à couche restreinte permet de représenter parfaitement les variations de la vitesse au cours de l'oxydation. Le processus d'oxydation a été décrit par un mécanisme réactionnel simple, faisant intervenir une couche amorphe de sous-oxydes ne participant pas au contrôle de la vitesse et une couche d'oxyde dense où a lieu l'étape limitante. En revanche, les résultats expérimentaux obtenus avec ZrNbO sont incompatibles avec le mécanisme réactionnel proposé pour Zy4. Indépendamment de l'atmosphère, un modèle physico-chimique à deux couches, l'une dense interne et l'autre externe « poreuse », permet d'interpréter l'ensemble des effets observés. En particulier, une étape limitante de diffusion d'espèces adsorbées à la surface des pores permet d'expliquer, quelle que soit l'atmosphère, la dépendance de la vitesse avec la pression, l'effet d'un dépôt de platine et l'influence de la concentration en niobium dans l'alliage.

De cette interprétation du régime cinétique en pré-transition de ZrNbO, il faut retenir que la concentration de l'espèce diffusante impliquée dans l'étape limitante est nécessairement régie par l'équilibre thermodynamique d'une réaction quasi-chimique à l'interface externe.

Concernant l'effet des précipités et des éléments d'addition, notre étude a révélé que quelle que soit l'atmosphère, les éléments d'addition de Zy4, comme ses précipités, n'avaient aucune influence sur la vitesse d'oxydation en pré-transition. Seule la quantité de niobium dans la couche d'oxyde (et donc dans l'alliage) modifie la vitesse. Par conséquent, l'étude cinétique à basse pression de vapeur d'eau (10–100hPa) n'est pas représentative des phénomènes se produisant à haute pression.

### ☛ Post-transition :

Pour décrire l'allure des courbes cinétiques expérimentales en post-transition, nous avons élaboré un modèle géométrique, basé sur un découpage de la surface en différentes sections passant progressivement du régime pré-transitoire au régime post-transitoire. En considérant que la fréquence de transformation des sections suit une loi parabolique en fonction du temps et que le système réactionnel de chaque section est pseudo-stationnaire, cette modélisation géométrique permet, indépendamment du système réactionnel, de représenter les courbes expérimentales.

Soulignons que, pendant la transition, la détermination des étapes limitantes d'un mécanisme réactionnel donné est relativement difficile puisque la vitesse de la réaction est la



somme de la contribution cinétique des sections en pré-transition et de celles déjà en post-transition.

Le résultat original de cette étude, qui remet en question l'interprétation classique de régimes diffusionnels successifs, est que, quels que soient l'alliage et l'atmosphère, la vitesse en post-transition n'est pas contrôlée par l'étape limitante de diffusion en pré-transition.

Pour Zy4, tous nos résultats confirment cette affirmation. En effet, le test du  $\Phi E$  n'est pas vérifié et la vitesse dépend de la pression partielle du gaz oxydant, contrairement à la réactivité de croissance en pré-transition. Enfin, la considération d'un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion en post-transition est susceptible d'expliquer les résultats expérimentaux.

De même, pour ZrNbO, comme le test du  $\Phi E$  sous oxygène n'est pas vérifié en post-transition, seul un régime mixte de diffusion et de réaction d'interface permet de représenter les courbes cinétiques et les variations du rapport des vitesses au cours du temps.

Sous vapeur d'eau, l'hypothèse d'une étape limitante d'interface permet d'expliquer le profil linéaire de la vitesse d'oxydation de ZrNbO et la variation du rapport des vitesses entre la pré- et la post-transition.

Enfin, l'étude de l'influence sur la vitesse de la pression en post-transition nous a permis de déterminer les étapes limitantes de diffusion intervenant dans les cas mixtes post-transitoires. En particulier, une diffusion en surface des pores d'espèces adsorbés permet d'expliquer la dépendance de la vitesse avec la pression.

#### ☛ Perspectives :

D'une manière générale, la méthode utilisée a permis de mettre clairement en évidence les effets de pression de gaz, quel que soit le système considéré. Cependant, il n'a pas toujours été possible de valider correctement les modèles proposés.

En particulier, pour approfondir les mécanismes en post-transition, il serait intéressant de poursuivre dans cette voie, pour disposer d'un plus grand nombre de données expérimentales. Pour caractériser précisément les régimes cinétiques en post-transition, l'influence sur la vitesse des pressions partielles et de la température doit être quantifiée à d'autres avancements.

De plus, afin de bien préciser la stationnarité en post-transition, il importe de reproduire les expériences de couplage thermogravimétrie/calorimétrie pour aboutir à des conclusions plus claires. Ceci permettrait de valider sans ambiguïté l'hypothèse de pseudo-stationnarité du modèle géométrique.

Il serait également intéressant de déterminer expérimentalement la fréquence d'apparition des fissures lors de la transition, ce qui améliorerait le modèle géométrique de transition. Pour ce faire, l'émission acoustique pourrait probablement être un outil intéressant.

Beaucoup d'autres points ne sont toujours pas pris en compte dans les modèles, comme par exemple :

- ☛ l'influence de l'étain et du niobium sur la transition cinétique ;
- ☛ la périodicité du régime cinétique de  $ZrO_2$  sous oxygène et sous vapeur d'eau ;
- ☛ l'effet de la vapeur d'eau sur la texture des couches de zircon.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (Abr82) ABRIATA J.P., BOLCICH J.C.  
Bulletin of Alloy Phase Diagram, 3, 1 (1982) 34
- (Abr83) ABRIATA J.P., BOLCICH J.C. and ARIAS D.  
Bulletin of Alloy Phase Diagram, 4, 2 (1983) 147
- (Abr86) ABRIATA J.P., GARCES J. and VERSACI R.  
Bulletin of Alloy Phase Diagram, 7, 2 (1986) 116
- (Ana96) ANADA H. and TAKEDA K.  
11<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1295 (1996) 35
- (Ari98) ARIMA T., MORIYAM K., GAJA N., FURUYA H., IDEMITSU K. and INAGAKI Y.  
J. of Nuclear Materials, 257 (1998) 67
- (Ari01) ARIMA T., MORIYAM K., GAJA N., FURUYA H., IDEMITSU K. and INAGAKI Y.  
J. of Nuclear Materials, 294 (2001) 148
- (Auf97) AUFORE L.  
Thèse, Marseille (1997)
- (Bar95) BARBERIS P.  
J. of Nuclear Materials, 226 (1995) 34
- (Bar97) BARBERIS P., MERLE-MEJEAN T., QUIMTARD P.  
J. of Nuclear Materials, 246 (1997) 232
- (Bar98) BARBERIS P. et DEL PIETRO H.  
Note Technique N°98503 (1998)
- (Bar00) → *nbibero pptés*  
BARBERIS P., BAROUX B., BERBENNI S.  
La Revue de Métallurgie - CIT/Science et Génie des Matériaux (2000) 689
- (Bar01a) BARBERIS P., AHLBERG E., SIMIC N., CHARQUET D., LEMAIGUAN C., WIKMARK G., DAHLBACK M., LIMBACK M., TAGTSTROM P., LEHTINEN B.  
presented to the 13<sup>th</sup> International Symposium, Annecy (2001)
- (Bar01b) BARBERIS P., COROLLEUR THOMAS G., GUINE-BRETIERE R., MERLE-MEJEAN T., MIRYORODSKY A., QUIMTARD P.  
J. of Nuclear Materials, 288 (2001) 241

- (Barr73b) BARRET P.  
« Cinétique hétérogène », Gauthier-Villars, Paris/Bruxelle/Lausanne/Montréal (1973)
- (Bau84) BAUMARD J.F., ABELARD P.  
In « Advances in Ceramics », vol 12, Science and Technologie of Zirconia II, N. Claussen, M. Rühle, D.H. Heuer, The American Ceramic Society, Colombus (1984) 555
- (Bec62) BECK R.L.  
Trans. ASM, 55 (1962) 542
- (Bei94) BEIE H. J., MITWALSKI A., GARZAROLLI F., RUHMANN H. and SELL H.J.  
9<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1245 (1994) 615
- (Ber65) BERANGER G. and LACOMBE P.  
J. of Nuclear Materials, 16 (1965) 190
- (Bos99) BOSSIS P.  
Thèse, Grenoble (1999)
- (Bos00) BOSSIS P., LELIEVRE G., BARBERIS P., ILTIS X. and LEFEBVRE F.  
12<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1354 (2000) 918
- (Bra70) BRADHURST D.M. and HEUER P.M.  
J. of Nuclear Materials, 37 (1970) 35
- (Bro00) BROY Y., GARZAROLLI F., SEIBOLD A. and VAN SWAM L.F.  
12<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1354 (2000) 609
- (Bry79) BRYNER J.S.  
J. of Nuclear Materials, 82 (1979) 84
- (Cab48) CABRERA N. and MOTT N.F.  
Rep. Prog. Phys., 12 (1948) 163
- (Cha94) CHARQUET D., RUDLING P., MIKES-LINDBACK M. and BARBERIS P.  
9<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1245 (1994), 80
- (Cho95) KEE NAM CHOO, SU-IL PYUN, YOUNG-SUK KIM  
J. of Nuclear Materials, 226 (1995) 9
- (Col78) COLEMAN C.E. and AMBLER J.F.R.  
Annual Volume, 81-84, Montréal, PQ, Metallurgical Society of CIM (1978)

- (Cou77) COURNIL M. et THOMAS G.  
J. de Chimie-Physique, 74 (1977) 545
- (Cox63) COX B.  
J. of the Less Common Metals, 5 (1963) 315
- (Cox66) COX B. and ROY C.  
Electrochem. Technology, 4 (1965) 3-4
- (Cox68) COX B. et PEMSLER J.P.  
J. of Nuclear Materials, 28 (1968) 73
- (Cox87) COX B.  
J. of Nuclear Materials, 148 (1987) 332
- (Dan50) DANCKWERT P.V.  
Trans. Faraday Soc., 46 (1950) 701
- (Daw68) DAWSON J.K., LONG G., SEDDON W.E. and WHITE J.F.  
J. Nuclear Materials, 25 (1968) 179
- (Deb62) DEBUIGNE J. and LEHR P.  
International Atomic Energy Agency, Vienna, 2 (1962) 105
- (Dol83) DOLLINS C.C. and JURSIK M.  
J. of Nuclear Materials, 113 (1983) 19
- (Dom54) DOMAGALA R.F. and Mc PHERSON D.J.  
Transactions AIME, Journal of Metals (1954) 238
- (Dou62) DOUGLAS D.L.  
« Corrosion of Reactors Materials », International Atomic Energy Agency, Vienna,  
2 (1962) 224
- (Dup97) DUPIN N. and ANSARA I.  
« Constitution d'une base de données thermodynamiques pour les alliages de zirconium », Convention de Recherche N°5050 6 B048630 (1997)
- (Elm95) ELMOSEHLI M.B.  
J. of Alloys and Compounds, 231 (1995) 716
- (Elo93) ELOFF G.A. and GREYLING C.J. and VIJOEN P.E.  
J. of Nuclear Materials, 199 (1993) 285

- (Eri64) ERICKSON W.M. and HARDIE D.  
J. of Nuclear Materials, 13 (1964) 254
- (Eva47) EVANS U.R.  
Proceedings of the Ninety-First General Meeting at Louisville, Ky (April 12, 1947)  
547
- (Eva78) EVANS H.E., NORFOLK D. J. and SWAN T.  
J. of Electrochem. Soc. 125 (1978) 1180
- (Eva95) EVANS H.E.  
Int. Mater. Rev., 40 (1995) 1
- (Fri01) FRICHET A.  
Note Technique Interne : TFJE DC 009 (2001)
- (Fro76) FROMHOLD A.T. Jr.  
« Theory of Metal Oxidation », Vol. 1, Fundamentals North-Holland, New-York  
(1976)
- (Fro80) FROMHOLD A.T. Jr.  
« Theory of Metal Oxidation », Vol. 2, Space Charge North-Holland, New-York  
(1980)
- (Gar95) GARCIA E.A.  
J. of Nuclear Materials, 224 (1995) 299
- (Gar99) GARCIA E.A. and BERANGER O.  
J. of Nuclear Materials, 273 (1999) 221
- (Garz91) GARZAROLLI F. , SEIDEL H., TRICOT R. and GROS J.P.  
9<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1132 (1991) 395
- (God90) GODLEWSKI J.  
Thèse, Compiègne (1990)
- (God91) GODLEWSKI J., GROS J.P., LAMBERTIN M., WADIER J.F. and WEIDINGER H.  
9<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1132 (1991) 416
- (God00) GODLEWSKI J., BOUVIER P., LUCAZEAN G. and FAYETTE L.  
12<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1354 (2000) 877
- (Gri56) GRIMLEY T.B. and TRAPPNELL B.M.W.  
Proc. Roy. Soc. (1956) 405



- (Guo98) GUO X.  
Solid State Ionics, 112 (1998) 113
- (Har91) HARADA M., KUMPARA M. and ABE K.  
9<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1132 (1991) 368
- (Hat97) HATANO Y., HITAKA R., SUGISAKI M. and HAYASHI M.  
J. of Nuclear Materials, 248 (1997) 311
- (Hat00) HATANO Y., SUGISALEI M., KITANO K. and HAYASHI M.  
12<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1354 (2000) 901
- (Hut94) HUTCHINSON B. and LEHTINEN B.  
J. of Nuclear Materials, 217 (1994) 243
- (IAE98) IAEA-98  
International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-996, Vienna (1998)
- (Ike85) IKEDE S., SAKURAI O., VEMATSU K., MIZUTAMI N. and KATO M.  
J. Mater. Sci., 20 (1985) 4593
- (Ina91) INAGAKI M., KANNO M. and MAKI H.  
Corrosion Engineering, 40 (1991) 197
- (Int91) Mc INTYRE N.S., DAVIDSON R.D., WEISENER C.G., GOOD G.M., MOUNT G.R.,  
WARR B.D. and ELMOSEHLI M.  
J. Vac. Sci. Technol. A, 9 (3) (1991)
- (Iso96) ISOBE T., MURAI T., MAE Y.  
10<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1295 (1996) 203
- (Iso97) ISOBE T., HATANO Y. and SUGISAKI M.  
J. of Nuclear Materials 248 (1997) 315
- (Jus97) JUSTIN I.  
Rapport de stage, Ecole des Mines de Saint-Etienne (1997)
- (Kam96) KAMINENZIND B.F., FRANKLIN D.G., PETERS M.R., DUFFIN W.J.  
11<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1295 (1996) 338
- (Kea67) KEARNS J.J.  
J. of Nuclear Materials, 22 (1967) 292-303
- (Kha89) KHATAMIAN D. and MANCHESTER F.D.  
J. of Nuclear Materials, 166 (1989) 300

- (Kle63) KLEPFER H.H.  
J. of Nuclear Materials 9 (1963) 65
- (Kof63) KOFSTAD P. and RUZICKA D.J.  
J. of Electrochem. Society 110 (3) (1963) 181
- (Kof72) KOFSTAD P.  
« Non stoichiometry diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides », Wiley Interscience, New-York (1972) 152-158
- (Kou91) KOUNTOUROS P. and PETZOW G.  
In S.P.S. Bachoal, M.J. Bannister, R.M.J. Mannink (Eds.), Science and Technology of Zirconium (1991)
- (Lal76) LALAUZE R., SOUCHON A. and SOUSTELLE M.  
Oxidation of Metals, 10 (2) (1976) 105
- (Lal01) LALAUZE R.  
discussion scientifique
- (Lau94a) LAURSEN T., PALMER G.R., HAYSOM J.E. and NOLAN J.  
J. of Nuclear Materials 209 (1994) 52
- (Lau94b) LAURSEN T., LESLIE J.R. and TRAPPING R.L.  
J. of Nuclear Materials, 182 (1994) 151
- (Lel98) LELIEVRE G., TESSIER C., ILTIS X., BERTHIER B. and LEFEBVRE F.  
J. of Alloys and Compounds, 268 (1998) 308
- (Lel99) LELIEVRE G.  
Thèse, Grenoble (1999)
- (Mar00) MARDON J.P., CHARQUET D. and SENEVAT J.  
12<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1354 (2000) 505
- (Mat94) MATSUDA Y., ANADA H. and BISHOP H.E.  
Surface and Interface Analysis, 21 (1994) 349
- (Met92) METHIVIER A.  
Thèse, Grenoble (1992)
- (Mur00) MURAI T., ISOBE T., TAKIZAWA Y. and MAE Y.  
12<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1354 (2000) 623

- (Nak93) NAKAMURA J., HAASHIMOTO M., OTOMO T., KAWASAKI S.  
J. of Nuclear Materials, 200 (1993) 256
- (Niu96) NIU Y., OESMUNDO F. and VIANI F.  
Oxidation of Metals, 46, 3/4 (1996) 287
- (Ok98) OK Y. and KIM Y.S.  
J. of the Korean Nuclear Society, 30, 5 (1998) 396
- (Par96) PARISE M.  
Thèse, Paris (1996)
- (Park91a) PARK K. and OLANDER D.R.  
J. of the Electrochemical Society, 138, 4 (1991) 1154
- (Park91b) PARKS K. and OLANDER D.R.  
J. of American Ceramics Society, 74, 1 (1991) 72
- (Pec93a) PECHEUR D.  
Thèse, Grenoble (1993)
- (Pec93b) PECHEUR D., LEFEBVRE F. and LEMAIGNAN C.  
J. de Physique IV, 3 (1993) 503
- (Pec96) PECHEUR D., GODLEWSKI J., P. BILLOT and THOMAZET J.,  
11<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1295 (1996) 94
- (Pec00) PECHEUR D.  
J. of Nuclear Materials, 278 (2000) 195
- (Pec01) PECHEUR D., FILIPPOV V.  
Note Technique DEC/S3C/01-114 (2001)
- (Pet98) PETIGNY-PUTIGNY N.  
Thèse, Dijon (1998)
- (Pet00) PETIGNY N., BARBERIS P., LEMAIGNAN C., VALOT Ch. And LALLEMANT M.  
J. of Nuclear Materials 280 (2000) 318
- (Plo79) PLOC R. A.  
J. of Nuclear Materials, 82 (1979) 411
- (Por60) PORTE H.A., SCHNIZLEIN J.G., VOGEL R.C. and FISHER D.F.  
J. of the Electrochemical Society, 107, 6 (1960) 506

- (Rud99) RUDLING P.  
J. of Nuclear Materials, 265 (1999) 44
- (Sab75) SABOL G.P. and DALGAARD S.B.  
J. of Electrochemical Society, 122, 2 (1975) 316
- (San98) SANO N. et TAKEDA K.  
J. of Nuclear Materials, 252 (1998) 63
- (Sar00) SARRAZIN P., GALERIE A., FOULETIER J.  
« Les mécanismes de corrosion sèche », EFP Science (2000)
- (Saw98) SAWICKI J.A.  
J. of Nuclear Materials 264 (1999) 169
- (Shi70) SHIRVINGTON P.J. and COX B.  
J. of Nuclear Materials, 35 (1970) 211
- (Sla67) SLATTERY G.F.  
J. of the Institute of Metals, 95 (1967) 43
- (Sme61) SMELTZER W.W., HAERING R.R. and KIRKALDY J.S.  
Acta Metallurgica, 19 (1961) 880
- (Smi65) SMITH T.  
J. of Electrochemical Society, 112, 6 (1965) 560
- (Sou90) SOUSTELLE M.  
« Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques »,  
Masson, Paris (1990)
- (Sou97) SOUSTELLE M. and PIJOLAT M.  
Solid State Ionics, 95 (1997) 33
- (Sou98) SOUSTELLE M.  
« Corrosion des métaux purs par les gaz », DEA de Génie des Procédés, Ecole des  
Mines de Saint-Etienne (1998-1999)
- (Sou99) SOUSTELLE M.  
« Cinétique hétérogène », DEA de Génie des Procédés, Ecole des Mines de Saint-  
Etienne (1998-1999)
- (Sur98) SURLA K.  
Thèse, Grenoble (1998)

- (Une78) UNE K.  
J. of the Less Common Metals, 57 (1978) 93
- (Ver00) VERMOYAL J.J.  
Thèse, Grenoble (2000)
- (Vers98) VERSHCHUNOV M.S. and BERDYSHEV A.V.  
J. of Nuclear Materials, 255 (1998) 250
- (Wag68) WAGNER C.  
Ber. Bunsen-Ges Phys. Chem., 720 (1968) 778
- (Wal64) WALLWORK R., SMELTZER W.W., ROSA C.J.  
Acta Metallurgica, 12 (1964) 409
- (Wik96) WIKMARK G. RUDLING P., LIEHTINON B., HUTCHINSON B., OSCARSSON A. and  
AHLBERG E.  
9<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1295 (1996) 55
- (Zou94) ZOU H., HOOD G.M., ROY J.A., SCHULTZ R.J. and JACKMAN J.A.  
J. of Nuclear Materials, 210 (1994) 239





## Annexe A Revue bibliographique

Cette étude bibliographique a pour but de faire le point sur l'état des connaissances concernant l'oxydation des alliages de zirconium. Compte tenu de l'approche cinétique adoptée et des objectifs fixés pour cette thèse, notre première préoccupation sera d'extraire de la littérature particulièrement fournie sur le sujet tout ce qui peut toucher de près ou de loin aux mécanismes d'oxydation de ces alliages. Dans un premier temps, il sera présenté quelques propriétés intrinsèques du zirconium et la composition des alliages qui nous intéressent. Deuxièmement, la structure cristallographique, le transport et l'état des défauts dans la zircone seront abordés afin de connaître les principales caractéristiques de cet oxyde. Le troisième et quatrième paragraphe seront respectivement consacrés à l'oxydation sous oxygène et sous eau, quelle que soit sa forme. Cinquièmement, nous nous intéresserons aux coefficients de diffusion dans la zircone en insistant sur le type de coefficients de diffusion introduits. Enfin, un bilan complet de l'état de la littérature sera effectué, pour préciser, d'une part, ce que l'on peut considérer comme acquis et d'autre part, les points sujets encore à polémique.

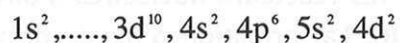
### 1.1 Généralités sur les phases solides mises en jeu

Dans un réacteur nucléaire, les pastilles d'oxyde d'uranium sont bombardées par des neutrons, lesquels amorcent la fission nucléaire. Les gaines, qui contiennent ces pastilles, sont constituées d'alliage de zirconium. Ce dernier a été choisi en raison de sa faible section efficace de capture des neutrons, autrement dit, pour son caractère perméable à ces particules.

#### 1.1.1 Les phases métalliques

##### 1.1.1.1 Le zirconium

Le zirconium est un métal du groupe IV comme le Titane. Son nombre de charge est égal à 40 et sa masse atomique varie de 90 à 96 g/mol. Celle-ci est en moyenne de 91,22 g/mol. Le zirconium admet de plus la structure électronique fondamentale suivante :



##### ☛ Structure cristallographique du zirconium :

Comme le montre le diagramme de phase (figure 1) <sup>(Abr86)</sup>, le zirconium peut se présenter sous deux formes cristallographiques différentes en fonction de la température :

- Pour des températures inférieures à 860°C, la phase  $\alpha$  est la structure cristalline stable du zirconium. Son réseau est de type hexagonal compact (coordination 12), admettant les paramètres de maille suivants :  $a = 0,3232 \text{ nm}$  (25°C)(fiche JCPDS : 5-0665)  $c = 0,5147 \text{ nm} \Rightarrow c/a = 1,5931$ .
- Au-delà de 860°C, la phase  $\beta$  est la structure stable à pression atmosphérique. Le réseau est de type cubique centré (coordination 8), dont le paramètre de maille est :  $a = 0,354 \text{ nm}$  (fiche JCPDS : 34-657).

### ➤ Propriétés du zirconium :

Le zirconium est capable de solubiliser l'oxygène en grande quantité dans son réseau cristallin (figure A.1) (Abr86). Par exemple à 850°C, le pourcentage atomique en oxygène peut atteindre 30 %, l'oxygène s'insérant dans les sites octaédriques du réseau. La dissolution de l'oxygène entraîne, de plus, une stabilisation de la phase  $\alpha$  du zirconium, étant donné l'évolution du solidus en fonction de la teneur en oxygène dans le métal.

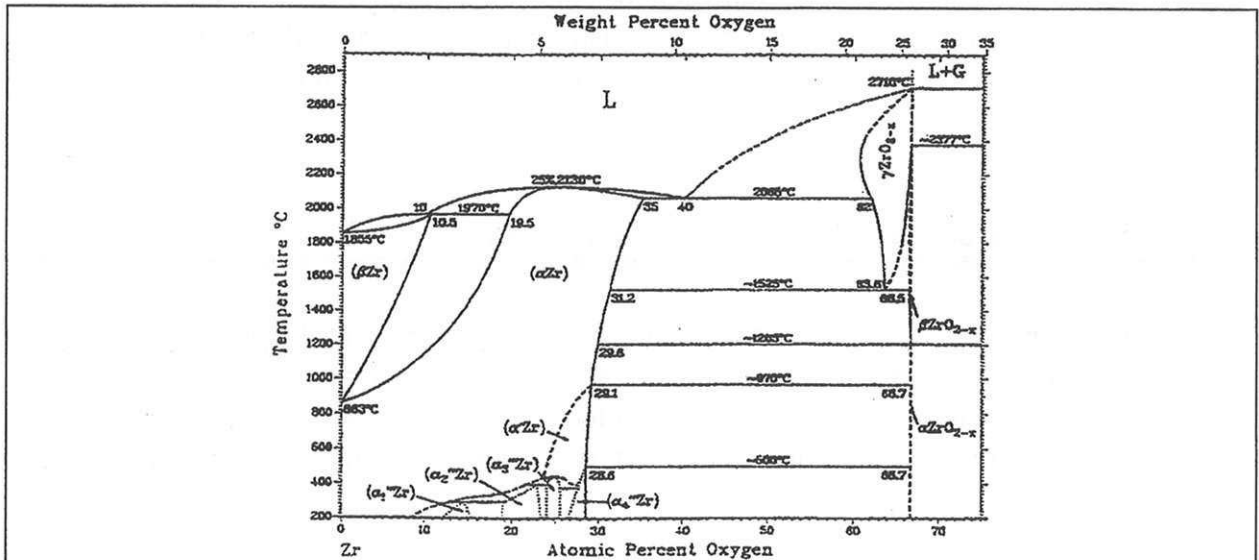


Figure A.1 : diagramme de phase du binaire Zr-O.

De même, à haute température, le zirconium est susceptible de dissoudre une quantité d'hydrogène ou de réagir avec ce dernier pour former des hydrures. A basse température la solubilité diminue et il coexiste alors la phase  $\alpha$  du zirconium et du dihydrure de zirconium (figure A.2)(Bec62).

Les alliages de zirconium dans les réacteurs nucléaires s'oxydent au contact de l'eau sous pression (155bars pour les PWR). La formation d'oxyde de zirconium en surface du métal fragilise les gaines. Et comme ces dernières constituent le premier rempart contre toute forme d'incident dans les réacteurs, elles doivent, évidemment, garder leur intégralité pendant leur temps de séjour en réacteur sans jamais se fissurer et devenir ainsi perméables au milieu oxydant. Afin d'améliorer les propriétés intrinsèques des gaines de zirconium tant

au niveau mécanique que sur le plan cinétique, il a été élaboré des alliages plus performants que le métal zirconium seul.

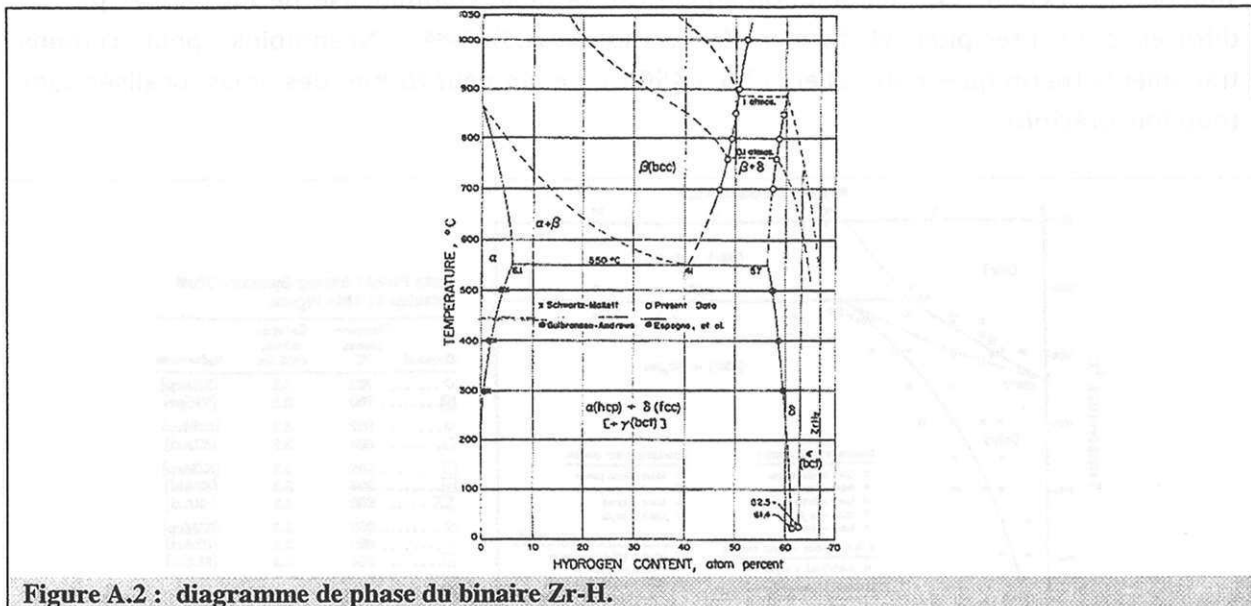


Figure A.2 : diagramme de phase du binaire Zr-H.

### 1.1.1.2 Les alliages de zirconium

Tous les alliages considérés sont à l'état recristallisé. Les grains sont donc de forme équiaxe.

### 1.1.1.3 Alliage type zircaloy

Dans les réacteurs PWR, il a été mis au point un alliage à base de zirconium et d'étain, le Zircaloy-4, répondant aux critères requis, notamment une bonne tenue à la corrosion et de bonnes propriétés mécaniques. L'alliage Zircaloy-4 est constitué des deux phases suivantes :

- ☛ solution solide d'étain dans le zirconium  $\alpha$ ;
- ☛ phases de Laves  $Zr(Fe, Cr)_2$  (précipités intermétalliques) (tableau 1).

Chronologiquement, avant l'emploi du Zircaloy-4, était utilisé un alliage de composition assez semblable à ce dernier, le Zircaloy-2. Celui-ci, contrairement au Zircaloy-4, est constitué de précipités intermétalliques (phases de Laves) avec du Nickel ( $Zr_2(Fe, Ni)$ ). Il sert encore de matériau de gainage dans les réacteurs à eau bouillante (BWR). Au cours de ce paragraphe, nous nous limiterons à la description du Zircaloy-4, taille des précipités, solubilité des éléments d'addition etc ...

L'étain était initialement destiné à limiter l'effet néfaste de l'azote, dissout dans l'alliage, sur la vitesse d'oxydation. Comme aujourd'hui, la concentration d'azote est négligeable en raison des progrès réalisés lors de l'élaboration de l'alliage, l'étain n'est a priori plus nécessaire. Cependant, sa présence est toujours requise car il améliore les propriétés

mécaniques de l'alliage. D'un point de vue quantitatif, à température ambiante, la limite de solubilité de l'étain est de l'ordre de 0,5 %. Mais, même pour des concentrations atomiques supérieures, l'étain reste en solution solide car sa taille volumineuse ne lui permet pas de diffuser pour précipiter et former  $Zr_4Sn$  (figure A.3) (Abr83). Néanmoins, pour certains traitements thermiques particuliers (2 h à 450°C), l'étain peut former des amas localisés sans toutefois précipiter.

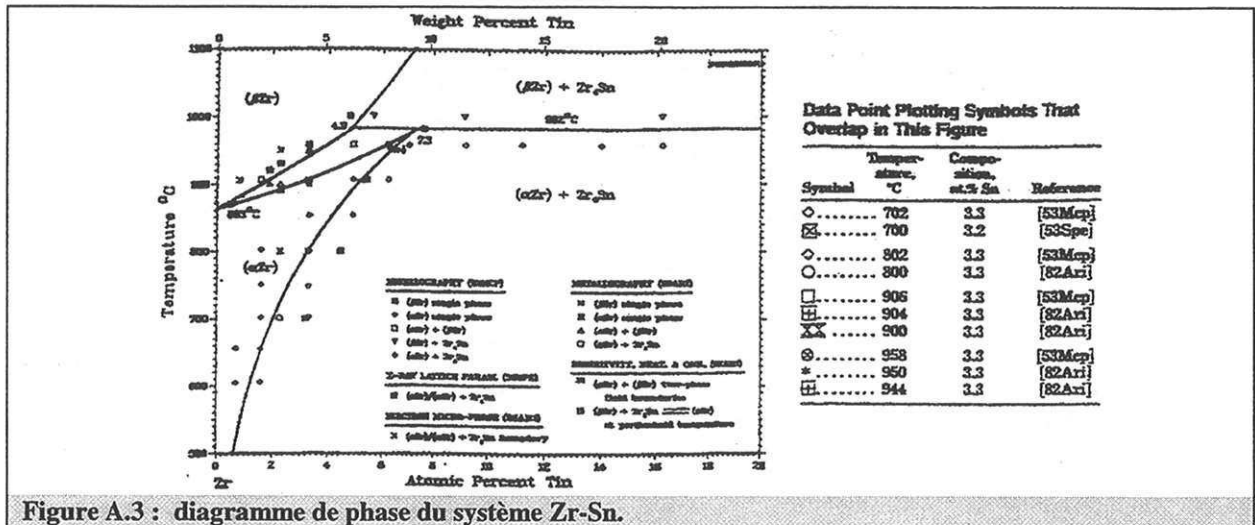


Figure A.3 : diagramme de phase du système Zr-Sn.

Concernant les précipités intermétalliques, étant donné la très faible solubilité du fer et du chrome, ces éléments se présentent sous forme de phases de Laves dans la matrice (Dup97). En effet, la solubilité limite du fer dans la phase  $\alpha$  est de l'ordre de quelques ppm à 500°C et augmente jusqu'à 120 ppm à 820°C (Zou94), alors que celle du chrome atteint 200 ppm à 860°C. La taille moyenne de ces précipités est comprise entre 100 et 200 nm.

Nous verrons, par la suite, l'effet bénéfique des précipités sur la vitesse d'oxydation. Il existe une autre famille d'alliage à base de zirconium utilisé dans l'industrie nucléaire, ceux contenant comme élément d'addition principal le niobium.

#### 1.1.1.4 Alliage à base de zirconium et de niobium

L'alliage Zr-2,5%Nb est depuis longtemps utilisé comme tube de force dans les réacteurs CANDU (réacteur canadien fonctionnant avec de l'eau lourde). De plus, dans les pays de l'Europe de l'Est, il est également employé l'alliage Zr-1%Nb pour les gaines de combustible (tableau A.1).

	Zircaloy_2	Zircaloy-4	Zr-2,5Nb	Zr-1Nb (3)	Zr-1Nb (4)
Sn	1,2-1,7	1,2-1,7			
Fe	0,07-0,2	0,18-0,24		0,006-0,012	0,015-0,06
Cr	0,05-0,15	0,07-0,13			
Ni	0,03-0,08				
Nb			2,5-2,8	0,95-1,05	0,8-1,2
O	0,1-0,14	0,1-0,14	0,12	0,05-0,07	0,09-0,18

Tableau A.1 : composition des alliages de zirconium utilisés dans l'industrie nucléaire.

Lors de l'élaboration d'un alliage, plusieurs paramètres peuvent influencer ses propriétés intrinsèques. En particulier, le traitement thermique final joue un rôle primordial sur la présence de telle ou telle phase dans l'alliage. Dans le cas du zirconium-niobium (figure A.4), si le dernier traitement thermique est réalisé à une température supérieure à celle du transus (eutectoïde), l'alliage sera composé des deux phases  $\alpha$ -Zr et  $\beta$ -Zr, riche en niobium (~10-15 % en niobium). Dans le cas contraire ( $T < 610^\circ\text{C}$ ), la phase  $\alpha$  coexiste avec des précipités  $\beta$ -Nb, composés à environ 85 % en niobium (figure A.4). Comme le dernier alliage évoqué résiste beaucoup mieux à la corrosion sous eau que le premier cité et le Zircaloy-4 (Kle63), il devrait remplacer ce dernier à plus ou moins long terme en tant que tube de gainage dans les réacteurs à eau pressurisée. Enfin, il contient toujours une quantité non négligeable de fer (entre 150 et 600 ppm) et de chrome sous forme de précipités intermétalliques. Finalement, la composition en terme de phases, pour Zr1%Nb, est la suivante :

- ☛ solution solide de niobium dans le zirconium  $\alpha$  (solubilité de Nb dans Zr : ~ 0,5 % at) (Abr82) ;
- ☛ précipités  $\beta$ -Nb à environ 85 % en Nb (structure cubique centré) ;
- ☛ phases de Laves :  $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Nb})_2$ .

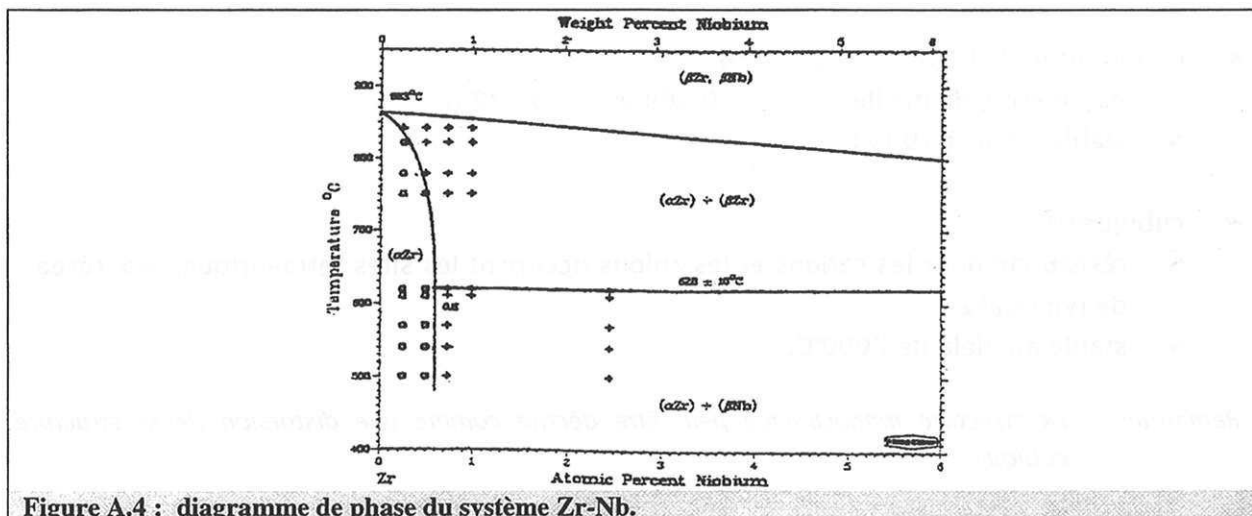


Figure A.4 : diagramme de phase du système Zr-Nb.

Quantitativement, la taille des précipités intermétalliques est de l'ordre de 100 à 200 nm, légèrement plus gros que les précipités  $\beta$ -Nb, dont la taille est d'environ 50 nm. Précisons que le diamètre des grains de l'alliage varie entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ .

Les données pour Zy2, Zy4 et Zr-2,5Nb correspondent aux normes ASTM<sup>(IAE98)</sup>. L'alliage Zr-1Nb(3) est utilisé dans l'industrie nucléaire russe. Quant à Zr-1Nb(4), c'est l'alliage M5 développé par FRAMATOME et destiné à remplacer éventuellement le Zy4<sup>(Mar00)</sup>.

*Remarques :*

- ☛ Ces alliages ont tous été optimisés afin qu'ils soient les plus performants possibles d'un point de vue cinétique et mécanique.
- ☛ Les alliages Zr-2,5% Nb sont composés des trois phases  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Zr et  $\beta$ -Nb.

Après avoir détaillé la composition des alliages étudiés, le paragraphe suivant sera consacré à l'oxyde de zirconium : structure cristallographique, conductivité et défauts dans l'oxyde de zirconium.

## **1.1.2 Les oxydes de zirconium**

---

### **1.1.1.1 Structure cristallographique des oxydes de zirconium**

---

Comme le montre le diagramme de phase Zr-O, la zircone peut se présenter sous trois formes allotropiques différentes en fonction de la température (à la pression atmosphérique) :

- ☛ monoclinique : 4 groupes de  $\text{ZrO}_2$  dans une maille élémentaire (fiche JCPDS : 37-1484) :
  - ☞ paramètres de maille (5) :  $a = 0,53129 \text{ nm}$  ;  $b = 0,52125 \text{ nm}$  et  $c = 0,51471 \text{ nm}$  avec  $\beta = 99^\circ 22'$
  - ☞ stable jusqu'à  $1075^\circ\text{C}$  (sous faible pression).
- ☛ quadratique (fiche JCPDS: 42-1164) :
  - ☞ paramètres de maille :  $a = b = 0,364$  et  $c = 0,527 \text{ nm}$
  - ☞ stable jusqu'à  $1900^\circ\text{C}$
- ☛ cubique<sup>(Kof72)</sup> :
  - ☞ réseau cfc pour les cations et les anions occupent les sites tétraédriques => réseau de type  $\text{CaF}_2$
  - ☞ stable au-delà de  $2000^\circ\text{C}$ .

*Remarque :* La structure monoclinique peut être décrite comme une distorsion de la structure cubique.

Comme nos expériences ont été réalisées à des températures de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$ , l'oxyde recouvrant l'alliage au cours de l'oxydation devrait être de la zircone monoclinique, phase



stable à cette température. En fait, la forme quadratique peut être stabilisée et exister à des températures beaucoup plus faibles. Le prochain paragraphe est consacré aux paramètres stabilisant cette phase.

### 1.1.2.2 Origines de la stabilisation de la phase quadratique

Les paramètres à l'origine de cette stabilisation sont les suivants:

- ☛ l'effet de taille de grains (figures A.5a, 5b et A.6) (Met92 ; Bar95) :
  - plus la taille des grains est faible, plus le pourcentage de zircon quadratique est grand (système biphasique où coexistent la zircon monoclinique en forte proportion et la zircon quadratique) ;

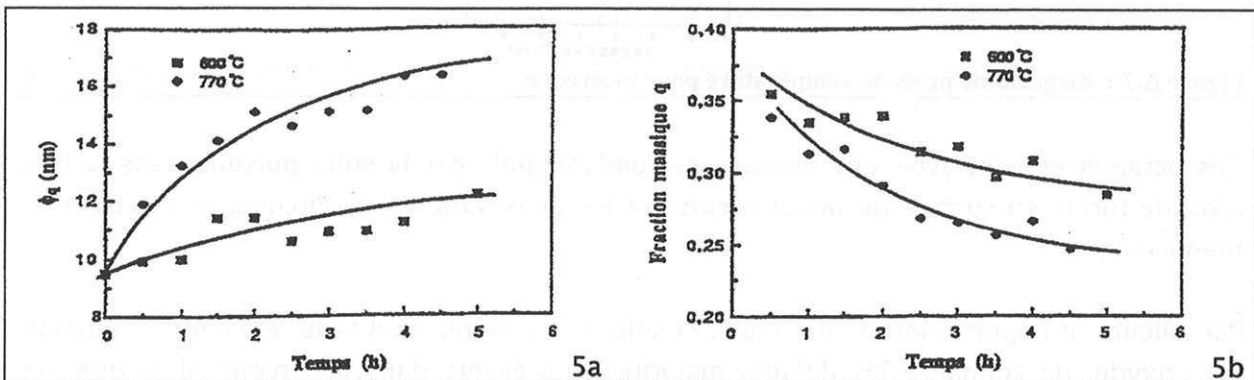


Figure 5 : (a) taille des cristallites de la phase quadratique en fonction du temps à 600°C et à 770°C. (b) fraction massique de la phase quadratique en fonction du temps de calcination à 600°C et à 770°C.

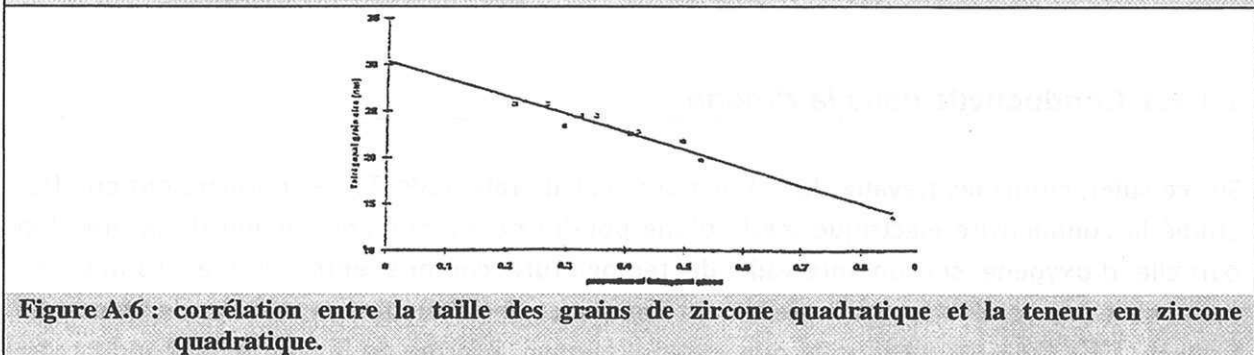


Figure A.6 : corrélation entre la taille des grains de zircon quadratique et la teneur en zircon quadratique.

- ☛ les contraintes de compression (figure A.7)(Abr86) :
  - quand les contraintes croissent, la zircon monoclinique  $m\text{-ZrO}_2$  se transforme en zircon quadratique  $q\text{-ZrO}_2$  pour des pressions supérieures à quelques GPa ;
- ☛ la présence de défauts tels que les lacunes, les dopants (Yttrium)(Kou91)
  - lacunes, impuretés : par exemple, l'Yttrium stabilise la quadratique.

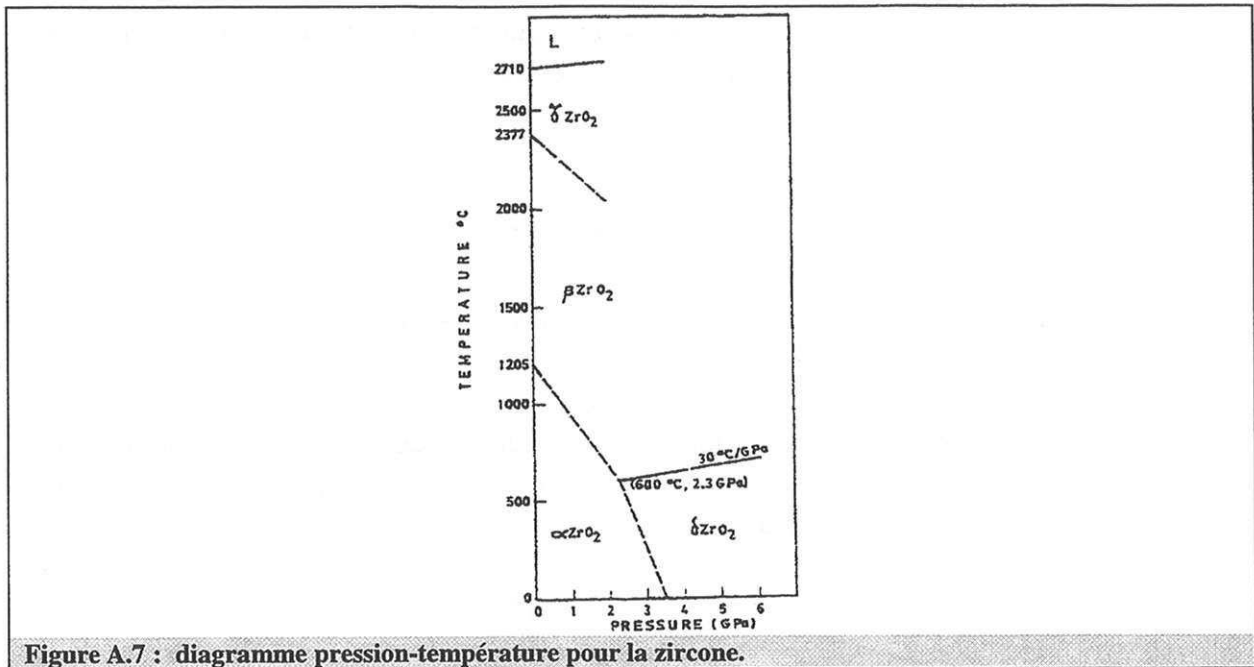


Figure A.7 : diagramme pression-température pour la zircone.

Ces paramètres vont avoir une importance fondamentale par la suite puisque dans le film d'oxyde formé en surface du métal coexistent les deux variétés de zircone, quadratique et monoclinique.

Par ailleurs, il importe, lors d'une étude cinétique, de savoir quel type de semi-conducteur est l'oxyde, de connaître les défauts majoritaires présents dans la zircone ainsi que ses propriétés de conduction. Le paragraphe suivant traite donc spécifiquement des propriétés conductrices d'une poudre de zircone.

### 1.1.2.3 Conductivité dans la zircone

Sur ce sujet, citons les travaux de P. Kofstad et collaborateurs<sup>(Kof63)</sup>. Ces derniers ont en effet étudié la conductivité électrique totale d'une poudre de zircone en fonction de la pression partielle d'oxygène sur un intervalle de température compris entre 900 et 1350°C. En supposant une conduction essentiellement ionique et une structure de défauts de type anti-frenkel ( $V_O^{\bullet}$ ,  $O_i^{\ominus}$ ), ils ont montré que, pour expliquer la forme de la courbe de conductivité électrique totale, le transport de ces deux espèces ne pouvait être indépendant. L'originalité de cette approche réside dans la prise en compte d'ions oxygène en position interstitielle comme défaut prédominant. Sur le même registre, J.F. Baumard a travaillé sur des poudres de zircone dopées à l'yttrium et s'est intéressé aux variations de la conductivité en fonction de la teneur en Yttrium. La courbe de conductivité présente une particularité, elle admet, pour une teneur de l'ordre de 10 % en yttrium, un maximum. Or, a priori, dans le cas d'une conduction ionique, la conductivité devrait croître avec la teneur en yttrium, puisque la concentration en lacune est directement liée via l'électro-neutralité à la teneur en dopant. Pour interpréter cette évolution, J.F. Baumard<sup>(Bau84)</sup> considère qu'au-delà d'une certaine concentration en dopant, les lacunes vont être « bloquées » par les ions yttrium et former

des complexes avec ces défauts ( $Y_{Zr}'$ ). La conductivité va donc diminuer en même temps que le nombre de porteurs de charge, à savoir les lacunes. Enfin, toujours à propos des zircons yttriés, M. Levy s'est intéressé aux énergies d'activation de transport dans ces poudres ( $ZrO_2(91\%) - Y_2O_3(9\%)$ ). Celles-ci varient en fonction de l'écart à la stoechiométrie de ces poudres (zircone réduite) :

- ☛ pour des faibles écarts à la stoechiométrie ( $x < x_0 \sim 10^{-2}$ ), l'énergie d'activation est de l'ordre de 1 eV, ce qui correspond à une conduction purement ionique ;
- ☛ pour de forts écarts à la stoechiométrie ( $x > x_0 \sim 10^{-2}$ ) et des températures relativement faibles ( $T < 400^\circ C$ ), l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,05 eV. Le transport est alors électronique.

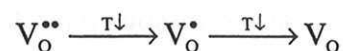
Il est clair qu'au-delà d'un certain écart à la stoechiométrie, le nombre de défauts susceptibles de piéger les électrons n'est plus suffisant. Il en résulte une conduction purement électronique dans ce domaine de sous-stoechiométrie.

Il est évident que la conduction dans les films d'oxyde formés sur les alliages présentera des propriétés différentes de celles observées pour la zircone. Le paragraphe suivant concerne les défauts ponctuels rencontrés dans la littérature.

### **1.1.3 Défauts ponctuels dans la zircone**

---

L'oxyde de zirconium est généralement considéré comme un semi-conducteur de type n. De plus, la zircone est un oxyde sous-stoechiométrique, présentant des lacunes anioniques. Celles-ci peuvent être soit neutres, soit ionisées. Et elles seront d'autant plus ionisées que la température sera élevée)<sup>(Cab48)</sup> :



Les études, que nous allons présenter, ont été effectuées sur de la zircone (quadratique ou cubique) sous forme de poudre, plus ou moins dopée (dopage à l'yttrium par exemple). L'objectif de cette revue est d'acquérir des renseignements sur le type de défauts que l'on pourrait rencontrer dans la couche de zircone formée sur le métal.

#### **1.1.3.1 Association de défauts**

---

Dans le paragraphe précédent, un article de J.F. Baumard <sup>(Bau84)</sup> sur les variations de la conductivité en fonction de la teneur en dopant a été présenté. Pour expliquer la forme particulière de la courbe, l'auteur considère que l'yttrium en position de substitution du zirconium se complexe avec les lacunes présentes dans la zircone. Ce processus de complexation peut être décrit par les réactions quasi-chimiques suivantes :



Une partie des dopants va donc se complexer alors que l'autre reste à l'état libre. Leurs concentrations sont toujours régies par l'électro-neutralité locale qui s'écrit :

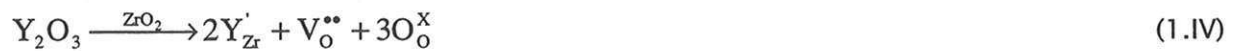
$$2[V_O^{**}] + [(Y_{Zr}', V_O^{**})^{\bullet}] = [Y_{Zr}'] \quad (1.III)$$

En conclusion, pour des faibles concentrations en dopant, les dopants sont sous forme  $Y_{Zr}'$ . Par contre, pour des fortes teneurs en yttrium, le dopant est en partie associé à des lacunes. La formation de ces complexes implique donc une diminution de la concentration des lacunes et par conséquent de la conductivité.

Comme notre étude porte essentiellement sur l'oxydation des alliages sous vapeur d'eau, le prochain paragraphe est consacré aux défauts formés, en surface et/ou en volume dans l'oxyde, lorsque cette poudre de zircone, quelle que soit sa forme, est placée dans une atmosphère humide.

### 1.1.3.2 Défauts ponctuels dans la zircone en présence de vapeur d'eau

Le premier article, que nous allons évoquer, traite de la dissolution de la vapeur d'eau dans la zircone yttriée. Il est important de souligner que la dissolution d'oxyde en l'occurrence l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) dans la zircone suit la réaction 1.IV :



D'après Wagner<sup>(Wag68)</sup>, la vapeur d'eau se dissout dans la zircone en formant des protons interstitiels selon l'équilibre 1.V :

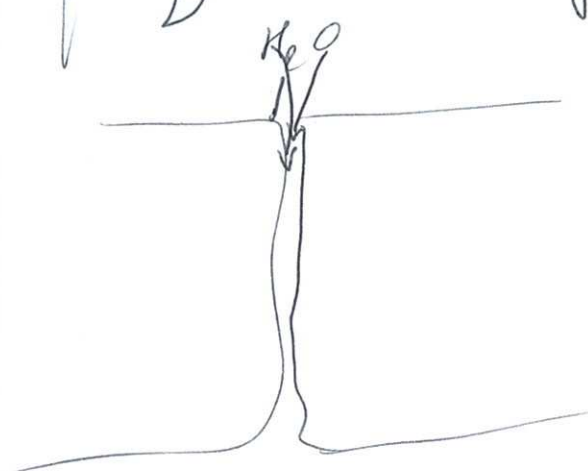
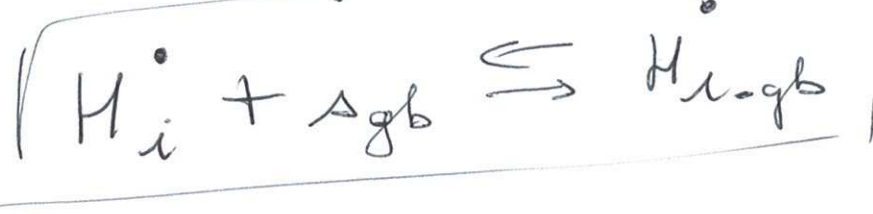
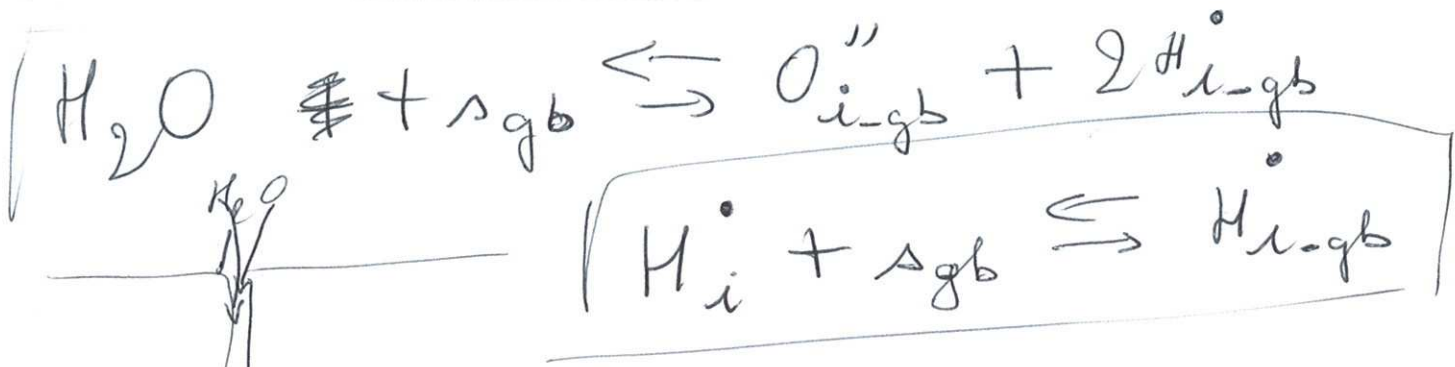


D'où, à l'équilibre, la concentration en protons est donnée par l'équation suivante :

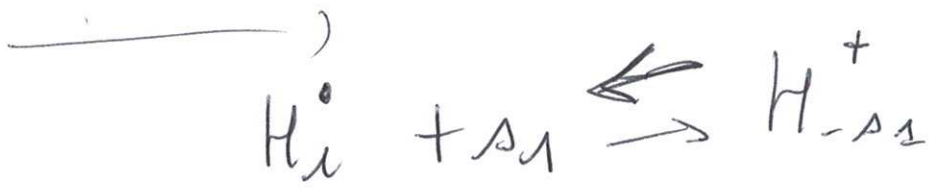
$$[H_i^{\bullet}] = (KP_{H_2O} [V_O^{**}])^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

En considérant le cas de Brouwer où  $[V_O^{**}] \gg [H_i^{\bullet}]$ , la neutralité électrique se simplifie et s'écrit finalement comme suit :

$$2[V_O^{**}] = [Y_{Zr}'] \quad (2)$$



$H_i^\bullet$







Finalement l'expression de la concentration en protons est donnée par la relation 3 :

$$[H_i^{\bullet}] = (KP_{H_2O} [Y'_{Zr}])^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Mais les résultats expérimentaux ne confirment pas la dépendance entre la concentration en protons et celle en dopants, même si la concentration en protons est effectivement proportionnelle à la racine carrée de la pression d'eau. La conclusion est que soit la réaction 1.V n'est pas vérifiée, soit le cas de Brouwer envisagé pour simplifier l'équation d'électroneutralité n'est pas judicieux. En fait, compte tenu des teneurs en yttrium étudiées (jusqu'à 17 %), C. Wagner<sup>(Wag68)</sup> est certainement dans le cas où il faut prendre en compte les complexes introduits par J.F. Baumard.

Sur les interactions entre la vapeur d'eau et la zircone, il a été montré, par spectroscopie IR, que la vapeur d'eau s'adsorbe sur l'oxyde pour former, en réagissant avec les éléments de structure du réseau, des ions hydroxyles. Cette étape, selon A. Méthivier<sup>(Met92)</sup>, peut s'écrire comme suit :



De plus, son étude a également consisté à décrire le grossissement de grains de zircone quadratique et monoclinique en fonction des grandeurs physico-chimiques telles que la pression partielle de vapeur d'eau, d'oxygène, la teneur en dopant, etc ... Il a mis en évidence en particulier l'effet catalytique de la vapeur d'eau sur le grossissement de grains, et démontré l'existence d'un diamètre critique, au-delà duquel la zircone quadratique se transforme en monoclinique. Concernant cette réaction polymorphique quadratique-monoclinique, certains mécanismes ont été proposés. Nous retiendrons celui envisagé pour des zircons yttriés par Xin Guo<sup>(Guo98)</sup>. Celui-ci part du principe qu'il existe une ségrégation du dopant  $Y'_{Zr}$  à la surface des grains et une déplétion en lacunes à partir des joints de grains. D'autre part, il considère, à partir des conclusions de Kontouros<sup>(Kon91)</sup>, que la concentration en lacunes conditionne l'état de la zircone. En d'autres termes, plus la concentration en lacunes est faible, plus la transformation quadratique monoclinique est favorisée. Par conséquent, il propose un mécanisme de consommation des lacunes due à la dissociation d'eau en deux étapes :



Lors de la deuxième étape, des lacunes sont consommées et des ions hydroxyles sont intégrés au réseau. Ceci se traduit par une augmentation de la prise de masse. Cette diminution de la concentration en lacunes à la surface a pour conséquence de favoriser la transformation polymorphique. Or le volume molaire de la zircone monoclinique étant plus élevé que celui de la quadratique, cette réaction s'accompagne d'un accroissement de

volume, qui engendre, in fine, l'apparition de micro et de macro-fissures dans la poudre et donc une augmentation de la surface totale accessible à la vapeur d'eau. Cette dernière, en réagissant avec les lacunes, va entretenir via le mécanisme précédent, la transformation quadratique-monoclinique.

Enfin, comme l'oxydation sous atmosphère humide de nos échantillons est réalisée, non seulement en présence de vapeur d'eau mais aussi en présence d'hydrogène, ce dernier paragraphe traite des interactions entre la zircone et l'hydrogène.

### **1.1.3.3 Interaction zircone-hydrogène**

---

Sur ce sujet, une étude d'adsorption d'hydrogène sur la zircone quadratique et monoclinique a été réalisée par spectroscopie IR. Trunschke et coll.<sup>(Tru95)</sup> ont montré d'une part que la monoclinique, contrairement à la quadratique, présentait deux types de sites d'adsorption  $Zr^{3+}$  et  $Zr^{4+}$ , et d'autre part, que la dissociation de l'hydrogène pour cette variété allotropique était hétérolytique. Au cours de cette dissociation, sont formés des espèces hydrogénés et des ions hydroxyles, lesquels ne sont pas stables sous vide à haute température, contrairement aux espèces formées sur la quadratique.

Après cette présentation séparée des alliages de zirconium et de ses oxydes, la prochaine partie porte sur la vitesse d'oxydation des alliages sous oxygène.

## **1.2 Oxydation sous oxygène**

---

### **1.2.1 Cinétiques d'oxydation sous oxygène**

---

D'une manière générale, quel que soit l'alliage considéré, le profil de prise de masse présente deux régimes cinétiques (figure A.8) :

- ① la pré-transition qui correspond à une loi cinétique sub-parabolique,
- ② la post-transition, assimilable à une loi cinétique quasi-linéaire.

La transition, lors de l'oxydation sous  $O_2$ , est très marquée et présente une accélération très forte. La vitesse en post-transition est, en effet, beaucoup plus faible que le maximum de vitesse observé pendant la période de transition. Nous allons, dans un premier temps, nous intéresser à la pré-transition et recenser les lois et les modèles qui ont été proposés jusqu'à présent dans la littérature.

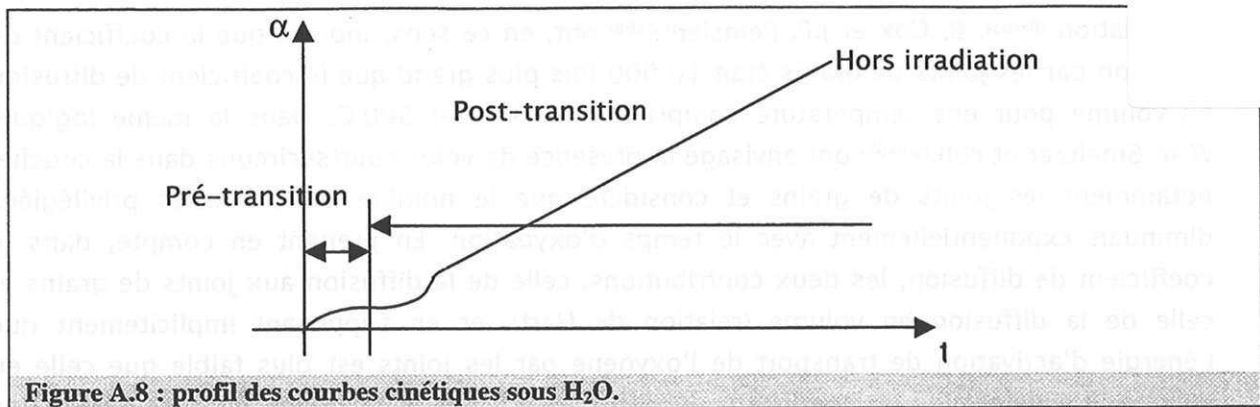


Figure A.8 : profil des courbes cinétiques sous H<sub>2</sub>O.

### 1.2.1.1 Lois et modèles cinétiques en pré-transition

Depuis les années soixante, le régime cinétique en pré-transition a fait l'objet de nombreuses polémiques, autour de la question de l'écart entre le modèle parabolique et la loi cinétique (sub-parabolique).

Dans ce paragraphe, l'objectif est de distinguer clairement les lois empiriques, des modèles théoriques rencontrés dans la littérature.

Etant donné la stricte décroissance de la vitesse d'oxydation avec l'avancement de la réaction, il est souvent admis que la vitesse d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde. En supposant implicitement un mécanisme de diffusion par lacunes, le transport des lacunes est donc l'étape limitant la vitesse d'oxydation. Sous cette hypothèse, la vitesse d'oxydation, dans l'approximation de Wagner, est inversement proportionnelle à l'épaisseur et la loi expérimentale doit dans ce cas être strictement parabolique.

En étudiant l'oxydation du zirconium  $\alpha$  à 850°C, Wallwork et coll.<sup>(Wal64)</sup> ont montré qu'à cette température, les courbes de prise de masse présentaient un profil parabolique, alors que d'autres obtenaient une loi cubique<sup>(Por60)</sup>. Typiquement, la loi cubique n'a toujours aucune base théorique puisqu'il n'existe pas de modèle permettant d'aboutir à ce type de loi (excepté un cas limite de diffusion sous champ, valable pour des épaisseurs très restreintes). D'une manière générale, il s'avère que, sous O<sub>2</sub> et sur un large domaine de température, la loi n'est ni parabolique, ni cubique. C'est pourquoi les courbes de prise de masse sont souvent décrites par une loi puissance<sup>(Ber65, Deb62)</sup> ou une loi dérivée du type :  $e^\beta - e_0^\beta = kt$ <sup>(Par96)</sup>. Quantitativement, l'exposant est compris entre 2,3 et 2,5 pour le zirconium « pur ». Il est évident qu'à l'instar de la loi cubique, la loi puissance et son « extrapolation » ( $e^\beta - e_0^\beta = kt$ ) n'ont aucun fondement théorique. Elles permettent, néanmoins, de représenter mathématiquement les courbes expérimentales de prise de masse.

D'un point de vue phénoménologique, l'écart entre le modèle parabolique et la loi cinétique a souvent été interprété par une diffusion préférentielle aux joints de grains dans une couche où la taille des grains varie avec l'avancement et croît avec le temps

d'oxydation (Ber65). B. Cox et J.P. Pemsler(Cox68) ont, en ce sens, montré que le coefficient de diffusion par les joints de grains était 10 000 fois plus grand que le coefficient de diffusion en volume pour une température comprise entre 400 et 500°C. Dans la même logique, W.W. Smeltzer et coll.(Sme61) ont envisagé la présence de voies courts-circuits dans la couche, notamment les joints de grains et considéré que le nombre de ces voies privilégiées diminuait exponentiellement avec le temps d'oxydation. En prenant en compte, dans le coefficient de diffusion, les deux contributions, celle de la diffusion aux joints de grains et celle de la diffusion en volume (relation de Hart), et en supposant implicitement que l'énergie d'activation de transport de l'oxygène par les joints est plus faible que celle en volume, il a déterminé un coefficient de diffusion efficace. Finalement, en considérant une décroissance exponentielle des voies courts-circuits, il obtient la loi suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 + k_2 e^{-k_3 t}}{x} \quad (4)$$

où  $x$  est l'épaisseur,  $t$  est le temps d'oxydation et  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  sont des constantes à contraintes intensives fixées.

Par ailleurs, d'autres ont envisagé une diffusion sous champ. A. T. Fromhold(Fro76, Fro80) a, en particulier, montré qu'en première approximation, dans le cas d'un contrôle de la vitesse par une diffusion sous champ, la prise de masse suit une loi du type :

$$\Delta W(t) = \Delta W_\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]^{1/2} \quad (5)$$

où  $\Delta W_\infty$  est la prise de masse à temps infini,  $t$  le temps d'oxydation et  $\tau$  un temps caractéristique.

G.A. Ellof(ElI93) a testé cette loi pour décrire ses courbes expérimentales, en comparant ses « performances » avec celles de la loi cubique. A haute température (450°C), sa représentation des courbes cinétiques est plus satisfaisante que celle obtenue avec la loi cubique.

D'autre part, quand l'épaisseur d'oxyde est très faible, la vitesse de diffusion dans la couche est alors extrêmement grande puisque celle-ci est inversement proportionnelle à l'épaisseur. Par conséquent, pour s'affranchir de ce problème de vitesse infinie aux temps initiaux, deux possibilités sont envisageables. La première consiste à introduire dans la loi une épaisseur initiale de couche d'oxyde. M. Parise, en particulier, a introduit cette épaisseur initiale dans sa loi puissance généralisée, comme nous l'avons souligné précédemment(Par96). La deuxième solution est de prendre en compte, dans le modèle, un contrôle de la vitesse par une étape d'interface pour les faibles épaisseurs. Typiquement, pour un cas mixte stationnaire de diffusion et de réaction d'interface, la loi obtenue est une loi parabolique complète (Fri97). Celle-ci a d'ailleurs été testée par N. Pétigny(Pet98) pour l'oxydation des alliages Zy4 et ZrNbO. Il importe de préciser que cette loi, découlant d'un modèle de cas mixte pseudo-stationnaire

de diffusion et de réaction d'interface, n'est applicable que si la séquence réactionnelle du mécanisme est linéaire simple (cf. Ch2 §1.3.3). Dans le cas concret de l'oxydation des alliages de zirconium, la loi parabolique complète est valable si les lacunes sont neutres et est mise en défaut en présence de lacunes ionisées. J.J. Vermoyal<sup>(Ver00)</sup> s'est intéressé à un cas mixte stationnaire avec des lacunes simplement ionisées et a montré que, sous cette hypothèse, le modèle n'aboutissait pas à une loi parabolique complète mais à une loi de vitesse du type :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{A + By - \sqrt{C + Dy + Ey^2}}{y^2} \quad (6)$$

où  $y$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde et  $A, B, C, D$  et  $E$  sont des constantes à contraintes intensives fixées. Précisons que l'auteur n'a pas pu, compte tenu du nombre de paramètres introduits, ajuster son modèle sur ses courbes expérimentales.

Enfin, certaines lois n'ont pas encore été envisagées pour décrire les courbes d'oxydation des alliages de zirconium et a fortiori testées sur des cas concrets. Parmi celles-ci, citons les lois de N.F. Mott et N. Cabrera<sup>(Cab48)</sup> obtenues par un modèle de diffusion sous champ, dans le cas où celui-ci est prépondérant devant le terme dû au gradient de concentration. La vitesse de croissance de la couche s'exprime sous cette hypothèse de la manière suivante :

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \sinh\left(\frac{k_2}{y}\right) \quad (7)$$

où  $k_1$  et  $k_2$  sont des constantes à contraintes intensives fixées.

De plus, U.R. Evans<sup>(Eva47)</sup> a proposé de nombreuses lois phénoménologiques, notamment la loi parabolique complète (valable pour les courbes intégrales) mais surtout une loi de vitesse du type :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{y} \exp(-k_2 y)$$

Celle-ci sera démontrée, vingt ans plus tard, par M. Cournil et coll<sup>(Cou77)</sup>. De même, cette loi peut être obtenue dans certains cas limites de diffusion sous contraintes dans la couche d'oxyde, comme l'a montré H.E. Evans<sup>(Eva78)</sup>. Son modèle, qui donne la loi précédente, s'ajuste de manière satisfaisante sur les points expérimentaux. Cette expression de la vitesse, quel que soit le modèle sous-jacent envisagé, fera l'objet d'un développement particulier dans le chapitre suivant.

Des modèles, plus approfondis, plus élaborés et plus complexes de l'oxydation sous oxygène des alliages de zirconium ont également été proposés dans la littérature. Citons la modélisation cinétique de J. Debuigne et P. Lehr<sup>(Deb62)</sup> qui considère non seulement la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde mais aussi la dissolution de ce dernier dans le



métal. Cependant, ce modèle de diffusion dans deux milieux séparés par une interface mobile, dont le développement mathématique rigoureux est à mettre à l'actif de Danckwerts<sup>(Dan50)</sup>, ne permet pas de représenter les courbes cinétiques car il aboutit à une loi purement parabolique, contrairement à la loi expérimentale, de type puissance (exposant de l'ordre de 2,4 pour le zirconium pur). G. Béranger<sup>(Ber65)</sup> a également utilisé ce modèle pour décrire ses points expérimentaux. En outre, il a montré que la dissolution de l'oxygène dans le métal suivait effectivement la deuxième loi de Fick et conclu que l'écart à la loi parabolique résultait de la diffusion dans l'oxyde. Enfin, E.A. Garcia<sup>(Gar94)</sup> a proposé un modèle de diffusion dynamique négligeant la dissolution de l'oxygène dans le métal mais prenant en compte le processus de cristallisation et la croissance des grains. Il considère plus précisément que dans la deuxième loi de Fick, le coefficient de diffusion à travers une couche élémentaire ( $dx$ ) n'est pas constant et dépend de l'âge des grains de cette couche. En fait, sa définition du coefficient de diffusion, permet de prendre implicitement en compte deux processus, diffusion aux joints de grains et diffusion volumique. En intégrant numériquement les équations différentielles, ce modèle permet effectivement de représenter correctement les profils de prise de masse.

Il importe, avant de poursuivre, de préciser en quoi les études précédentes sont critiquables et de mettre en évidence leurs limites éventuelles. Dans ce cadre, trois remarques peuvent être formulées :

- ① les courbes de prise de masse en fonction du temps sont presque toujours présentées avec un système d'axe type log-log. Ce type de représentation a l'inconvénient d'amortir très fortement les variations. Ceci explique qu'un très grand nombre de modèles s'ajuste à peu près correctement sur les points expérimentaux ;
- ② toutes les études évoquées précédemment s'intéressent aux variations de la prise de masse en fonction du temps. Les modèles et les lois envisagées sont ensuite ajustés sur ces courbes. Or, il est préférable, lors d'une étude cinétique, pour s'affranchir entre autres des problèmes liés aux épaisseurs initiales de couche d'oxyde, d'exploiter les courbes de vitesse à la place des courbes intégrales ;
- ③ plus le nombre de paramètres introduits dans un modèle est élevé, plus il est difficile de déterminer si oui ou non ce modèle est représentatif de la réalité. Celui de E.A. Garcia est en ce sens critiquable.

Après la pré-transition, la vitesse augmente pour atteindre une valeur quasi-constante. Le profil de prise de masse est ensuite « linéaire ». La phase, pendant laquelle la vitesse croît, est appelée transition cinétique.

### **1.2.1.2 Transition cinétique**

---

La transition cinétique est généralement interprétée en termes de dégradation de la couche dense protectrice formée en pré-transition sur les alliages type Zircaloy. Cette interprétation a été inspirée par la différence de morphologie entre les couches d'oxyde pré et post-transitoires. En effet, les premières sont relativement compactes et présentent quelques



fissures réparties aléatoirement alors que les couches post-transitoires sont poreuses avec un réseau de fissures très développé<sup>(Brad70, Ari01, Nak93)</sup>. Ces observations obtenues grâce à la microscopie optique ou électronique à balayage ne reflètent en réalité que les conséquences mécaniques de la transition cinétique. La question fondamentale, toujours en suspend aujourd'hui, reste celle concernant l'origine de cette transition.

Plusieurs hypothèses ont néanmoins été proposées pour expliquer l'origine de cette dégradation :

- ① origine mécanique : relaxation des contraintes<sup>(Brad70)</sup> ;
- ② origine chimique : transformation polymorphique de zircon quadratique en zircon monoclinique <sup>(Pet00, Ari01)</sup> ;
- ③ origine mécano-chimique : régions craquelées dues à la présence de précipités<sup>(Ploc79)</sup>.

En l'état, le facteur prépondérant n'a pas encore été clairement identifié. Des corrélations ont cependant été établies, en particulier, entre la transition cinétique et les variations de la teneur en phase quadratique dans la couche<sup>(Pet00, Ari01)</sup> et entre la première citée et les contraintes de compression<sup>(Pet00, Brad70)</sup>. De plus, dissocier l'impact des contraintes de l'effet des variations de la teneur en phase quadratique n'est pas trivial puisque la quadratique est stabilisé par les contraintes de compression dans la couche (figure A.7). Enfin, à propos des contraintes, N. Pétigny a étudié leurs variations dans la couche en fonction du temps d'oxydation sur Zircaloy-4 et sur ZrNbO. Les couches d'oxyde formées sur ce dernier présentent en effet un niveau de contraintes très élevé (-1,8 GPa) comparativement à celles obtenues sur Zircaloy-4 (-0,5 GPa). Qualitativement, il s'avère que la transition cinétique observée pour Zy4 s'accompagne d'une diminution très nette des contraintes de compression (en valeur absolue). En d'autres termes, l'augmentation de vitesse lors de la transition est corrélée à la croissance de ces contraintes prises en valeurs algébriques (les contraintes de compression sont négatives) (figure A.9). N. Pétigny considère néanmoins que « la relaxation des contraintes semble être davantage la conséquence de la transition cinétique plutôt qu'être à son origine » (cit. N. Pétigny).

Les variations de la teneur en phase quadratique seront également évoquées dans la partie traitant de l'état de l'art sur la structure de la couche d'oxyde en pré et en post-transition.

Après la transition, se met en place un régime cinétique « quasi-linéaire », appelé post-transition.

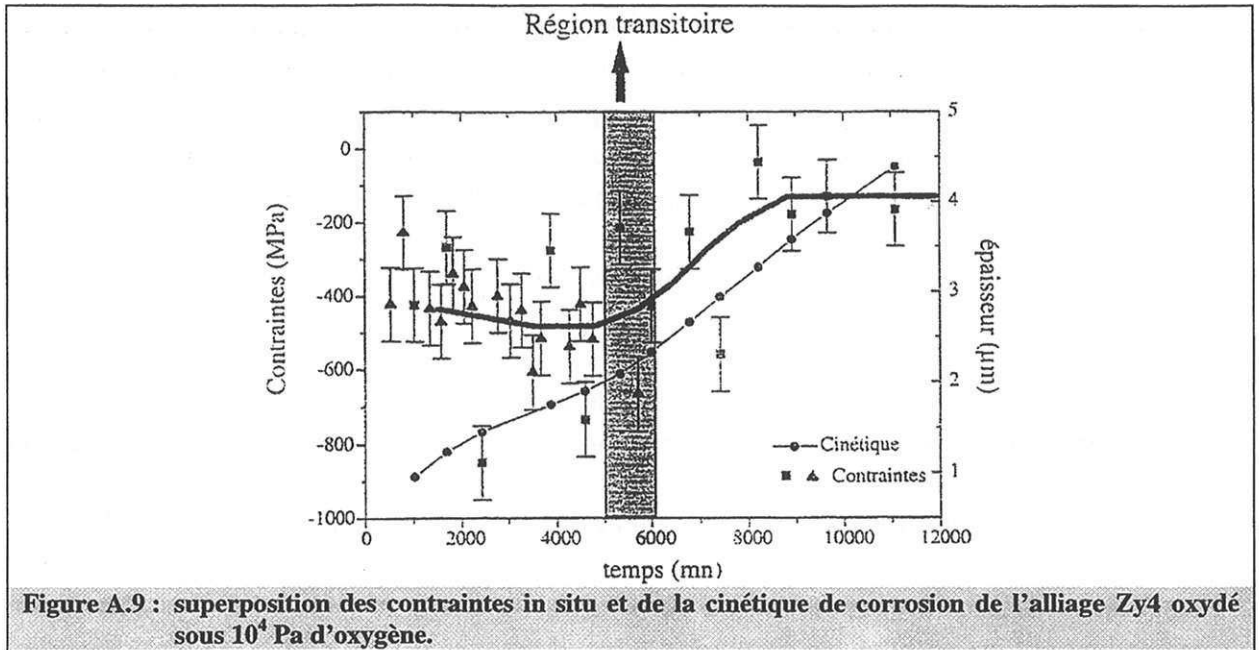


Figure A.9 : superposition des contraintes in situ et de la cinétique de corrosion de l'alliage Zy4 oxydé sous  $10^4$  Pa d'oxygène.

### 1.2.1.3 Post-transition

Le problème inhérent à la post-transition réside premièrement dans la description de la loi expérimentale. En effet, l'allure de la courbe de prise de masse est variable suivant les auteurs. Ainsi, d'aucuns considèrent que le régime est linéaire<sup>(Cox87, Ver00)</sup>, alors que d'autres estiment qu'il s'agit d'une succession de régimes paraboliques<sup>(Bos99)</sup>, sans toutefois proposer d'explications cohérentes à ce cycle de paraboles. Pour ce qui est de la loi linéaire, trois interprétations ont été envisagées :

- ① partant du principe que la couche d'oxyde au moment de la transition est composée de deux couches, l'une poreuse, l'autre dense et que le régime post-transition est toujours régi par la diffusion dans la couche la plus dense, certains considèrent que, lors de cette phase cinétique, les dimensions de cette couche et en particulier son épaisseur n'évoluent pas dans le temps ; la vitesse est par conséquent constante et le profil de prise de masse est donc linéaire ;
- ② compte tenu des effets de pression observés (cf. § 1.2.2.2), d'aucuns estiment qu'en post-transition, la vitesse est limitée par le flux de diffusion du gaz oxydant dans la couche poreuse<sup>(Daw68)</sup> ;
- ③ ayant observé une dépendance proportionnelle de la vitesse avec la pression partielle d'oxygène (cf. §1.2.2.2), B. Cox<sup>(Cox62, Cox87)</sup> en déduit que le milieu oxydant a accès directement au substrat. Cette interprétation permet d'expliquer d'une part le profil linéaire et d'autre part la dépendance en pression. Elle va de plus dans le sens de l'observation microscopique mettant en évidence une couche d'oxyde très dégradée en post-transition. Il est cependant difficile de savoir si celle-ci est complètement poreuse au milieu oxydant avec les clichés MEB ou la microscopie optique (cas de Zircaloy).

Cependant, la dernière interprétation présente certaines lacunes. En particulier, elle n'est pas cohérente avec certains faits expérimentaux. En effet, les expériences de décrochement en pression d'oxygène réalisées par B. Cox<sup>(Cox87)</sup> montrent clairement, que la vitesse, après une accélération très forte, consécutive à la variation de pression, retrouve sa valeur avant le décrochement au-delà d'un certain avancement. Or, si celle-ci est contrôlée par la réaction à l'interface interne entre le milieu oxydant et le substrat, elle devrait être, quel que soit l'avancement en post-transition, proportionnelle à la pression partielle d'oxygène.

Enfin, la divergence de point de vue quant à la loi cinétique en post-transition résulte probablement d'une différence de durée d'oxydation. En effet, le régime non linéaire ou pseudo-parabolique observé par N. Pétigny<sup>(Pet98)</sup> et P. Bossis<sup>(Bos99)</sup> sur Zircaloy-4 peut, sur un intervalle de temps donné, être assimilable à un régime quasi linéaire.

L'analyse des « données bibliographiques » sur le régime post-transitoires met en évidence qu'aucune interprétation n'est compatible avec tous les résultats expérimentaux dont nous disposons.

La paragraphe suivant est consacré à l'influence des paramètres intensifs sur la vitesse d'oxydation, que ce soit en pré-transition ou en post-transition (température, pression partielle d'oxygène ...).

## **1.2.2 Influence des paramètres intensifs sur la vitesse d'oxydation**

### **1.2.2.1 Influence de la température**

Tout phénomène chimique thermodynamiquement possible est accéléré par une augmentation de température (à toutes autres contraintes intensives fixées), étant donné la dépendance des constantes de vitesse avec ce paramètre. La constante cinétique d'une étape élémentaire est en effet liée à la température par la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où  $k_0$  est une constante et  $E_a$ , l'énergie d'activation d'un processus élémentaire donné.

Dans le cas de l'oxydation des alliages de zirconium sous oxygène, les processus physico-chimiques élémentaires intervenant dans le mécanisme réactionnel admettent des constantes de vitesse obéissant à cette loi.

- ① En pré-transition, il est souvent admis que la diffusion de l'oxygène est l'étape limitant la vitesse d'oxydation. Pour un régime pur de diffusion, comme pour tout autre processus limitant d'une réaction hétérogène, l'énergie d'activation du coefficient de diffusion n'est pas accessible directement par l'expérience. En fait, la grandeur calculée est l'énergie d'activation apparente, qui prend en compte la dépendance en température

du produit  $D\Delta C$  (D : coefficient de diffusion dans la zirconite). La différence de concentration entre l'interface interne et l'interface externe ( $\Delta C$ ) dépend des constantes d'équilibre à ces deux interfaces et donc de l'enthalpie libre de chaque réaction quasi-chimique. D'après le rapport de l'IAE 98 (IAE98), les énergies d'activation apparentes varieraient entre 150 et 350 kJ/mol suivant le paramètre de recuit ou le milieu oxydant. Pour avoir une idée du panel d'énergies d'activation apparentes rencontrées dans la littérature lors de l'oxydation sous oxygène, le tableau A.2 présente l'auteur, l'atmosphère oxydante, l'alliage étudié, l'énergie d'activation apparente et le modèle ou la loi utilisés pour la déterminer :

Auteurs	Alliage	Atmosphère et température	Energie d'activation app.	Loi ou modèle
P. Béranger (Ber65)	Zr_α	O <sub>2</sub> (1 bar) T∈[550, 850°C]	146 kJ/mol	Loi puissance
T. Smith (Smi65)	Zr_α	O <sub>2</sub> T∈[334, 386°C]	130 kJ/mol	Fick
J.K. Dawson (Daw68)	Zy2	O <sub>2</sub> T∈[350, 500°C]	171 kJ/mol	Fick
T. Arima (Ari98)	Zy2	CO <sub>2</sub> (PO <sub>2</sub> =0,01b) T∈[450, 600°C]	188 kJ/mol	Loi cubique
N. Pétigny (Pet98)	ZrNbO	O <sub>2</sub> T∈[450, 470°C]	514 kJ/mol	Loi parabolique

**Tableau A.2 : énergies d'activation apparentes de l'oxydation des alliages de zirconium sous oxygène.**

L'analyse de ces valeurs incite à formuler quelques critiques quant à la méthode d'évaluation de ces énergies d'activation apparentes compte tenu de la dispersion des valeurs trouvées. En fait, la détermination à l'aide d'isotherme d'oxydation de l'énergie d'activation apparente est une « aberration » car la valeur de cette énergie dépend alors du modèle ou de la loi utilisée pour décrire les courbes de prise de masse. D'autre part, la notion même d'énergie d'activation apparente n'a de sens que si elle existe. En effet, pour un cas mixte stationnaire (deux étapes admettant des constantes de vitesse du même ordre de grandeur), cette grandeur n'a aucune réalité physique puisque le logarithme de la constante introduite dans le modèle n'est pas linéaire avec l'inverse de la température. Nous reviendrons sur ce problème de l'évaluation de l'énergie d'activation apparente par la suite.

- ② La température peut également affecter le temps à partir duquel la transition cinétique commence. Généralement, les corrosionnistes du zirconium considèrent que la transition cinétique démarre au minimum de vitesse. Compte tenu de cette définition de la transition, il est observé, expérimentalement, que l'épaisseur à la transition augmente avec la température (Daw68).
- ③ Peu d'articles sont consacrés à la dépendance de la vitesse avec la température en post-transition.

Le deuxième paramètre intensif intéressant est la pression partielle d'oxygène. Que sait-on de son influence sur la vitesse ?

### 1.2.2.2 Influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse d'oxydation

En pré-transition, la majorité des articles conclut à l'indépendance de la vitesse avec la pression partielle d'oxygène, quel que soit le domaine de pression étudié (Por60, Ari98, Wes64). Seule N. Pétigny<sup>(Pet98)</sup> a montré que la pression d'oxygène avait un effet accélérateur sur la cinétique du Zircaloy-4 en pré-transition. Ses résultats sont probablement erronés car ses échantillons ont été décapés avec une solution d'acide fluorhydrique. Et, ce décapage est à l'origine d'un dépôt, non négligeable, de fluor à la surface de l'échantillon<sup>(Gar91, Daw68)</sup>, lequel modifie la vitesse d'oxydation. De même, B. Cox<sup>(Cox87)</sup> nuance sa conclusion sur la dépendance de la vitesse avec ce paramètre en pré-transition. En effet, son étude comparée de la réactivité du Zircaloy-2 et de l'alliage Zr-2,5%Nb vis-à-vis de la pression d'oxygène met en évidence un faible effet de cette pression sur la vitesse d'oxydation. Quantitativement, une réduction de la pression par 4 diminue sensiblement la vitesse et les rapports de vitesse sont respectivement pour chaque alliage de 1,16 et de 1,22.

En résumé, nous retiendrons, que, quel que soit l'alliage, la vitesse d'oxydation pré-transitoire dépend faiblement de la pression partielle d'oxygène.

La pression d'oxygène joue un rôle sur la transition cinétique. Premièrement, l'épaisseur de transition, définie comme précédemment (cf. § 1.2.2.1), diminue quand la valeur de ce paramètre augmente<sup>(Daw68)</sup>. D'autre part, la dépendance de la vitesse avec la pression d'oxygène varie pendant la transition cinétique, comme le montre les expériences de décrochement en pression réalisées par B. Cox sur Zy2<sup>(Cox87)</sup> (tableau A.3).

Time (h)	Zircaloy-2		Zr-2.5 wt.% Nb	
	Weight gain at pressure change (mg/dm <sup>2</sup> )	Ratio of high to low pressure rate	Weight gain at pressure change (mg/dm <sup>2</sup> )	Ratio of high to low pressure rate
2.5	44.0	1.16	77.0	1.22
3.0	47.0	onset of transition	-	-
4.0	53.0	2.60	-	-
5.5	64.5	3.20	-	-
7.0	77.0	3.94	-	-
14.0	148	linear rate attained	-	-
17.5	191	4.12	-	-
18.0	-	-	256	linear rate attained
19.0	-	-	267	1.39
28.0	-	-	360	1.52
31.0	-	-	390	1.39
53.0	670	4.06	-	-
170.0	2400	4.15	-	-

**Tableau A.3 :** variation de vitesse d'oxydation à 600°C pour une réduction de pression d'oxygène de 8 à 2 cm de Hg à différentes prises de masse.

En post transition, d'après B. Cox<sup>(Cox63)</sup>, la vitesse d'oxydation du Zircaloy-2 évolue proportionnellement à la pression d'oxygène (tableau A.3), si on considère la variation de



vitesse instantanée avant et après la réduction de pression (cf. § 1.2.1.3). De plus, rappelons que la vitesse expérimentale, au-delà d'un certain avancement après le décrochement, retrouve sa valeur initiale (avant le décrochement). La première interprétation de l'auteur<sup>(Cox62)</sup> (contrairement à celle évoquée dans le paragraphe 1.2.1.3) part du principe que le flux de réactants à travers les pores de la couche externe est l'étape limitante en post-transition. Cette analyse rejoint celle proposée par J.K. Dawson<sup>(Daw68)</sup>. Cependant, selon B. Cox, cette influence du flux sur la vitesse n'intervient que **lors d'un changement de pression**. A pression et température constantes, cette étape est à l'équilibre et ne contribue pas, selon lui, au contrôle de la vitesse. D'autres études ont été réalisées sur l'effet de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation en post-transition. Parmi celles-ci, distinguons les travaux de J. Nakamura et coll.<sup>(Nak93)</sup>. Ces derniers ont montré que les variations de la constante cinétique du régime linéaire en fonction de la pression partielle suit une loi puissance dont l'exposant est de l'ordre de 0,15. Il est clair que cette influence n'est pas en accord avec la dépendance proportionnelle observée par B. Cox. La différence primordiale entre les deux études réside dans les conditions d'oxydation des échantillons. En effet, les résultats de J. Nakamura ont été obtenus en considérant des expériences isothermes et isobares, contrairement à ceux de B. Cox.

Sur ce problème, il importe, compte tenu des objectifs induits par le sujet, de trouver une ou des interprétations susceptibles d'expliquer ces résultats a priori contradictoires.

Notre étude porte sur deux alliages de zirconium contenant des éléments d'addition propres. Le paragraphe suivant concerne l'impact des précipités sur la vitesse d'oxydation.

### **1.2.3 Influence des éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation**

L'abondance disproportionnée d'études concernant l'impact des éléments d'alliage sur la vitesse d'oxydation sous eau contraste avec le nombre limité d'articles sur leurs effets sous oxygène. Rappelons que les alliages type zircaloy sont constitués entre autres d'étain en solution solide dans le zirconium.

#### **1.2.3.1 Influence de l'étain sur la cinétique**

H.A. Porte et coll.<sup>(Por60)</sup> ont réalisé une étude cinétique sur l'oxydation de différents alliages binaires. Qualitativement, le binaire zirconium-étain s'oxyde nettement plus rapidement que le zirconium pur. D'autre part, la teneur en étain ne semble pas modifier de manière significative la prise de masse en pré-transition. Par ailleurs, l'étain est un paramètre influant sur le temps à la transition. En effet, plus la quantité d'étain est grande, plus la transition cinétique se produit tôt. Enfin, aucune tendance concernant l'effet de l'étain sur la vitesse en post-transition ne se dégage des courbes obtenues par H.A. Porte.

*Remarque :* Ces résultats établis au début des années soixante sont à considérer avec une certaine prudence étant donné les conditions techniques de l'époque.



Les alliages type zircaloy sont également composés de précipités intermétalliques, à base de fer, chrome ou nickel (Zircaloy-2).

### 1.2.3.2 Influence des précipités intermétalliques sur la vitesse d'oxydation

De même que précédemment, rares sont les références en la matière. Néanmoins, P. Barberis<sup>(Bar01)</sup> a étudié récemment la vitesse d'oxydation d'alliages binaires tels que Zr-Fe, Zr-Cr et Zr-Ni et plus particulièrement l'influence de la fraction volumique de précipités sur la vitesse. Pour un temps d'oxydation fixé, la prise de masse obtenue lors de l'oxydation sous oxygène de ces alliages semble être peu dépendante de cette fraction volumique et a fortiori de la quantité d'éléments d'addition dans le zirconium.

A propos de la transition cinétique, Porte et coll. ont mis en évidence qu'à l'instar du zirconium pur, les alliages binaires Zr-Fe, Zr-Cr, Zr-Ni ne présentent pas de transition cinétique sur l'intervalle de temps étudié, contrairement aux alliages Zr-Sn ou Zr-Nb.

- Remarques :*
- *Il est fort probable qu'au-delà d'un certain avancement, se produise une transition cinétique lors de l'oxydation des alliages binaires Zr-Fe et Zr-Cr. Puisque même le zirconium « pur » admet un changement de régime cinétique, au-delà d'un certain temps de réaction, comme l'a prouvé R.A. Ploc<sup>(Plo79)</sup>.*
  - *Les études sur l'influence du niobium sur la vitesse d'oxydation sous oxygène sont tellement nombreuses que ma revue bibliographique sur le sujet ne fait l'objet que de cette remarque.*

#### • **Conclusion :**

Les éléments d'addition constitutifs du Zircaloy-4, notamment le fer et le chrome, ne jouent pas un rôle prépondérant sur la vitesse d'oxydation en pré-transition. Le temps à la transition est, par contre, fortement affecté par la teneur en étain dans l'alliage. Qualitativement, l'augmentation de la concentration d'étain en solution solide diminue nettement le temps nécessaire pour atteindre la transition cinétique.

Après cette synthèse sur la vitesse d'oxydation sous oxygène, le paragraphe suivant est consacré à la structure des films d'oxyde formés lors de la corrosion. Il présentera, dans un premier temps, l'aspect général des couches pré-transitoires et post-transitoires puis la taille des grains, le taux de zircone quadratique ainsi que le niveau de contraintes.

## 1.2.4 Structure de la couche d'oxyde

### 1.2.4.1 Morphologie des couches d'oxyde

#### ☛ En pré-transition :

Les films sont relativement compacts avec de rares fissures aléatoirement distribuées. L'interface métal/oxyde est extrêmement ondulée et irrégulière, comme l'illustre le cliché réalisé par M. Parise<sup>(Par96)</sup> (figure A.10).

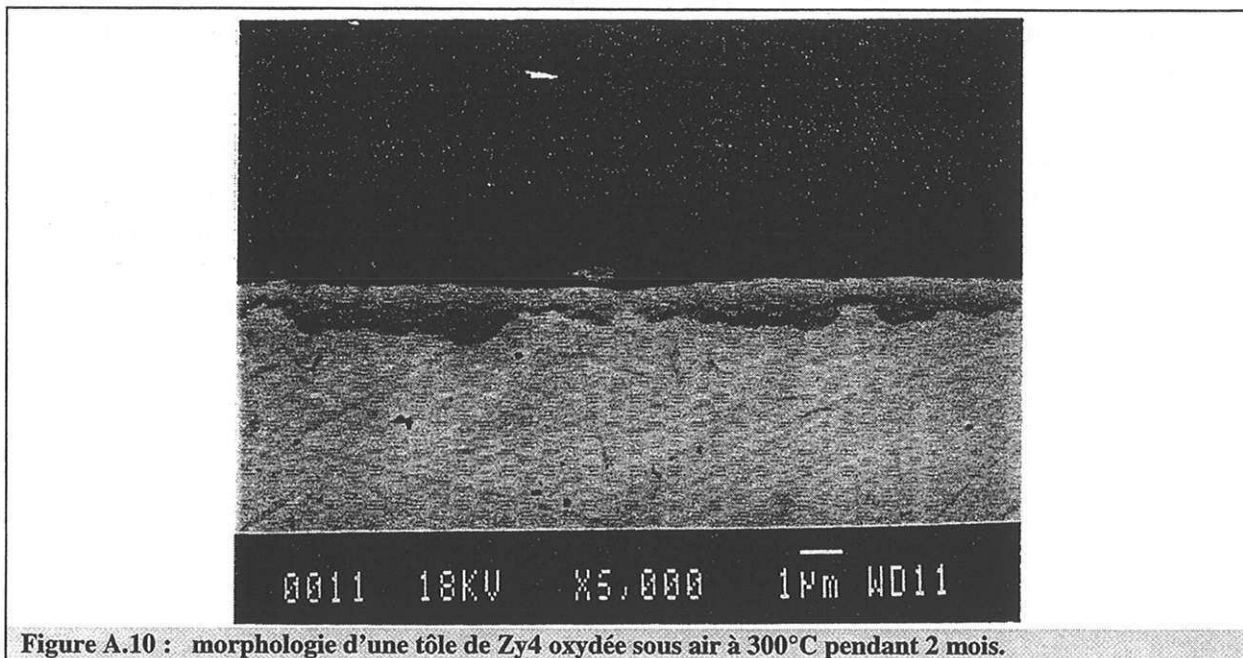


Figure A.10 : morphologie d'une tôle de Zn4 oxydée sous air à 300°C pendant 2 mois.

#### ☛ En post-transition :

Les couches (entre 5 et 10 µm)<sup>(Pet98)</sup> présentent visiblement une densité de fissures importante. Il est cependant difficile de conclure à l'interconnection de ces porosités fermées avec la surface de l'échantillon (figure A.11).

Pour ce qui est des couches post-transitoires très épaisses (30 µm), la quasi-totalité des articles<sup>(Bra70, Ari01, Nak93)</sup> font état de la présence, d'une part, de larges fissures parallèles à l'interface métal/oxyde et d'autre part de porosité ouvertes, très marquées, perpendiculaires à la surface de l'échantillon (figure A.12)<sup>(Nak93)</sup>. Ces dernières permettent au milieu oxydant d'accéder à une interface localisée plus près de l'interface métal/oxyde, comparativement à la surface de l'échantillon.

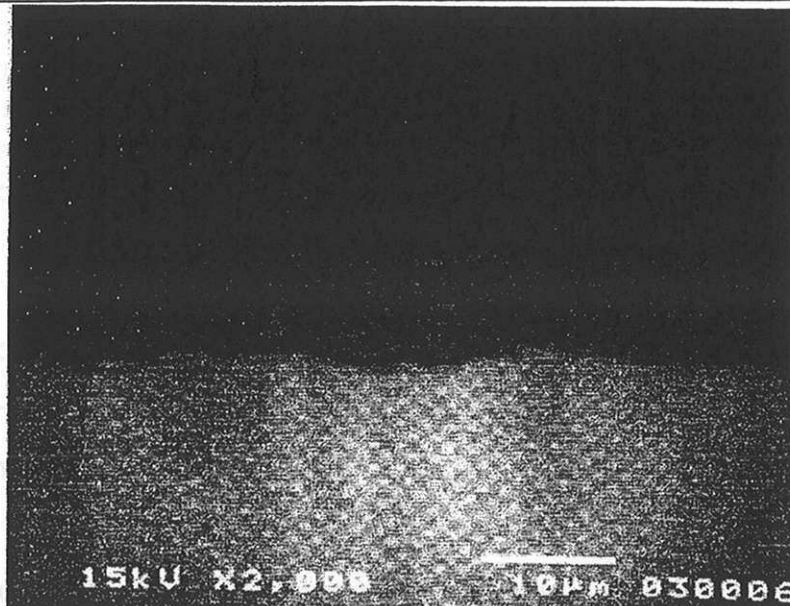


Figure A.11 : morphologie de la couche d'oxyde issue de l'oxydation de Zy4 à 470°C sous  $10^4$  Pa d'oxygène ( $X = 8,1 \mu\text{m}$ ).

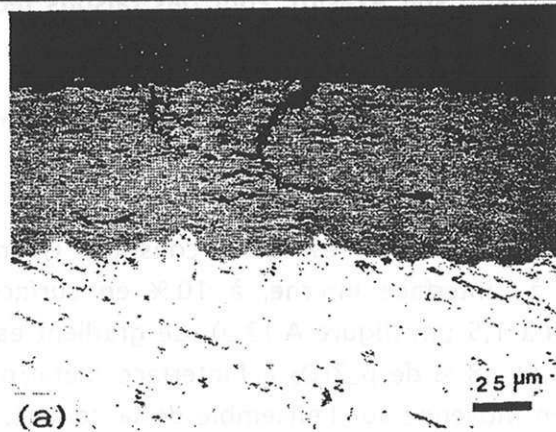


Figure A.12 : morphologie d'une couche d'oxyde obtenue sur Zy4 lors d'une oxydation à 500°C sous oxygène ( $X > 50 \mu\text{m}$ ).

#### 1.2.4.2 Porosité des couches d'oxyde

Au moyen de la porosimétrie à mercure, il a été montré (Cox<sup>87</sup>) que la taille moyenne des pores est de l'ordre de 8 nm (rayon équivalent) dans les couches d'oxyde formées sur l'alliage Zircaloy-2. Dans le cas de Zr2,5%Nb, la contribution des pores dont la taille est supérieure à 2-3 nm n'est pas significative. Cette technique ne permet donc pas de caractériser les pores rencontrés dans ces couches.

Dans le cas de Zircaloy-2, B. Cox a également mis en évidence que ces pores sont présents au niveau de l'interface métal/oxyde, ce qui tend à prouver selon lui que le milieu oxydant est susceptible via ces pores d'atteindre l'interface métal/oxyde.

Compte tenu de la compacité relative des films en pré-transition et de la morphologie des couches post-transitoires, la transition cinétique s'accompagne clairement d'une forte

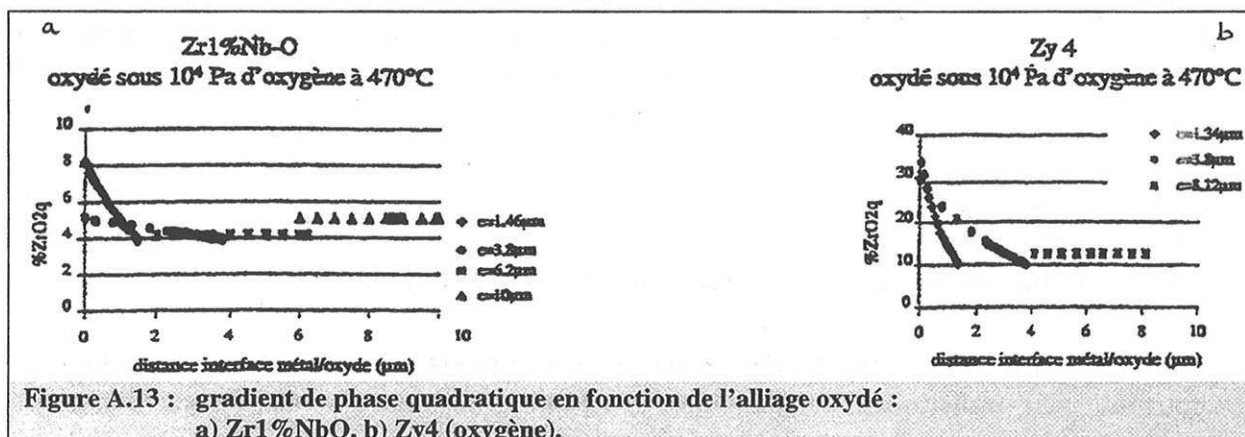
déstructuration de la couche et de la perte de son intégrité. Le paramètre central, permettant de caractériser l'état de la couche, est la teneur en zircone quadratique car cette dernière est corrélée à la taille des grains, aux contraintes de compression et à la concentration en défauts dans la couche (cf. § 1.1.2.2). La difficulté réside dans la dissociation des effets de ces différents paramètres sur la concentration en zircone quadratique. Le paragraphe suivant traite des corrélations entre ces facteurs.

### 1.2.4.3 Variations du taux de zircone quadratique dans la couche et évolution des facteurs stabilisant cette phase

➔ Pour étudier l'évolution de la concentration en zircone quadratique ( $\beta\text{-ZrO}_2$ ) dans la couche :

La technique classiquement utilisée est la diffraction des rayons X (DRX). De plus, l'incidence rasante permet de connaître le gradient de concentration dans le film. Enfin, l'analyse par DRX est réalisable soit in situ soit ex-situ. Pour des raisons techniques, seule l'oxydation sous oxygène peut être étudiée in situ.

L'essentiel de la thèse de N. Pétigny<sup>(Pet00)</sup> est consacré à l'évolution du gradient de concentration de zircone quadratique dans la couche. Cette étude révèle qu'en pré-transition, il existe un fort gradient entre l'interface interne et l'interface externe. En revanche, en post-transition, le taux est quasi-constant. Quantitativement, la teneur en  $\beta\text{-ZrO}_2$  varie de 30 % à l'interface interne, à 10 % en surface pour un échantillon de Zircaloy-4, oxydé jusqu'à 1,5  $\mu\text{m}$  (figure A.13.a). Ce gradient est beaucoup moins marqué pour ZrNb (figure A.13.b) : 8 % de  $\beta\text{-ZrO}_2$  à l'interface métal/oxyde et seulement 4 % en surface. D'autre part, en moyenne sur l'ensemble de la couche, le pourcentage de zircone quadratique diminue au cours de l'oxydation (de 14 % à 7 % pour Zircaloy-4 et de 9 % à 6 % pour ZrNb), quel que soit l'alliage. Pour l'alliage Zircaloy-4, d'autres auteurs ont réalisé des études analogues. En particulier, M. Parise<sup>(Par96)</sup> trouve, avec la même technique, une concentration en pré-transition en  $\beta\text{-ZrO}_2$  du même ordre de grandeur que l'auteur précédent (12 %). De même, T. Arima<sup>(Ari01)</sup> s'est intéressé aux variations de la teneur moyenne en phase quadratique en pré-transition et en post-transition. Son étude, effectuée ex-situ, aboutit à des conclusions semblables à celles de N. Pétigny.



A l'exception de M. Parise, les auteurs cités précédemment ont également déterminé, à partir de la même technique, la valeur des contraintes de compression pour les deux régimes cinétiques observés lors de l'oxydation du Zircaloy-4. Contrairement à la concentration en phase quadratique, l'évaluation ex-situ amène à des résultats très différents de ceux obtenus in situ par N. Pétigny. En effet, cette dernière calcule en pré-transition une contrainte de compression de l'ordre de -500 MPa alors que T. Arima l'évalue à -4 GPa. Concernant la post-transition, les écarts entre les deux méthodes sont tout aussi criants et les valeurs sont respectivement de -200 MPa et de -2 GPa. Par conséquent, les conclusions divergent, quant à l'origine mécanique de la stabilisation de la phase quadratique. D'après N. Pétigny, les contraintes de compression ne sont pas suffisantes pour expliquer à elles seules la présence de cette phase car, premièrement, la pression requise, pour que la zircone quadratique existe, est de l'ordre de -3,5 GPa à température ambiante et de -2 GPa à 600°C<sup>(Ari01)</sup>. Deuxièmement, les contraintes de compression dans l'oxyde formé sur ZrNbO sont nettement plus élevées (-1,8 GPa) que celles déterminées sur Zircaloy-4, alors que la quantité de  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> est plus faible pour ZrNbO comparativement à celle observée pour Zircaloy-4. Finalement, les contraintes de compression ne jouent pas un rôle du premier ordre sur la stabilisation de la phase quadratique.

- Concernant la corrélation entre la taille des grains et le pourcentage de phase quadratique ; il a été démontré qu'indépendamment de l'atmosphère extérieure, il existe un diamètre critique (environ 30 nm) au-delà duquel la zircone quadratique se transforme en monoclinique<sup>(Met92)</sup>. De plus, cette proposition est corroborée par des expériences réalisées sur poudre de zircone (figure A.6). Qualitativement, plus les grains de l'oxyde sont petits, plus la teneur en zircone quadratique est grande.

Cependant, pour les couches d'oxyde formées sur Zircaloy-4 et sur ZrNbO, la taille des cristallites pendant l'oxydation évolue peu (figure A.14)<sup>(Pet98)</sup>. Quantitativement, les résultats de N. Pétigny montrent que :

- ① pour ZrNbO, la taille varie entre 30 et 35 nm pour des épaisseurs de couche supérieures à 1,5  $\mu$ m ;
- ② pour Zy4, celle-ci est comprise entre 20 et 25 nm pour des épaisseurs de couche analogues au cas précédent.

La faible variation de la taille des cristallites ne permet ni d'infirmer, ni de confirmer l'hypothèse d'une stabilisation par la taille des grains. Pour pouvoir conclure, il aurait fallu étudier l'évolution de la taille des grains dans les films minces ( $X < 1 \mu$ m).

Par conséquent, N. Pétigny ne peut écarter pas la possibilité d'une stabilisation par la présence de défauts, tels que les lacunes.

L'objectif premier de ma thèse, étant de caractériser les différences de comportement entre Zircaloy-4 et ZrNb, vis-à-vis de la corrosion, le paragraphe suivant est par conséquent consacré à la comparaison des cinétiques d'oxydation de ces deux alliages sous oxygène.



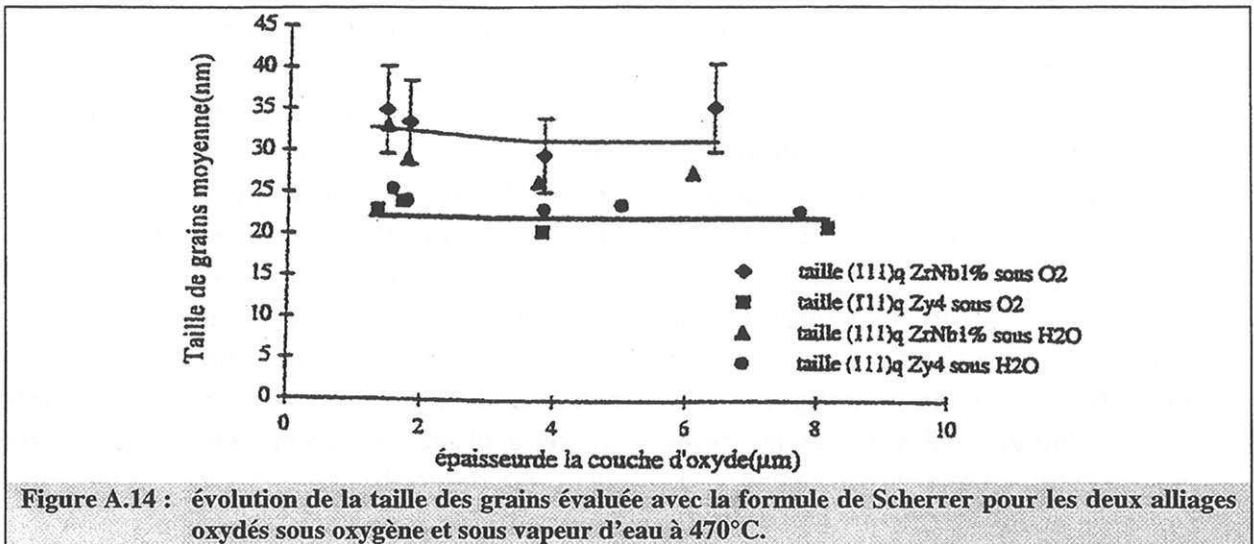


Figure A.14 : évolution de la taille des grains évaluée avec la formule de Scherrer pour les deux alliages oxydés sous oxygène et sous vapeur d'eau à 470°C.

### 1.2.5 Différence de réactivité entre les alliages Zy4 et ZrNbO

Il est généralement difficile de comparer les cinétiques d'oxydation d'alliages de zirconium obtenues par des auteurs différents et d'en conclure des tendances bien définies d'un point de vue cinétique car la vitesse dépend non seulement du type d'alliage mais aussi de nombreux autres paramètres, en l'occurrence l'état de surface de l'échantillon, les traitements thermiques, le milieu oxydant (eau liquide, vapeur d'eau, oxygène gazeux ...), les variables intensives (pression, température, ...), le mode d'oxydation, statique ou dynamique, la taille des grains, la quantité d'oxygène dissout dans le métal, etc ... Et le contrôle de tous ces paramètres n'est pas trivial.

#### 1.2.5.1 Comparaison des lois cinétiques

Il est unanimement reconnu que l'alliage ZrNbO s'oxyde plus rapidement que Zircaloy-4 sous oxygène<sup>(Pet98, Bos99)</sup>. D'après les résultats expérimentaux de N. Pétigny (oxydation sous une pression d'oxygène de 0,1 bar), l'alliage ZrNbO, contrairement à l'alliage Zircaloy-4, ne présente pas de transition cinétique. Ce fait a été mis en défaut par P. Bossis. En effet, il observe expérimentalement que les deux alliages changent de régime cinétique pour une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 2 μm (figure A.15). Les deux auteurs précédents interprètent les courbes d'oxydation de ZrNbO par une loi parabolique complète. Cette loi étant caractéristique d'un régime mixte stationnaire, ils en déduisent que la cinétique est contrôlée par un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface. Quant à Zircaloy-4, les avis sont divergents. Pour N. Pétigny, la loi cinétique est cubique alors que P. Bossis considère qu'elle est parabolique. Ce dernier en conclut que la vitesse est limitée par la diffusion de l'oxygène dans la couche. Comme nous l'avons déjà souligné, la loi cinétique obtenue par P. Bossis en post-transition semble être davantage une loi parabolique qu'une loi linéaire. Aucune interprétation sur le régime post-transitoire n'a été formulée que ce soit par N. Pétigny ou par P. Bossis.



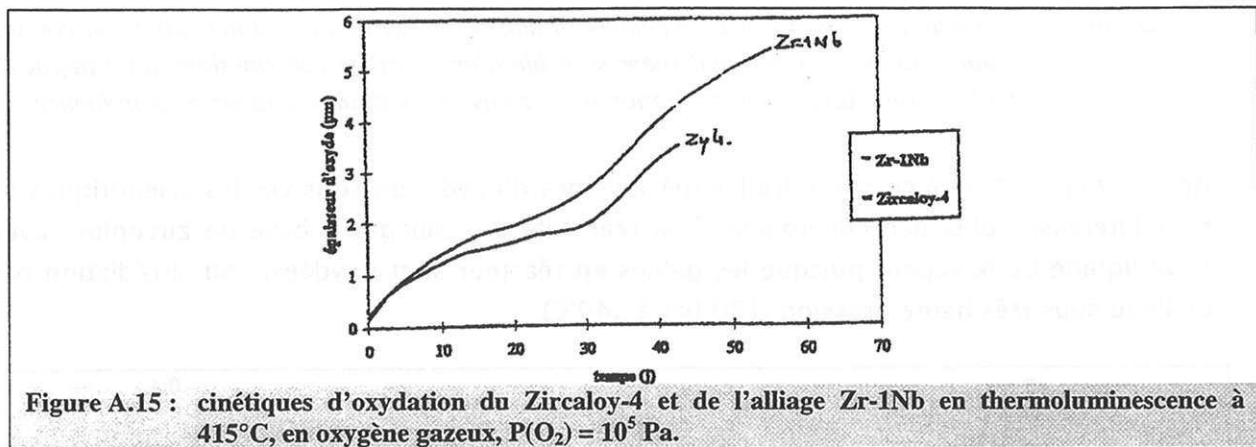


Figure A.15 : cinétiques d'oxydation du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en thermoluminescence à 415°C, en oxygène gazeux,  $P(O_2) = 10^{-5}$  Pa.

D'autre part, il importe de présenter les interprétations de B. Cox<sup>(Cox87)</sup> concernant le régime post-transitoire. Ce dernier s'est intéressé aux alliages Zircaloy-2 et Zr2,5%Nb. Les courbes intégrales mettent une nouvelle fois en évidence que l'alliage Zr2,5%Nb s'oxyde plus vite que Zircaloy-2, quel que soit l'avancement. Au niveau des lois cinétiques en pré-transition, celle relative à Zircaloy-2 est cubique alors que celle de Zr2,5%Nb est para-linéaire. Cette dernière résulte, selon l'auteur, de la formation, au-delà d'un certain avancement, d'une couche externe poreuse, qui coexiste avec une couche dense interne d'épaisseur constante. En post-transition, la loi cinétique est linéaire pour Zircaloy-2. D'après B. Cox, l'oxyde, après la transition cinétique, est totalement poreux et donc perméable à l'oxygène gazeux. Finalement, l'auteur interprète la différence de comportement entre les deux alliages en termes de différence de perméabilité de la couche d'oxyde vis-à-vis du milieu oxydant.

Certains ont essayé d'infirmer ou de confirmer l'hypothèse d'un cas mixte stationnaire de diffusion et de réaction d'interface pour interpréter les courbes cinétiques obtenues avec ZrNb en pré-transition. Pour ce faire, ils ont déposé un métal noble sur des échantillons préoxydés et étudié son influence sur la cinétique.

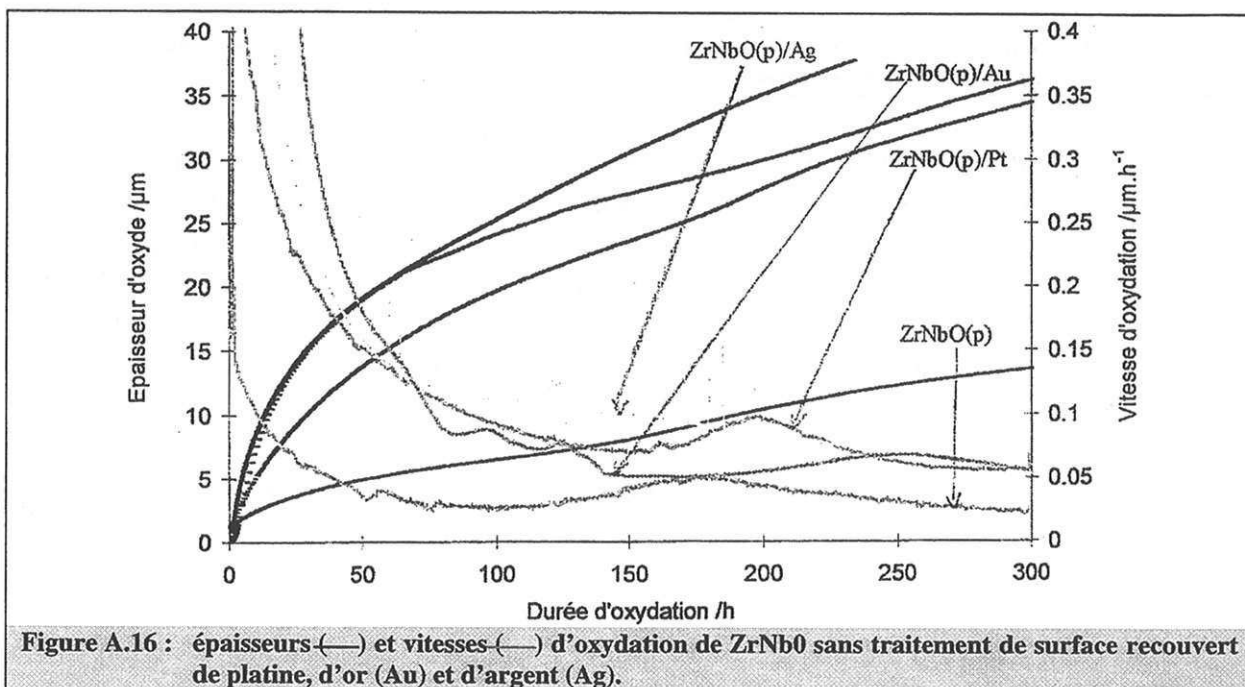
### 1.2.5.2 Effet d'un dépôt d'un métal noble en surface de l'oxyde sur la vitesse

Des travaux récents sur le sujet ont été réalisés par J.J. Vermoyal<sup>(Ver00)</sup>. Son raisonnement a été le suivant. Si la vitesse de la réaction d'interface externe intervient dans le contrôle de la vitesse, comme le platine a un effet catalytique sur la vitesse des réactions d'interface, sa présence en surface doit modifier la cinétique. Et en effet, la vitesse d'oxydation de l'alliage ZrNbO en pré-transition est affectée par un dépôt de platine, contrairement à celle du Zircaloy-4 (figure A.16). Enfin, l'auteur a ensuite ajusté ses courbes expérimentales avec un modèle de cas mixte stationnaire en considérant des lacunes simplement ionisées. Ce modèle n'aboutit pas à une loi parabolique complète mais à une expression de vitesse beaucoup plus complexe (cf. § 1.2.1.1). L'adéquation entre le modèle et les points expérimentaux n'a cependant pas été mise en évidence en l'état actuel des investigations.

Quant à Zircaloy-4, sa vitesse d'oxydation est insensible à un dépôt de platine à la surface du métal. Ce constat va dans le sens d'un contrôle de la vitesse par la diffusion.

Remarque : L'auteur précédent s'est également intéressé à l'effet du platine sur le zirconium « pur ». Ce dernier est également sensible d'un point de vue cinétique à un dépôt de métal noble. Aucune interprétation n'a été envisagée pour expliquer cette influence.

Après avoir cherché à comprendre les mécanismes d'oxydation sous  $O_2$ , les scientifiques se sont intéressés plus particulièrement à la réactivité des alliages à base de zirconium avec l'eau liquide ou la vapeur puisque les gaines en réacteur sont oxydées, sous irradiation par de l'eau sous très haute pression (150 bar à 340°C).



### 1.3 Oxydation sous eau

#### 1.3.1 Courbes cinétiques sous eau

Quel que soit l'alliage, le profil cinétique présente deux régimes distincts :

- ① la loi pré-transitoire "pseudo-parabolique" ;
- ② celle post-transitoire, soit considérée comme "quasi-linéaire", soit comme constituée d'une succession de paraboles, dont l'ajustement moyen est linéaire.

Après cette présentation générale des courbes de prise de masse, seront développés les lois et/ou les modèles envisagés, dans la littérature, pour interpréter les courbes cinétiques expérimentales. Afin de présenter clairement l'état de l'art sur l'oxydation sous eau, il sera précisé, pour les articles commentés, le domaine de pression d'eau étudié et la phase du milieu oxydant.

### 1.3.1.1 Lois et modèles en pré-transition sous eau

La problématique, évoquée lors de l'oxydation sous oxygène, concernant le régime cinétique en pré-transition, s'est également posée dans le cas de la corrosion sous eau. Plusieurs interprétations ont été envisagées.

Pour expliquer l'écart à la loi parabolique, plusieurs auteurs considèrent, que la diffusion de l'oxygène se fait préférentiellement aux joints de grains. Pour valider cette hypothèse et expliquer la loi cubique obtenue lors de l'oxydation sous eau liquide à 360°C, G.P. Sabol et S.B. Daalgard<sup>(Sab75)</sup> ont estimé que la taille des grains augmentait linéairement avec la croissance de l'oxyde. Cette dépendance prouve, d'après les auteurs, que la surface de diffusion aux joints de grains est inversement proportionnelle à l'épaisseur. Finalement, la loi découlant du modèle envisagé par les auteurs est cubique et donc représentative des courbes expérimentales. La relation entre la croissance des grains et la surface de diffusion aux joints de grains n'est pas explicitée par l'auteur et est inexplicable avec l'expression de la surface de diffusion aux joints de grains. Y. Matsuda et coll.<sup>(Mat94)</sup> ont également appuyé l'hypothèse d'une diffusion aux joints de grains. Pour ce faire, ils ont mis en évidence, par échange isotopique, (après oxydation à 400°C sous une pression de 100 bars de vapeur d'eau) que l'oxygène 18 était concentré près de l'interface métal/oxyde. Or il s'avère, compte tenu des résultats obtenus par P. Barberis (oxydation à 415°C sous vapeur d'eau à 100 bars de pression)<sup>(Bar95)</sup> que les grains de petite taille sont localisés préférentiellement à cette interface. Comme la surface de diffusion est d'autant plus grande que la taille des grains est faible, les joints de grains sont par conséquent des voies court-circuit pour l'oxygène. Finalement, comme la taille moyenne des grains croît au cours de l'oxydation, la vitesse s'écarte de la loi parabolique et tend vers une loi cubique en fin de régime pré-transitoire. Enfin, certains auteurs, notamment J. Godlewski<sup>(God90)</sup>, ont pris en compte dans leurs modèles, pour représenter les lois cinétiques, non seulement la diffusion de l'oxygène aux joints de grains mais aussi la diffusion volumique dans les grains. Cet auteur a ensuite résolu numériquement le problème diffusionnel posé.

D'autre part, C.C. Dollins et M. Jursich<sup>(Dol83)</sup> ont intégré, dans leur modèle de diffusion aux joints de grains, la présence des contraintes de compression dans l'oxyde. En s'inspirant des travaux de H.E. Evans, les auteurs proposent l'expression du coefficient de diffusion suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{V\sigma_H}{RT}\right)$$

avec :  $D_0$  : facteur pré-exponentiel,

$E$  : énergie d'activation du coefficient de diffusion aux joints de grains,

$V$  : volume d'activation (?),

$\sigma_H$  : contraintes internes de compression.

Ils supposent, de plus, que, pour une épaisseur donnée, les contraintes varient linéairement avec l'abscisse de la couche élémentaire considérée. Le problème de ce modèle est qu'il

s'appuie sur l'article de H.E. Evans<sup>(Eva78)</sup>, qui présente quelques erreurs. En particulier, l'auteur n'a pas utilisé l'expression correcte du flux de diffusion, qui s'écrit dans le cas général,  $J_v = -L_{ii} \text{Grad} \bar{\mu}_i$  (où  $L_{ii}$  est le coefficient d'entraînement de l'espèce  $i$  et  $\bar{\mu}_i$ , le potentiel chimique généralisé).

Après le régime pseudo-parabolique du début d'oxydation vient une phase transitoire où il se produit une forte accélération de la vitesse appelée transition cinétique.

### 1.3.1.2 Transition cinétique

---

Compte tenu de la structure poreuse observée par microscopie électronique à balayage en post-transition, la transition cinétique, à l'instar de l'oxydation sous oxygène, est généralement interprétée en termes de dégradation de la couche dense formée en pré-transition. Cette dégradation, facilitant a priori l'accès du milieu oxydant à l'interface métal/oxyde, s'accompagne d'une augmentation de la vitesse d'oxydation. Pour expliquer ce phénomène, deux mécanismes de déstructuration ont été proposés.

Il a été envisagé, dans un premier temps, que cette évolution résultait d'une relaxation des contraintes de compression dans la couche protectrice, entraînant une diminution importante de l'épaisseur de la couche barrière<sup>(Bry79)</sup> et donc un accroissement de la vitesse. Pour expliquer le phénomène de relaxation, J.S. Bryner considère qu'au-delà d'un certain avancement, l'oxyde ne peut plus accommoder le niveau de contraintes imposées par la croissance de l'oxyde et se fissure localement. Cette rupture mécanique permet au milieu oxydant d'accéder à l'interface métal/oxyde, ce qui génère une augmentation de la vitesse d'oxydation.

La deuxième interprétation repose sur la transformation polymorphique quadratique-monoclinique. Pour valider cette approche, J. Godlewski a montré, par spectroscopie RAMAN, que la transition était corrélée à une forte décroissance de la zirconite quadratique dans la couche (cf § 1.3.3). Comme la zirconite quadratique est stabilisée par les contraintes de compression<sup>(God91)</sup>, cette transformation s'accompagne a priori d'une chute du niveau de contraintes dans l'oxyde et probablement, d'après J. Godlewski, de la formation d'une couche poreuse. Par conséquent, ce processus est, selon lui, à l'origine de la transition cinétique et plus particulièrement de la dégradation de la couche dense. Cependant, cette interprétation et plus particulièrement l'évolution de la teneur en phase quadratique au moment de la transition n'ont pu être confirmées par les récents travaux de N. Pétigny<sup>(Pet98)</sup>. Néanmoins, cette dernière nuance sa conclusion en insistant sur le fait que plus l'épaisseur est importante plus il est difficile d'observer des variations de concentration dans la couche par DRX. En effet, le pourcentage de zirconite quadratique est moyenné sur toute l'épaisseur et donc une modification locale de cette concentration passerait a priori inaperçue. De même, P. Barberis<sup>(Bar95)</sup> n'a pas observé, par diffraction des rayons X, de variation sensible du pourcentage de zirconite quadratique au moment de la transition cinétique.

L'évolution de la concentration en zircone quadratique n'est probablement que la conséquence de la transition cinétique et non la cause. De plus, aucune explication quant au moteur éventuel de la transformation polymorphique n'est donnée par J. Godlewski.

Enfin, après la transition, se met en place le régime cinétique post-transitoire.

### 1.3.1.3 Lois et modèles en post-transition

Pour ce régime cinétique, il importe de distinguer le profil sous faible pression partielle de vapeur d'eau (quelques millibars) de celui obtenu sous eau liquide ou sous forte pression de vapeur d'eau (100 bars). En effet, dans le premier cas, le profil tend très rapidement vers une loi linéaire alors que celle obtenue lors de l'oxydation sous eau liquide se présente, dans un premier temps, comme une succession de régimes paraboliques semblables à la cinétique pré-transitoire puis tend, au-delà d'un certain avancement, vers un régime linéaire.

#### ☛ **Description classique du comportement cinétique en post-transition :**

Quelle que soit l'évolution temporelle des zones réactionnelles, la quasi-totalité des interprétations proposées en post-transition supposent implicitement que **l'étape limitante est la diffusion de l'oxygène dans la couche dense**.

Pour expliquer les variations du profil cinétique au cours du temps, deux théories ont été élaborées.

La première part du principe que la couche d'oxyde, après la transition, est composée de deux couches, l'une poreuse, l'autre dense et qu'au-delà d'un certain avancement, la couche dense n'évolue plus dans le temps et reste par conséquent d'épaisseur constante.

Cette approche suppose implicitement que chaque couche a une épaisseur, à un instant donné, relativement uniforme. Suivant cette hypothèse, E.A. Garcia et coll.(Gar99) ont proposé un modèle, pour représenter les courbes cinétiques post-transitoires. D'un point de vue phénoménologique, celui-ci prend en compte deux processus de fissuration :

- ① quand l'oxyde atteint une certaine épaisseur, des fissures perpendiculaires à l'interface métal/oxyde, **engendrées par des contraintes en tension** dans la couche, se propagent puis s'arrêtent à la fibre neutre ( $\sigma=0$ ) ;
- ② la fissuration se propage parallèlement aux interfaces.

Qualitativement, dans un premier temps, la fissure perpendiculaire se propage et les pores présents dans l'ex-oxyde protecteur s'interconnectent. Le flux d'oxygène augmente et l'épaisseur d'oxyde protecteur diminue, ce qui se traduit par une augmentation progressive de la prise de masse. La propagation s'arrête, quand les contraintes en tension sont nulles, et l'épaisseur d'oxyde recommence à croître. La vitesse, quant à elle, diminue. En résolvant



numériquement le problème, son modèle permet visiblement de représenter les courbes expérimentales.

La deuxième théorie suppose que, localement, pour une zone donnée, la transition se traduit par un accès direct du milieu oxydant au métal. Qualitativement, chaque zone de l'interface admettrait une épaisseur de transition propre, liée à la formation de fissures parallèles à l'interface métal/oxyde et déphasée dans le temps. La vitesse d'oxydation de ces différentes zones, indépendamment des paramètres précédents, suivrait, quel que soit l'avancement, une loi cubique identique au régime pré-transitoire. Par conséquent, la cinétique post-transitoire serait prédéterminée par la phase initiale d'oxydation et il suffirait pour décrire l'ensemble de la loi cinétique de déterminer les paramètres du régime pré-transitoire. Il est clair que plus la dispersion entre les temps de transition pour les différentes zones est forte, plus la loi post-transitoire doit tendre rapidement vers un régime linéaire. La dernière étude, relative à cette théorie, initiée par J.S. Bryner<sup>(Bry79)</sup>, est celle de M. Parise<sup>(Par96)</sup>. L'objectif de cette modélisation n'est pas de représenter les « paraboles » successives mais de prévoir, à partir du régime pré-transitoire, la vitesse moyenne de ces cycles. En prenant en compte dans son modèle la distribution moyenne ( $\langle e_s \rangle$ ) des épaisseurs de transition ainsi que les paramètres cinétiques du régime pré-transitoire ( $\alpha$ ) (cf. § 1.2.1.1), la vitesse linéaire du régime post-transitoire s'exprime sous la forme suivante :

$$V = \alpha \frac{\langle e_s \rangle}{\langle e_s^\beta \rangle}$$

Ce modèle est valable quelle que soit la distribution des fissures dans la couche.

Les valeurs des vitesses moyennes évaluées à partir du modèle sont, certes, du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement mais l'écart entre les deux valeurs est trop important pour être satisfaisant.

#### ➤ **Hypothèse d'un changement de régime limitant :**

Le seul, à envisager un changement de mécanisme réactionnel ou de processus limitant entre la pré-transition et la post-transition, est Peter Rudling<sup>(Rud99)</sup>. Cette hypothèse se base sur l'observation de l'effet de l'hydrogène sur la vitesse en post-transition. En effet, la présence d'hydrogène dans le métal influe sur la cinétique post-transitoire mais pas sur la vitesse en pré-transition. Si le mécanisme post-transitoire était semblable à celui en pré-transition, les mêmes effets auraient les mêmes conséquences. Cette hypothèse d'un changement de régime limitant sera discutée par la suite de ce manuscrit.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence des paramètres intensifs et des éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation.



### **1.3.2 Paramètres influant sur la vitesse d'oxydation**

---

Compte tenu de l'objet de l'étude, il est nécessaire de connaître l'état de l'art concernant l'effet de la pression d'eau sur la cinétique.

#### **1.3.2.1 Influence de la pression d'eau**

---

Nous allons, dans ce paragraphe, distinguer les études sous faibles pressions (quelques dizaines d'hectopascals) de celles sous fortes pressions (quelques mégapascals).

A partir d'expériences isothermes isobares (sous faible pression) sur le Zircaloy-2, J.K. Dawson<sup>(Daw68)</sup> et B. Cox<sup>(Cox62)</sup> montrent, que la vitesse d'oxydation en pré-transition est insensible à la pression partielle de vapeur d'eau. En post-transition, les conclusions divergent, quant à l'effet de la vapeur d'eau sur la cinétique. A l'instar des conclusions en pré-transition, la pression du gaz, d'après B. Cox, n'a aucune influence sur la prise de masse. En revanche, selon J.K. Dawson, la vitesse d'oxydation croît avec la pression et l'épaisseur de transition est d'autant plus faible que la pression est forte. Pour Zircaloy-4, les courbes de prise de masse obtenues en thermobalance en conditions isobares montrent que, quel que soit le régime cinétique, la pression de vapeur d'eau joue un rôle accélérateur sur la vitesse d'oxydation<sup>(Us97)</sup>.

Pour des pressions de vapeur d'eau supérieures à 1 bar, la prise de masse en pré-transition, obtenue lors de l'oxydation de Zircaloy-4, augmente faiblement avec ce paramètre intensif, d'après Y. Ok<sup>(Ok98)</sup>. Quantitativement, quand la pression varie de 1 à 100 bars, l'accroissement d'épaisseur est de l'ordre de 50 %. En post-transition, la prise de masse est multipliée par deux pour la même variation de pression. Aucune interprétation sur l'effet de la vapeur d'eau n'est proposée par l'auteur.

Les conclusions sous faible pression sont donc contradictoires et divergentes suivant les auteurs.

Pour améliorer les performances du zirconium, des atomes étrangers ont été intégrés au cristal métallique. Quel est l'impact, d'un point de vue qualitatif, de ces différents éléments sur la tenue à la corrosion ?

#### **1.3.2.2 Influence des éléments d'addition sur la cinétique**

---

Nous présenterons, dans un premier temps, l'effet des atomes « étrangers » constitutifs du Zircaloy-4, puis nous nous pencherons sur l'impact de ceux de ZrNb sur la vitesse.

##### **➤ Influence de l'étain :**

Qualitativement, d'un point de vue cinétique, l'étain, indépendamment de sa concentration, joue un rôle du premier ordre sur le temps à la transition<sup>(Bar95)</sup>. Celui-ci est en effet d'autant

visible que le pourcentage d'étain dans la matrice est grand. En post-transition, il est reconnu que la vitesse d'oxydation augmente avec sa concentration dans le binaire Zr-Sn<sup>(Har91)</sup>. Concernant la pré-transition, les avis divergent quant à l'impact de ce paramètre sur la cinétique. Quoiqu'il en soit, son effet est faible et la prise de masse est toujours du même ordre de grandeur que celle observée sur un alliage sans étain<sup>(Bei94, Bar95, Har91)</sup>.

L'influence de l'étain sur l'épaisseur de transition est généralement reliée à la stabilisation de la zirconne quadratique ou à la transformation martensitique. Plusieurs analyses du problème ont été proposées :

- ① en spectroscopie RAMAN (cf. § 1.3.3), les pics supposés de zirconne quadratique dans les films ne correspondent pas à ceux obtenus avec une poudre massive. Pour expliquer ces déplacements de « raies », P. Barberis estime que le réseau cristallin de cette phase est fortement distordu et que cette distorsion est induite par une forte sous-stoechiométrie de l'oxyde (facteur stabilisant la quadratique). De plus, la sous-stoechiométrie en présence d'étain serait accentuée par la faible valence de l'étain (comparativement au zirconium), générant via l'électroneutralité la formation de lacunes à l'interface interne et engendrant par conséquent une forte stabilisation de cette phase<sup>(Kou91?)</sup> ;
- ② en combinant microscopie électronique à transmission et DRX, K. Takeda a prouvé que plus le pourcentage d'étain est grand, plus le taux de quadratique est faible<sup>(Tak00)</sup>. Il en déduit que l'augmentation de la concentration d'étain favorise la transformation quadratique-monoclinique et donc la perte du caractère protecteur de la couche ;
- ③ la transformation martensitique permet, d'après Harada<sup>(Har91)</sup>, la relaxation des contraintes de compression. D'autre part, elle améliore la résistance à la corrosion en limitant l'accumulation des contraintes et donc la dégradation de la couche protectrice. Si l'étain « catalyse » cette transformation polymorphique ou « stabilise la phase monoclinique », l'augmentation de la teneur en étain tend à limiter la dégradation de la couche et donc la vitesse.

Les interprétations précédentes sont représentatives du flou artistique qui règne sur l'explication de la transition cinétique. La troisième envisagée est d'ors et déjà à écarter puisqu'elle s'oppose aux faits expérimentaux observés tel que l'accroissement de la vitesse avec la concentration d'étain dans l'alliage. Quant aux deux premières interprétations, la teneur en étain est dans un cas (premier cas) favorable à la stabilisation de la quadratique, dans l'autre cas, cet élément accélère la transformation polymorphique.

De nombreuses inférences sont encore à éclaircir : un niveau élevé de quadratique est-il synonyme de couche dense ? La transformation martensitique implique t-elle nécessairement une dégradation de la couche dense ? etc ...

En l'état, il est clair que l'étain intervient dans le déclenchement de la transition mais son impact est encore méconnu. Qu'en est-il des éléments fer et chrome ?

## ➤ Influence du fer et du chrome :

Notre objectif dans ce paragraphe est de mettre en évidence l'effet du fer et du chrome, d'un point de vue cinétique, indépendamment du degré d'oxydation de ces éléments dans la couche.

- ① intéressons nous tout d'abord aux études sur les binaires du type Zr-Fe et Zr-Cr. Quelle que soit la teneur de ces éléments d'addition, ces deux alliages ont une meilleure tenue à la corrosion sous eau que le zirconium « pur »<sup>(Mur00, Bar01)</sup>. En revanche, la teneur en fer ou en chrome n'a pas d'influence sur la vitesse d'oxydation<sup>(Har91)</sup>. Par ailleurs, deux échantillons à même concentration en fer ou en chrome, ayant subi des traitements thermiques finaux différents, révèlent des tenues à la corrosion très variables suivant l'élément d'addition (figure A.17). Compte tenu du fait que les traitements thermiques jouent essentiellement sur la taille et sur la densité de précipités, T. Murai<sup>(Mur00)</sup> déduit de ses résultats, après analyse par microscopie électronique à transmission de ses échantillons, que plus les précipités sont petits et dispersés, plus l'alliage présente une forte résistance à la corrosion. En fait, le paramètre principal<sup>(Bar01)</sup> régissant la vitesse d'oxydation est non pas la taille mais la fraction volumique de précipités dans la matrice (figure A.18) ;
- ② en présence d'étain dans la matrice, la concentration en chrome, quel que soit l'avancement de la réaction, n'a pas un impact significatif sur la vitesse d'oxydation. En pré-transition, le fer, à l'instar du chrome, ne joue pas un rôle prépondérant sur la cinétique. Par contre, son influence en post-transition est non négligeable. Qualitativement, plus sa teneur est forte, plus la vitesse d'oxydation est faible (figure A.19)<sup>(Bro00)</sup> ;
- ③ enfin, le ratio fer/chrome est un paramètre influant sur la cinétique : la résistance à la corrosion est optimale pour des ratios compris entre 1,5 et 5 (ratio nominal = 1,7). De plus, au-delà d'un ratio supérieur à 1,5, la prise de masse ne varie plus avec la quantité totale d'éléments fer et chrome<sup>(Cha94)</sup>.

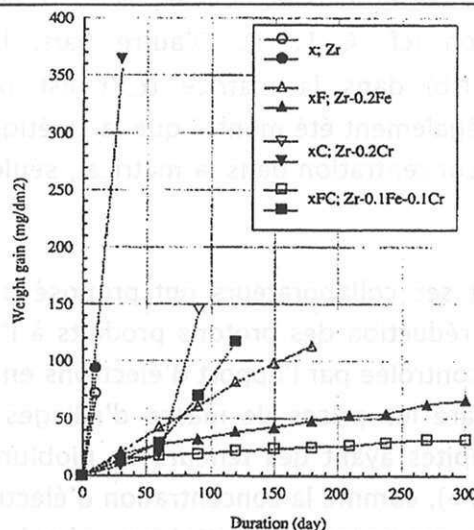


Figure A.17 : résultats des tests de corrosion sous eau à 360°C de Zr, de Zr-0,2Fe, de Zr-0,2Cr et de Zr-0,1Fe-0,1Cr, ayant subi deux traitements thermiques finaux, 580°C (■) et 730°C (□).

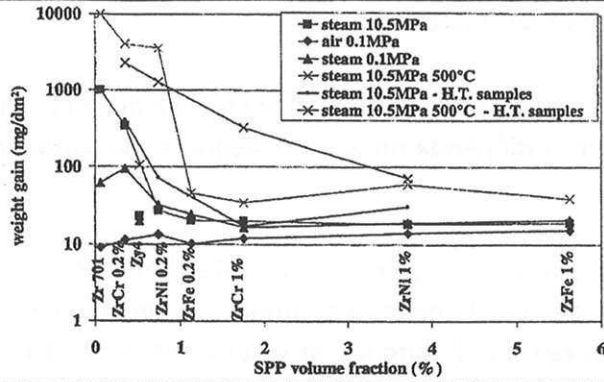


Figure A.18 : prise de masse après 3 jours à 415°C et après 1 jour à 500°C dans des environnements différents en fonction de la fraction volumique de précipités.

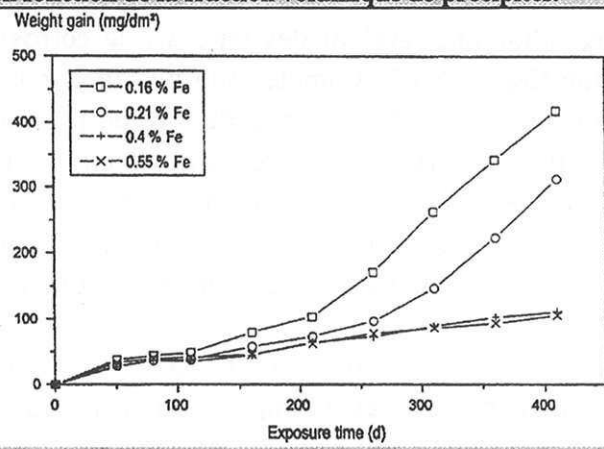


Figure A.19 : prise de masse en fonction du temps d'oxydation pour des alliages de Zr avec 1 % d'étain et entre 0,1 et 0,2 % de Cr mais avec des teneurs différentes en Fe.

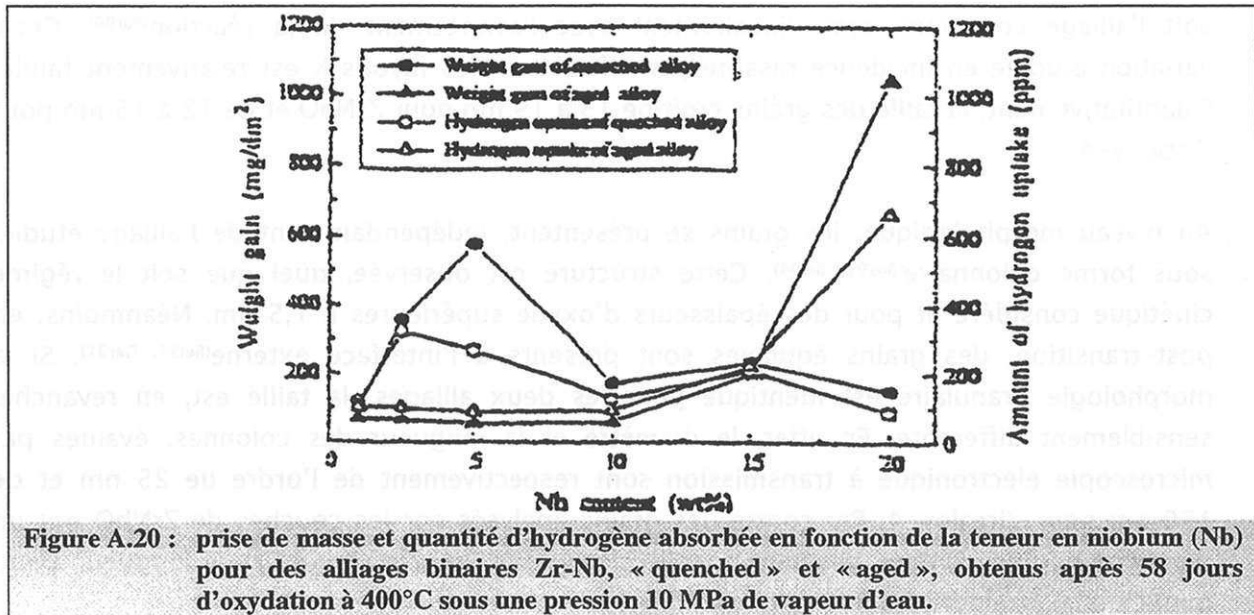
Les éléments d'alliage étudiés jusqu'à présent étaient tous relatifs à Zircaloy-4. Intéressons nous maintenant à l'influence de ceux rencontrés dans ZrNb en particulier le niobium.

➤ **Influence du niobium et des précipités  $\beta$ -Nb sur la cinétique :**

Les alliages de type Zr-Nb, composés des deux phases  $\alpha$ -Zr et  $\beta$ -Zr, ne résistent pas très efficacement à l'oxydation (cf. § 1.1.1). D'autre part, l'absence de précipités  $\beta$ -Nb (composée à 85 % de Nb) dans la matrice  $\alpha$ -Zr est préjudiciable à la tenue à la corrosion<sup>(Kle63)</sup>. Enfin, il a également été montré que la cinétique ne dépend ni du nombre de ces précipités, ni de leur concentration dans la matrice ; seule importe leur présence (figure A.20)<sup>(Cho95)</sup>.

Par ailleurs, K.N. Choo et ses collaborateurs ont proposé un mécanisme réactionnel dont l'étape limitante serait la réduction des protons produits à l'interface externe, la vitesse de cette étape étant a priori contrôlée par l'apport d'électrons en surface. Pour en arriver à cette conclusion, ils ont comparé les prises de masse d'alliages avec (« aged alloy ») ou sans (« quenched alloy ») précipités ayant des teneurs en niobium différentes. Pour les alliages trempés (« quenched alloy »), comme la concentration d'électron (d'après l'électronneutralité :  $[Nb_{Zr}^{\bullet}] = [e^-]$ ) est égale à la concentration en niobium, plus la teneur en niobium est grande, plus la vitesse est importante. D'autre part, pour les alliages contenant des précipités, la quantité de niobium en solution solide est fixée par la solubilité de cet élément dans le

zirconium  $\alpha$  et quelle que soit la concentration du niobium, le nombre d'électrons disponibles ne varie pas et donc la vitesse d'oxydation n'évolue pas.



Certes, sous cette hypothèse, la hiérarchie des courbes intégrales va dans le sens d'une concentration d'électrons régie par la quantité de niobium en solution solide. Néanmoins, si le contrôle de la vitesse est assuré par la réaction d'interface, la courbe de prise de masse devrait être linéaire, ce qui n'est pas le cas.

Nous allons maintenant aborder un paragraphe très important sur la structure et les propriétés de la couche d'oxyde formée à la surface du métal.

### 1.3.3 Etat des couches d'oxyde formées lors de l'oxydation des alliages de zirconium

L'étude de la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium est indissociable des problèmes de diffusion dans les oxydes. Pour appréhender justement ces phénomènes, il est nécessaire de connaître la structure morphologique et cristalline des couches, les défauts microscopiques et ponctuels ainsi que les propriétés conductrices du film.

#### 1.3.3.1 Structure de la couche

Nous allons nous intéresser tout d'abord à la forme et à la taille des grains, en distinguant clairement les différences morphologiques ou géométriques des grains obtenus sur Zircaloy-4 ou ZrNbO.



## ☛ Morphologie et taille des grains :

Pour les films minces, (épaisseurs comprises entre 0 et 0,6  $\mu\text{m}$ ) la taille des grains, quel que soit l'alliage considéré, croît linéairement avec l'avancement de la réaction<sup>(Par96)</sup>. Cette variation étudiée en incidence rasante par diffraction des rayons X est relativement faible. Quantitativement, la taille des grains croît de 13 à 19 nm pour ZrNbO et de 12 à 15 nm pour Zircaloy-4.

Au niveau morphologique, les grains se présentent, indépendamment de l'alliage étudié, sous forme colonnaire<sup>(Bos99, Bei94)</sup>. Cette structure est observée, quel que soit le régime cinétique considéré et pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 1,5  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, en post-transition, des grains équiaxes sont présents à l'interface externe<sup>(Bei94, Gar91)</sup>. Si la morphologie granulaire est identique pour les deux alliages, la taille est, en revanche, sensiblement différente. En effet, le diamètre et la longueur des colonnes, évalués par microscopie électronique à transmission sont respectivement de l'ordre de 25 nm et de 150 nm pour Zircaloy-4. Par contre, les grains analysés sur les couches de ZrNbO ont un diamètre double comparativement à celui des grains de Zircaloy-4. Leur longueur peut, quant à elle, atteindre les 500 nm.

Enfin, ces grains colonnaires sont essentiellement constitués de zircone monoclinique. Il existe cependant, à l'interface interne, une proportion non négligeable de zircone quadratique. La distribution de ces deux phases dans les couches d'oxyde fait, entre autres, l'objet du paragraphe suivant.

## ☛ Variation et stabilisation de la phase quadratique dans l'oxyde :

La coexistence de la zircone quadratique avec la monoclinique, phase stable à cette température, est un fait avéré et démontré quelle que soit la technique utilisée. Il importe cependant de savoir comment celle-ci est distribuée dans la couche.

Dans ce paragraphe, nous distinguerons nettement les résultats obtenus au moyen de la spectroscopie RAMAN de ceux établis par DRX, compte tenu des divergences sensibles observées. Enfin, précisons que toutes les études présentées ci-dessous ont été réalisées ex-situ et non in situ pendant l'oxydation.

### ✎ *Distribution de la phase quadratique dans le film :*

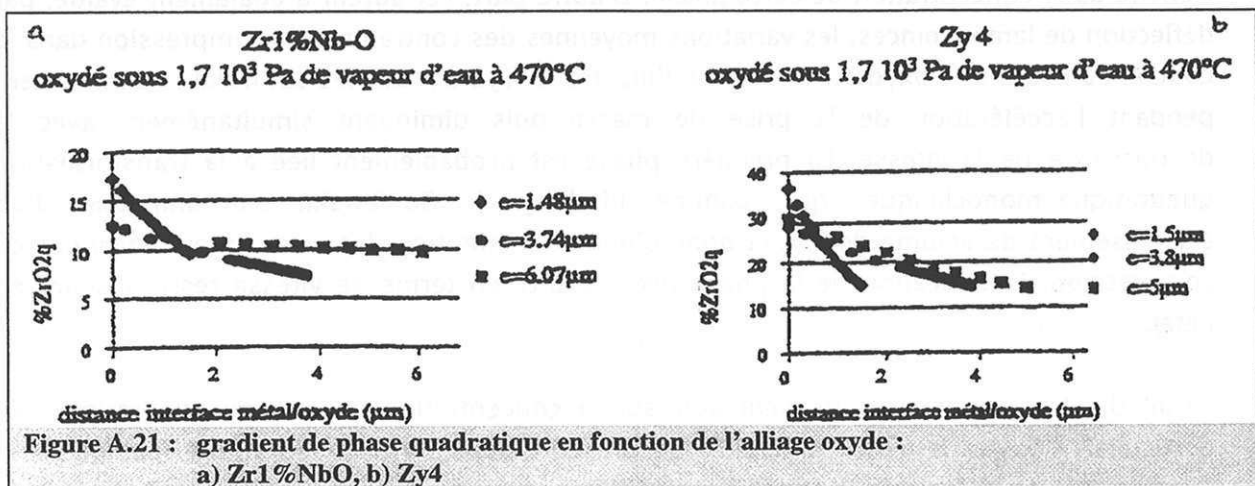
J. Godlewski<sup>(God90)</sup>, dont la spécialité est la spectroscopie RAMAN, a mis en évidence trois zones distinctes dans la couche suivant la teneur calculée en zircone quadratique :

- ① couche fine, proche de l'interface métal/oxyde, riche en zircone quadratique (environ 40 %) ;
- ② couche intermédiaire contenant à peu près 10 % de  $\beta\text{-ZrO}_2$  ;
- ③ couche quasi-monoclinique en surface de l'échantillon, qui est, quant à elle, poreuse par rapport aux précédentes.



Cette dernière n'est observable qu'en post-transition. D'autre part, ces résultats sont valables pour Zircaloy-4 et pour ZrNbO.

Au moyen de la diffraction des rayons X, N. Pétigny<sup>(Pet98)</sup> a également étudié le gradient de zircon quadratique dans le film d'oxyde. Celui-ci diffère d'un alliage à l'autre, contrairement au cas précédent. En effet, la quantité de  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> décroît linéairement de 35 % à l'interface interne, à 15 % en surface pour un échantillon de Zircaloy-4 oxydé jusqu'à 1,5  $\mu\text{m}$  (figures A.21.a, b), alors que la concentration pour ZrNbO évolue de 18 % à 9 % en surface. Enfin, pour des tôles chargées en oxygène dissout, Marion Parise<sup>(Par96)</sup> remarque que la quantité moyenne de zircon quadratique est au moins deux fois supérieure à celle obtenue sur des tôles sans oxygène dissout. Aucune des études par DRX ne met en évidence une quelconque relation entre la transition cinétique et une diminution de la quantité de phase quadratique ainsi qu'une stabilisation de cette dernière par les contraintes de compression.



### Facteurs stabilisant la phase quadratique :

Ayant montré l'existence d'une forte corrélation entre la transition cinétique et la décroissance du taux de zircon quadratique dans la couche<sup>(God90)</sup>, J. Godlewski a étudié récemment non seulement les variations du gradient de concentration en phase quadratique mais aussi celles du gradient de contraintes de compression au cours de l'oxydation<sup>(God00)</sup>. De cette étude, il ressort qu'un haut niveau de contraintes correspond à une forte concentration en zircon quadratique et qu'il existe un minimum de contraintes associé à la chute du ratio quadratique-monoclinique. Enfin, le taux de contraintes de compression augmente après le minimum, puisque la transformation quadratique-monoclinique s'accompagne d'un accroissement de volume de 7 %. Ces faits sont vérifiés, qualitativement, en pré-transition et en post-transition. Ce qui diffère entre ces deux régimes cinétiques, c'est la teneur en zircon quadratique près de l'interface interne. Quel que soit l'alliage, celle-ci est en effet nettement supérieure en post-transition (> 80 %) qu'en pré-transition (~60 %).

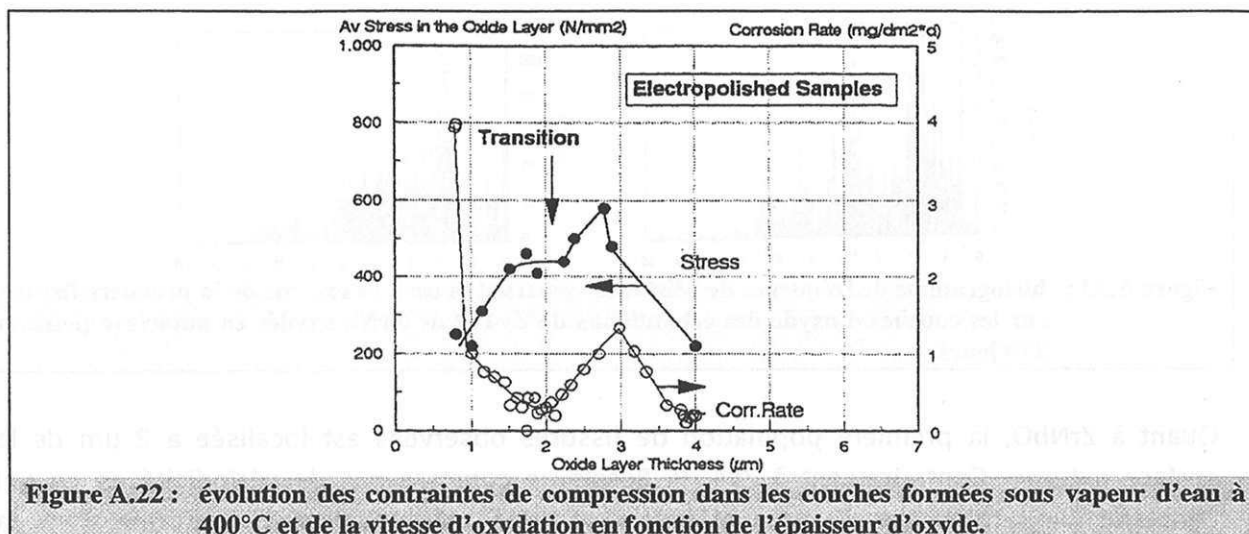
Ces résultats ont été contestés par P. Barberis<sup>(Bar01)</sup>. Ce dernier considère que le déplacement de raie utilisé pour évaluer les contraintes n'est pas significatif de leur état mais est représentatif de la distorsion du réseau cristallin de la quadratique.

Concernant les analyses de phases par DRX, P. Barberis<sup>(Bar95)</sup> a proposé un modèle d'évolution de cette phase au cours de l'oxydation en considérant que la zircon quadratique est créée à l'interface métal/oxyde et qu'elle se transforme en zircon monoclinique, au-delà d'un certain temps de calcination. Il montre avec ce modèle que la quadratique est concentrée sur les 500 premiers nanomètres et que la stabilisation de cette phase résulte essentiellement d'un effet de taille des grains (figure 6) et non de la présence des contraintes de compression. De plus, les variations de zircon quadratique observées expérimentalement ne vont pas dans le sens d'une diminution sensible du taux moyen de cette phase au moment de la transition. Cependant, ces conclusions ont été contredites par F. Garzarolli<sup>(Gar91)</sup>, qui observe que la transition s'accompagne d'une diminution assez franche de la concentration de cette phase. D'autre part, cet auteur a également évalué, par déflexion de lames minces, les variations moyennes des contraintes de compression dans la couche au cours de l'oxydation. Comme l'illustre la figure A.22, les contraintes augmentent pendant l'accélération de la prise de masse puis diminuent simultanément avec la décroissance de la vitesse. La première phase est probablement liée à la transformation quadratique-monoclinique, qui, comme l'indique J. Godlewski, s'accompagne d'un accroissement de volume de 7 % et donc d'une augmentation des contraintes moyennes de compression. L'explication de la phase décroissante en terme de vitesse reste obscure en l'état.

Enfin, d'autres paramètres peuvent agir sur la concentration en zircon quadratique. En particulier, l'oxyde issu des précipités se présente sous forme quadratique (cubique très exactement). La théorie de B. Hutchinson<sup>(Hut95)</sup> prend en considération, d'une part, la zircon quadratique stabilisée par les contraintes de compression et d'autre part, la part de celle issue de ces précipités. Son principe est que ce n'est pas la transformation martensitique qui engendre la formation de fissures et donc la perte d'intégrité relative de la couche mais l'inverse. En d'autres termes, les fissures piloteraient la teneur en quadratique, en permettant l'expansion volumique liée à cette transformation. Pour appuyer cette thèse, G. Wikmark<sup>(Wik96)</sup> a montré qu'indépendamment de la présence du substrat, la quadratique coexistait avec la monoclinique et déduit de ce fait que la présence de la quadratique résulte non seulement des contraintes mais aussi d'un facteur tel que les précipités. Ce problème de l'oxydation des précipités sera abordé ultérieurement.

En conclusion, les avis sont divergents sur la stabilisation de la quadratique et sur les variations de cette phase au moment de la transition.

A propos de fissures et d'intégrité des couches, nous allons maintenant nous intéresser, entre autres, à leur forme et à leur distribution.



### 1.3.3.2 Défauts microniques

Les problèmes de diffusion sont étroitement liés à la présence de défauts dans la couche. Quand le système considéré est piloté par la diffusion, plusieurs voies de diffusion sont envisageables<sup>(Bos99)</sup> :

- ① les grains,
- ② les joints de grains,
- ③ les dislocations,
- ④ les fissures,
- ⑤ les pores.

Les deux sous-paragraphes suivants sont respectivement consacrés à la distribution des fissures et à la répartition des pores.

#### ☛ **Forme et distribution des fissures dans la couche d'oxyde :**

Une étude statistique de la distribution de ces fissures<sup>(Bos01)</sup> a été effectuée sur des couches d'oxyde par microscopie électronique à balayage. Il s'avère que pour Zircaloy-4, les premières fissures apparaissent à une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 0,5 μm. Ensuite, pour cet alliage, les populations de fissures germent périodiquement tous les 1,8 μm d'épaisseur<sup>(Par96, Bos01)</sup>, celle apparue à 0,5 μm n'étant pas prise en compte (figure A.23). Lorsque l'alliage est chargé en oxygène<sup>(Par96)</sup>, les fissures sont présentes dès le début de l'oxydation.

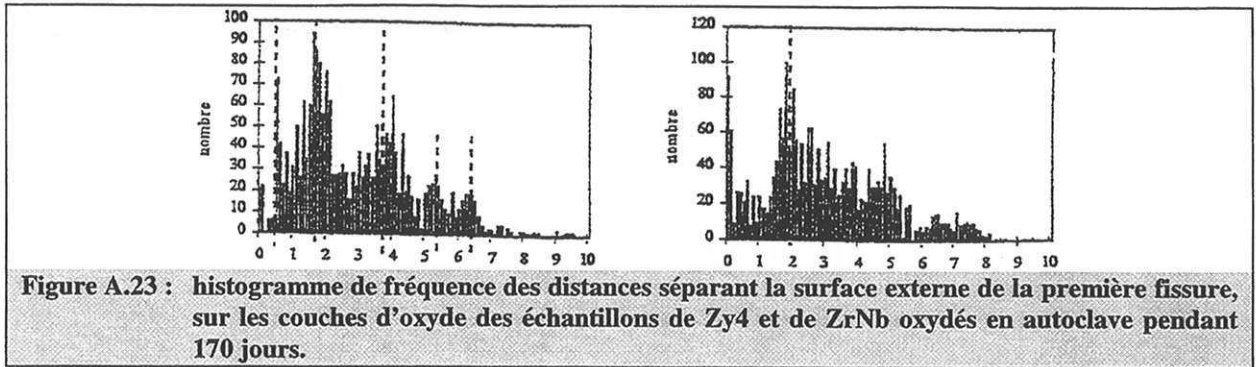


Figure A.23 : histogramme de fréquence des distances séparant la surface externe de la première fissure, sur les couches d'oxyde des échantillons de Zy4 et de ZrNb oxydés en autoclave pendant 170 jours.

Quant à ZrNbO, la première population de fissures observées est localisée à 2  $\mu\text{m}$  de la surface externe. Contrairement à Zy4, P. Bossis ne constate pas de périodicité en ce qui concerne l'apparition des fissures et leur répartition est globalement uniforme dans la couche. Il faut quand même noter une « sur-concentration » de fissures situées proche de l'interface métal/oxyde.

Au niveau de la taille, quel que soit l'alliage et l'avancement de la réaction, la largeur des fissures est de l'ordre de quelques dixièmes de micromètre. D'autre part, indépendamment de l'alliage, la densité de fissures (Bos99) est de l'ordre de 0,25  $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$  et d'environ 0,5 fissure/ $\mu\text{m}^2$  (pour des couches d'épaisseur supérieur à 3  $\mu\text{m}$ ).

L'objet du point suivant porte sur la morphologie et la taille des pores.

#### ➤ Porosités dans la couche d'oxyde :

Pour les oxydes uniformes en pré-transition, Beie et ses collaborateurs(Bei94) remarquent la présence de pores de tailles variables. Ces pores ne sont pas interconnectés à la surface. Le milieu oxydant ne pénètre donc pas dans la couche d'oxyde et n'atteint pas directement l'interface métal/oxyde. En post-transition, les auteurs observent seulement une concentration plus importante de ces pores. D'autre part, P. Bossis(Bos99) distingue deux types de pores :

- ① les pores filiformes, de diamètre inférieur à 10 nm, parallèles à l'interface métal/oxyde qui peuvent correspondre à des dé-cohésions au pied des colonnes et qui peuvent être interconnectés entre eux ;
- ② les pores sphériques, de quelques nanomètres de diamètre, non interconnectés entre eux, et qui peuvent être localisés soit aux joints de grains, soit dans les grains.

Par ailleurs, son travail montre également que ces pores existent avant et après la transition cinétique et ne sont pas, par conséquent, à l'origine de ce changement de régime. Quant à la répartition de ces pores le long de la couche, aucune conclusion, à ce niveau, n'a pu être tirée lors de cette étude.

Enfin, la taille des pores augmente en post-transition et peut atteindre une centaine de nanomètre (Gar91) pour des couches d'une centaine de micromètres.

*Remarque : Les porosités, si elles sont interconnectées et reliées à la surface, peuvent permettre au milieu oxydant d'accéder directement au métal ou à une couche située plus près de l'interface métal/oxyde. Dans ce cas, si la vitesse est limitée par la diffusion, comme la distance à parcourir par l'espèce oxydante pour corroder le métal est plus faible, la cinétique est plus grande. Par contre, si les « porosités » sont isolées, l'effet est inverse puisqu'elles provoquent des discontinuités dans la couche et bloquent ainsi la pénétration de l'espèce oxydante contrairement à ce qu'on peut lire parfois dans la littérature. En effet, certains auteurs considèrent que les fissures et les pores sont des voies privilégiées pour la diffusion. Cette hypothèse est vraie si ceux-ci sont interconnectés à la surface de l'échantillon. Dans le cas contraire, la barrière énergétique engendrée par de tels obstacles est largement supérieure à celle de la diffusion en volume ou aux joints de grains<sup>(Sme61, Daw68, Hut95, Sou98a)</sup>. Enfin, la différence physique entre un pore et une fissure tient plus à la cause de leur existence qu'à une différence de structure fondamentale. En fait, la présence de fissures résulte d'une action mécanique provoquant une rupture de la structure cristalline. Les pores, quant à eux, existent quoiqu'il arrive, seule la taille varie. Et on parle généralement de système poreux si celui-ci est perméable à tel ou tel milieu.*

Enfin, nous allons nous intéresser aux défauts ponctuels rencontrés dans l'oxyde. Ce paragraphe est indissociable du degré d'oxydation des éléments d'addition rencontrés dans les alliages et par inférence de l'oxydation des précipités au cours de la corrosion.

### 1.3.3.3 Défauts ponctuels

---

**Par microscopie électronique à transmission**, il est possible de suivre l'état d'oxydation des précipités ainsi que leur composition au cours de la corrosion. D. Pécheur<sup>(Pec93b)</sup> a étudié d'une part le devenir de ceux de zirco $\alpha$ -4 mais également celui des précipités  $\beta$ -Nb<sup>(Pec00)</sup>.

Brièvement, dans la couche interne, (< 0,3  $\mu$ m) les précipités, quels qu'ils soient, ne sont pas encore oxydés et sont parfaitement intègres. Au-delà de cette épaisseur, ils sont soit amorphes, soit partiellement oxydés.

Pour les précipités intermétalliques, l'oxyde formé est de structure cristalline quadratique ou cubique. Deux facteurs stabilisant cette phase sont susceptibles d'intervenir : la taille des grains (diamètre de l'ordre de 5 nm)<sup>(Bar95)</sup> ou la présence de fer et/ou de chrome. De plus, du fer à l'état métallique ségrège alors, progressivement, à la périphérie de ces précipités nanocristallisés (terminologie utilisé par D. Pécheur)<sup>(Pec93b)</sup>. Pour les couches post-transitoires, ils sont majoritairement amorphes et présentent des ratios fer-chrome de l'ordre de 0,5, soit bien en de çà des 1,7 nominaux. Le reste s'est dissout dans l'oxyde.

Quant aux précipités  $\beta$ -Nb, ceux-ci deviennent très rapidement amorphes avec des concentrations en niobium nettement plus faibles que celles initiales (10 à 50 % au lieu de 85 %)<sup>(Pec00)</sup>. Une quantité importante de niobium se dissout par conséquent dans la matrice. Suivant son degré d'oxydation, cet élément, comme le fer, va modifier les propriétés conductrices de la zircone (cf. § 1.3.3.4).



**Pour ce qui est de l'état d'oxydation de ces éléments d'addition**, nous distinguerons les résultats obtenus avec la spectroscopie Mossbauer de ceux acquis avec la spectroscopie de photoélectrons.

Précisons que, pour la première technique évoquée, seuls des films pré-transitoires ont été analysés (0,3 ; 1,2 ; 1,6  $\mu\text{m}$ ) et que les échantillons ont été oxydés sous eau lithiée à 360°C.

- ☛ Le fer dans la couche se présente sous trois formes distinctes<sup>(Pec99)</sup> :
  - ✎  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , en solution solide dans la zirconite ;
  - ✎  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ , soit dans les précipités intermétalliques ;
  - ✎  $\alpha\text{-Zr}$ , soit sous forme métallique.

Cette présence du fer à l'état métallique corrobore les analyses des précipités réalisés par D. Pécheur<sup>(Pec01)</sup>.

- ☛ L'étain, quant à lui, précipite sous forme d'oxyde ( $\text{SnO}$ ) ou de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). J. Sawicki<sup>(Saw98)</sup> a également observé cet état d'oxydation de l'étain. D'après ces analyses, ce dernier n'est jamais en position de substitution du zirconium, en d'autres termes, en solution solide dans l'oxyde. De plus, il est également sous forme métallique ( $\beta\text{-Sn}$ ) ou d'hydroxydes ( $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ). Enfin, la spectroscopie Mossbauer met en évidence une légère ségrégation de l'étain et donc une sur-concentration de cet élément à la surface du film.

Avec la technique XPS, l'étain est à l'état métallique près de l'interface métal/oxyde alors qu'il est au degré d'oxydation +IV en surface. Indiquons que ces résultats ont été obtenus sur des couches d'épaisseur inférieure à 0,7  $\mu\text{m}$ <sup>(Bos99)</sup>.

Pour ce qui est du niobium, cet élément ségrège à l'interface externe lorsque les échantillons sont oxydés sous eau liquide. Cette caractéristique n'est pas observée pour des atmosphères oxydantes telles que la vapeur d'eau ou l'oxygène. Enfin, le niobium, analysé par XPS, est, indépendamment du milieu oxydant, au degré d'oxydation +V dans la couche<sup>(Bos99)</sup>. Néanmoins, d'aucuns ont envisagé la possibilité de le trouver au degré II<sup>(Niu96)</sup>. Cette hypothèse serait vérifiée lors d'oxydation sous très faible pression d'oxygène, ce qui est éventuellement le cas dans la couche d'oxyde en particulier près de l'interface interne.

La conservation des charges dans la couche est régie par le degré d'oxydation des éléments d'addition. La concentration des espèces chargées intervient dans l'expression de la conductivité. Les films d'oxyde présentent-ils une conduction de type ionique ou électronique ? Cette question fait l'objet du paragraphe suivant.

#### **1.3.3.4 Propriétés conductrices des couches d'oxyde**

---

Sur ce sujet, il a été montré<sup>(Shi70)</sup> que, pour les films minces, la vitesse d'oxydation du zirconium pur est limitée par le transport électronique dans l'oxyde. En revanche, que ce soit les binaires avec le fer, le chrome, l'étain, le nickel ou le Zircaloy-2, aucun parmi eux ne



présente de telles propriétés conductrices. D'après les auteurs, les oxydes formés sur ces alliages ne sont pas des semi-conducteurs ioniques ou électroniques mais des conducteurs mixtes.

Par ailleurs, si les éléments issus des précipités oxydés se dissolvent dans la matrice, ils vont jouer un rôle sur la concentration en lacunes. En effet, ces éléments, en particulier le fer (cf. § 1.3.3.3) sont en général au degré d'oxydation +III contrairement au zirconium qui est à l'état +IV. Pour juger de leur impact sur les propriétés de conduction, M. Inagaky et coll.<sup>(Ina91)</sup> ont, en ce sens, étudié l'influence de l'étain, du fer et du chrome sur la conductivité électronique de la zircone (figure A.24). De cette étude, ils déduisent que la présence de ces éléments diminue le nombre de lacunes et donc la vitesse d'oxydation. L'approche est intéressante mais les conclusions sont fausses car ils supposent implicitement que la densité d'électrons est égale à la concentration de lacunes, ce qui n'est pas le cas compte tenu de l'électroneutralité, qui s'écrit en présence de ces cations ( $2[V_O^{**}] = 2[Fe'''_Zr]$ ). Néanmoins, cette étude confirme les résultats présentés précédemment concernant les degrés d'oxydation des cations issus des éléments d'addition.

Troisièmement, l'énergie d'activation, quel que soit l'alliage, est comprise entre 0,4 et 0,65 eV<sup>(Ver00)</sup>. Compte tenu des valeurs déterminées sur zircone réduite par M. Levy<sup>(Lev85)</sup>, la conduction ne peut être considérée comme purement électronique ou purement ionique. Pour expliquer cette valeur intermédiaire ([0,4 ; 0,65]), l'auteur suggère, à l'instar de M. Levy, que les électrons sont piégés sur des défauts ponctuels réductibles et qu'ils ne participent que partiellement à la conduction. Enfin, comme le montre la figure A.25, la pente des courbes dans le diagramme d'Arrhenius évolue avec la croissance, en particulier quand l'épaisseur varie de 3,5 à 4 µm. Pour expliquer cette « rupture de pente », deux voies de réflexions sont envisageables, soit le mode de transport prépondérant évolue en fonction de l'épaisseur de la couche, soit les deux mécanismes interviennent simultanément mais sont prépondérants sur des domaines d'épaisseur disjoints.

En résumé, nous retiendrons que les films d'oxyde présentent les caractéristiques d'un semi-conducteur mixte et qu'il existe, au-delà d'une certaine épaisseur, un changement de « régime » de conduction.

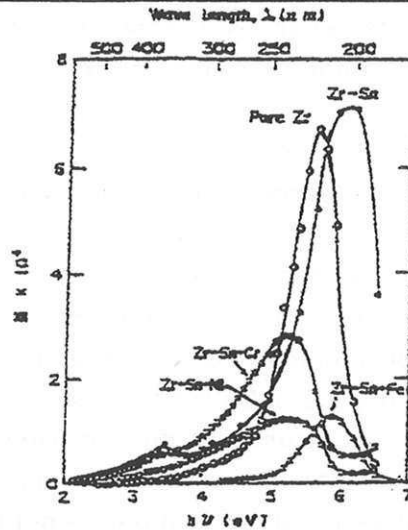


Figure A.24 : effet de la composition chimique sur le rendement quantique total ( $\phi$ ) en fonction du spectre énergétique des photons des films d'oxyde formés sous vapeur d'eau à 500°C.

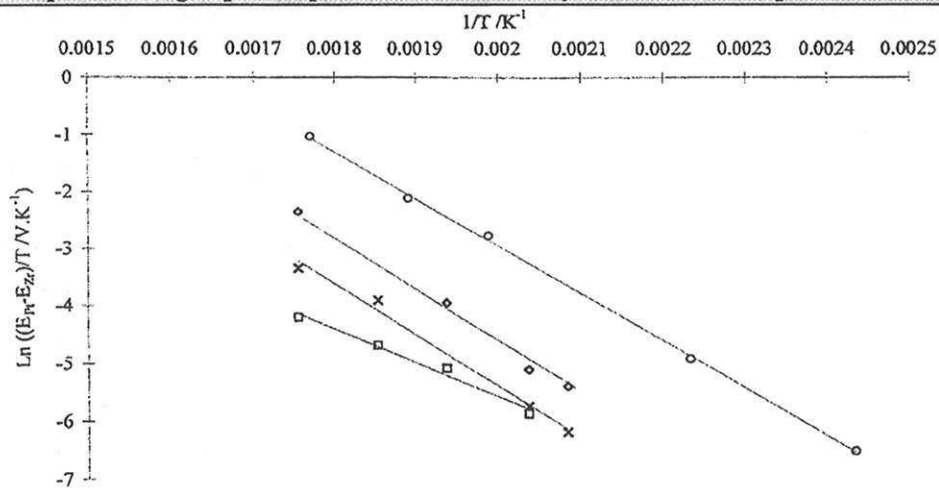


Figure A.25 : diagrammes d'Arrhenius du rapport entre la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule à la température. ( $\square$ ) 2,5  $\mu\text{m}$  ; (X) 3  $\mu\text{m}$  ; ( $\diamond$ ) 3,5  $\mu\text{m}$  ; ( $\circ$ ) 4,2  $\mu\text{m}$ .

### 1.3.3.5 Caractérisation et propriétés électrochimiques des couches d'oxyde

Dans ce paragraphe, deux points seront développés :

- l'action d'un couplage électrochimique sur la vitesse d'oxydation ;
- la signature électrique des couches d'oxyde.

Concernant l'action des précipités, il est démontré qu'à température ambiante, le potentiel d'abandon de ces précipités est nettement plus élevé que celui du zirconium pur<sup>(Wei91)</sup>. Ces phases de Laves contenant les éléments d'alliage (Fe, Cr, Ni) n'ont cependant aucune influence sur le courant anodique<sup>(Bar00)</sup>. En revanche, le chrome et le nickel jouent un rôle non négligeable sur l'intensité du courant cathodique. L'hydruration du substrat est évidemment à l'origine de ce courant. Finalement, P. Barberis interprète ses résultats en considérant que la réaction cathodique sur les précipités est limitée par l'adsorption dissociative du proton hydraté.

Par ailleurs, pour expliquer l'effet des précipités sur la vitesse d'oxydation (le zirconium pur s'oxyde beaucoup plus vite sous eau que le Zircaloy-4), d'aucuns ont réalisé des expériences de couplage électrochimique entre le zirconium pur et des métaux plus nobles, comme les précipités. T. Isobe et coll.<sup>(Iso96)</sup> ont notamment montré, par couplage sous eau liquide entre le zirconium et les phases de Laves, les deux points suivants :

- ① plus le nombre de précipités est important, plus la vitesse d'oxydation est faible ;
- ② la vitesse d'oxydation croît quand la quantité de fer et de chrome diminue (voir figures 30 et 31).

Les auteurs interprètent ce phénomène comme un processus de passivation de la couche par les précipités intermétalliques en début d'oxydation. Lors de l'oxydation de la matrice, ceux-ci serviraient de sites cathodiques effectifs. Au-delà d'un certain avancement, ils se transformeraient via le processus d'oxydation précédemment décrit (cf. § 1.3.3.3).

Plus récemment, des alliages ont été couplés électriquement avec un métal noble, l'Inconel. Deux alliages ont été testés, le ZrNbO et le Zy4. De cette étude, il ressort que seul le premier est sensible au couplage. Qualitativement la vitesse d'oxydation croît avec la surface de l'électrode d'Inconel, A. Frichet<sup>(Fri01)</sup> envisage deux possibilités pour expliquer cet effet du couplage : soit la vitesse est contrôlée par un cas pur de réduction de l'hydrogène, soit elle est limitée par un cas mixte de réduction et de diffusion de l'oxygène dans la couche dense. Concernant Zircaloy-4, l'absence d'influence du couplage sur la vitesse est en accord avec l'hypothèse d'un contrôle de la cinétique par la diffusion de l'oxygène.

L'autre aspect, que nous voulions développer dans ce paragraphe, est la caractérisation électrochimique des couches par spectroscopie d'impédance, technique très en vogue ces derniers temps.

N'étant pas un spécialiste de la spectroscopie d'impédance, mon esprit critique sur le sujet n'est pas très affirmé. Nous nous limiterons donc à un inventaire des conclusions établies à partir de cette technique.

L'interprétation des courbes d'impédance nécessite de modéliser la couche d'oxyde par un circuit électrique équivalent. Si celui-ci est décomposable en sous-circuits, ces derniers peuvent être caractéristiques des sous-couches présentes dans l'oxyde. Avec cette technique, il est alors possible de remonter aux caractéristiques électriques relatives à chaque sous-couche, via le circuit équivalent proposé. Expérimentalement, elle a permis, à F. Garzarolli<sup>(Gar91)</sup>, de montrer que la couche dense interne formée sur Zircaloy-4 présentait une épaisseur croissante en pré-transition. La transition se traduit, en revanche, par une diminution sensible de l'épaisseur de cette sous-couche (épaisseur déduite des caractéristiques électriques calculées). En post-transition, celle-ci est constante et est de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$ . D'autre part, d'aucuns estiment que la couche poreuse est déjà présente en pré-transition<sup>(Bos00)</sup>. Celle-ci, étant a priori perméable au milieu oxydant, elle n'interviendrait pas dans le contrôle de la vitesse. Dans le cas de ZrNb, cette structure bi-

couche existerait également dès le début de l'oxydation<sup>(Ver00)</sup> et ces deux sous-couches présenteraient des épaisseurs croissantes avec le temps d'oxydation.

La protection anodique fournie par les précipités est indissociable de l'absorption d'hydrogène dans la couche et a fortiori de la formation d'hydrures. Le transport de l'hydrogène dans la couche jusqu'au métal est l'objet du paragraphe suivant.

### **1.3.4 Transport de l'hydrogène**

---

Concernant l'absorption d'hydrogène, deux phénomènes de transport sont à prendre en compte : la diffusion dans la couche, quelle que soit la voie privilégiée empruntée par l'espèce hydrogénée, et le transfert couche d'oxyde-matrice.

L'espèce hydrogénée formée au cours de la réduction de l'eau à l'interface externe peut être soit réduite en hydrogène neutre puis se désorber en formant du dihydrogène, soit absorbée dans cet état électronique dans la couche d'oxyde<sup>(Cho95, Vers98)</sup>.

#### **1.3.4.1 Diffusion de l'hydrogène dans la zircone**

---

Il est de rigueur, en ce qui concerne la diffusion de l'hydrogène dans la zircone, de citer les travaux de D. Khatamian et coll.<sup>(Kha94)</sup> qui ont étudié la diffusion de l'hydrogène dans la couche de zircone par implantation d'ion hydrogène dans le cœur d'une couche d'oxyde de 1 µm. Pour du zirconium pur, le coefficient de diffusion est donné par l'équation (8) :

$$D = 1,13 \times 10^{-12} \times \exp\left(-\frac{100,1}{RT}\right) \quad (8)$$

Pour l'alliage Zr-2,5%Nb, le coefficient suit la loi suivante (9) :

$$D = 3,05 \times 10^{-13} \times \exp\left(-\frac{53,7}{RT}\right) \quad (9)$$

Les résultats présentés précédemment supposent implicitement une diffusion suivant la deuxième loi de Fick, ce qui implique une couche homogène. Or il a été montré que la couche d'oxyde ne présente pas cet aspect général en pré-transition. En effet, il existe deux couches dont les caractéristiques sont les suivantes<sup>(Lei98)</sup> :

- ① couche externe d'épaisseur réduite (0,1 µm) contenant une forte concentration d'hydrogène ;
- ② couche dense interne présentant un profil d'hydrogène strictement décroissant.

D'après G. Lelièvre, les couches post-transitoires sont également constituées de ces deux sous-couches. Cependant, cette description de la distribution de l'hydrogène dans l'oxyde n'est pas confirmée par les analyses SIMS des couches réalisées par L. Aufore<sup>(Auf97)</sup>. En

particulier, la transition s'accompagne d'une accumulation d'hydrogène près de l'interface métal/oxyde, contrairement aux profils de deutérium obtenus par G. Lelelièvre. Des expériences d'échange isotopique mettent également en évidence à partir du rapport H/D, deux zones, l'une poreuse externe (rapport H/D voisin de 1) et l'autre dense admettant des rapports 10 à 100 fois supérieurs que précédemment.

*Remarque : l'hydrogène dans la couche ne représente que 3 % de la quantité totale absorbée(Auf97) ; en outre, la majeure partie de l'hydrogène se trouve sous forme d'hydrogène dissout ou d'hydrures dans le métal.*

Connaissant la répartition de l'hydrogène dans la couche, il importe de préciser sous quelle forme diffuse l'hydrogène et quels sont les vecteurs de cette migration vers le métal.

#### **1.3.4.2 Influence du milieu sur le type d'espèce diffusante**

N. S. Mc Intyre et ses collaborateurs<sup>(Int91)</sup> se sont intéressés aux différences de profil de deutérium, quelle que soit sa forme dans la zircone, suivant le milieu extérieur et en particulier ils ont comparé ceux issus de D<sub>2</sub>O et de D<sub>2</sub> sur des échantillons. Il s'avère que la concentration en deutérium dans le cas de D<sub>2</sub>O est nettement plus importante en surface que celle obtenue avec D<sub>2</sub>. Ces mêmes auteurs en déduisent que la dissociation de D<sub>2</sub>O est plus facile que l'adsorption de D<sub>2</sub> à l'interface externe et concluent à un effet catalytique de la zircone lors de la dissociation de l'eau. Concernant les espèces diffusantes à proprement parlé, T. Laursen et ses collaborateurs<sup>(Lau94a)</sup> considèrent que :

- ① sous D<sub>2</sub>O, après préoxydation sous O<sub>2</sub>, le deuteroxyl DO<sup>•</sup> diffuse dans l'oxyde et reste confiné dans la couche ;
- ② sous D<sub>2</sub>, le deutérium neutre D réduit la zircone et se dissout dans le métal.

Enfin, en comparant la mobilité de l'espèce hydrogénée sous hydrogène et sous vapeur d'eau<sup>(Vers98)</sup>, il a été montré, que l'espèce diffusante est protonique (H<sub>i</sub><sup>•</sup>) dans le cas de la vapeur d'eau<sup>(Wag68)</sup> alors que c'est l'hydrogène neutre dans le cas du dihydrogène<sup>(Par91a)</sup> (H<sub>i</sub>). En tout état de cause, l'hydrogène garde le même état électronique dans la zircone que dans le milieu extérieur<sup>(Par91b)</sup>.

Les précipités et/ou les éléments d'alliage interviennent dans le transport de l'hydrogène.

#### **1.3.4.3 Influence des précipités intermétalliques sur l'absorption d'hydrogène**

Sur le sujet, les travaux de Y. Hatano et de ses collaborateurs<sup>(Hat00)</sup> sont incontournables. Ces derniers ont étudié la distribution de l'hydrogène dans la couche en fonction de la taille des précipités intermétalliques et ont montré que l'absorption d'hydrogène pour les échantillons constitués de petits précipités était largement plus faible que dans le cas de gros précipités. Qualitativement, la distribution de l'hydrogène obtenue avec de tels précipités est quasi-



ans la couche alors qu'elle décroît pour les petits précipités (figure A.26). Selon ci sont oxydés instantanément dans l'oxyde et la diffusion d'hydrogène, sous , dans la zircone suit grossièrement la deuxième loi de Fick. Par contre, les gros précipités restent à l'état métallique plus longtemps et constituent ainsi, des « fenêtres » à hydrogène. Cependant, l'hypothèse de l'oxydation instantanée des petits précipités n'est pas forcément justifiée, compte tenu des résultats de D. Pécheur<sup>(Pec93a)</sup>. En effet, ce dernier suggère que les petits précipités sont au contraire les plus lents à s'oxyder car les moins à même à s'étendre, d'un point de vue volumique, lors de la corrosion. Enfin, tant que les précipités sont sous forme d'intermétalliques, ils servent de ponts entre l'oxyde et le métal pour l'hydrogène. Ensuite, dès qu'il sont oxydés, leur rôle de court-circuit n'est plus observé<sup>(Le198)</sup>.

D'autre part, l'hydrogène dans la couche est localisé au voisinage des précipités encapsulés dans le film d'oxyde<sup>(Iso97)</sup>.

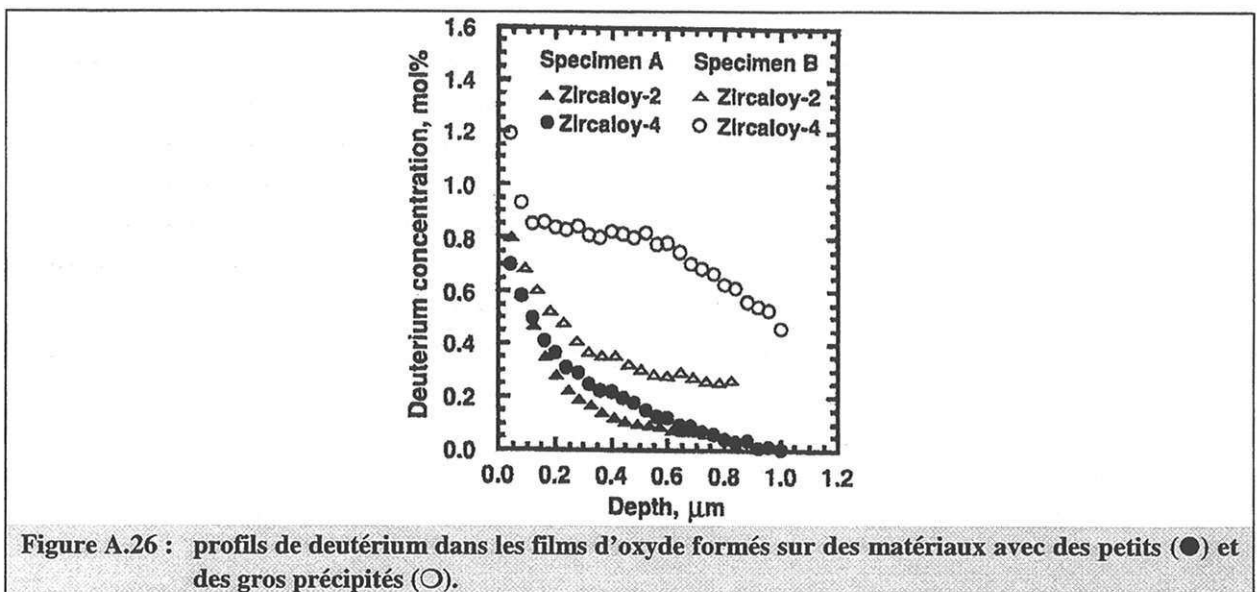


Figure A.26 : profils de deutérium dans les films d'oxyde formés sur des matériaux avec des petits (●) et des gros précipités (○).

L'hydrogène qui diffuse dans la couche d'oxyde peut ensuite pénétrer dans le métal, et se dissoudre en solution solide dans la matrice et/ou former des hydrides de zirconium, au-delà d'une certaine concentration en hydrogène dans le métal.

Le paragraphe suivant est consacré à la relation entre la quantité d'hydrogène absorbée et la prise de masse.

#### 1.3.4.4 Relation entre la prise de masse et la quantité d'hydrogène absorbée

D'une manière générale, il est unanimement reconnu que les variations de la prise d'hydrogène par le métal au cours du temps suivent sensiblement celles de la prise de masse<sup>(Le199, Cha94)</sup>. La figure A.27 met en évidence la forte corrélation entre la vitesse d'hydruration et la vitesse d'oxydation.



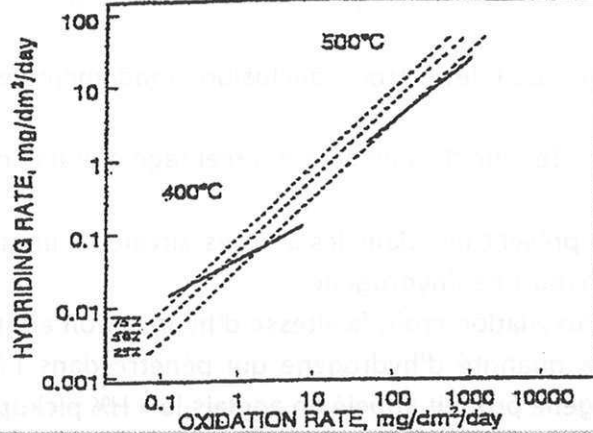


Figure A.27 : vitesse d'hydruration en fonction de la vitesse d'oxydation pour l'alliage Zy4 oxydé à 400 et 500°C sous une pression de 10 MPa de vapeur d'eau.

Nous avons vu précédemment que les vecteurs prépondérants du transport d'hydrogène dans l'oxyde sont les précipités et que la quantité d'hydrogène dans la couche dépend de leur taille. D'autre part, comme l'illustre la figure A.28<sup>(Hat97)</sup>, la quantité d'hydrogène absorbée par le métal en fonction de la prise de masse décroît avec la température pour les gros précipités tandis que celle relative aux petits est indépendante de ce paramètre. Comme les gros précipités s'oxydent lentement et d'autant moins vite que la température est faible, un accroissement de température s'accompagne, par conséquent, d'une diminution de la prise d'hydrogène. Dans le second cas, l'auteur en déduit que l'énergie d'activation de l'oxydation est égale à celle de l'hydruration.

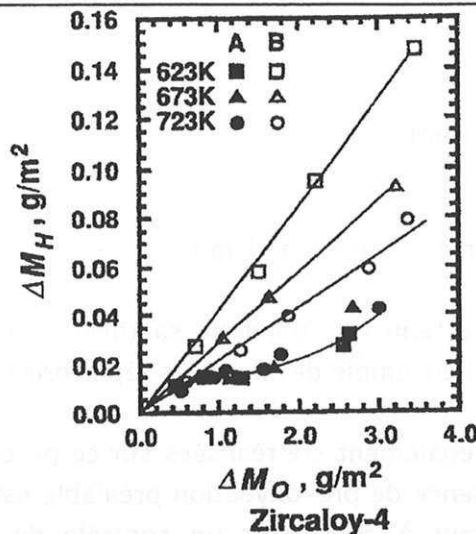


Figure A.28 : prise d'hydrogène en fonction de la quantité d'oxygène adsorbée pour des alliages avec des petits précipités (●) et des gros précipités (○) à différentes températures (623 K, 673 K, 723 K).

Compte tenu de la forte corrélation entre oxydation et hydruration, D. Charquet et ses collaborateurs<sup>(Cha94)</sup> ont essayé de dissocier ces deux phénomènes et ont distingué deux types de paramètres :

- ① ceux qui modifient la vitesse d'oxydation et a fortiori la vitesse d'hydruration ;

- ② ceux qui modifient spécifiquement la vitesse d'hydruration.

De cette étude, il importe de relever trois conclusions fondamentales :

- ① le rapport atomique fer sur chrome et le pourcentage d'étain sont des paramètres de type 1 ;
- ② le cuivre, qui n'est présent que dans les alliages zircaloy2, intervient directement dans le mécanisme de transport de l'hydrogène ;
- ③ quand la vitesse d'oxydation croît, la vitesse d'hydruration augmente parallèlement mais le rapport entre la quantité d'hydrogène qui pénètre dans l'échantillon et la quantité théorique d'hydrogène produit appelé en anglais le « H% pickup ratio » diminue.

Ce dernier point implique que la diffusion de l'hydrogène dans la zircone est plus lente que celle de l'oxygène et donc que l'énergie d'activation de ces deux processus est différente. Cette dernière remarque contredit les interprétations de Y. Hatano. L'hydrogène diffuse ensuite dans le métal.

#### **1.3.4.5 Transport de l'hydrogène dans le métal**

---

Le diagramme de phase Zr-H montre (figure A.2) que, contrairement à l'oxygène, l'hydrogène n'est pas très soluble dans le zirconium. Concernant la solubilité limite de l'hydrogène, J.J. Kearns<sup>(Kear67)</sup> a mis en évidence qu'elle était indépendante de l'alliage étudié. Quantitativement, la solubilité limite moyenne en fonction de la température est régie par l'équation 10 :

$$C_s = 1,2 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{35,7}{RT}\right) \text{ (ppm)} \quad (10)$$

où l'enthalpie de dissolution s'exprime en kJ/mol.

De plus, L. Aufore, compte tenu de l'objet de sa thèse, a référencé d'autres articles. Le tableau A.4<sup>(Auf97)</sup> récapitule l'ensemble des données répertoriées dans sa thèse.

Des études cinétiques ont également été réalisées sur ce processus d'hydruration. Le profil de prise de masse en l'absence de pré-oxydation préalable est clairement linéaire<sup>(Une78)</sup>. Cet état de fait conduit l'auteur à considérer un contrôle de la vitesse par une réaction d'interface. K. Une ne précise cependant pas clairement de quelle réaction il s'agit. Il a par ailleurs étudié le temps d'incubation engendrée par une pré-oxydation de l'alliage. La vitesse d'hydruration est alors limitée par la présence de cette couche barrière. Elle est par conséquent contrôlée par la diffusion de l'hydrogène dans cette couche. De même, M.B. Elmoehli<sup>(Elm95)</sup> montre que le zirconium pur préoxydé jusqu'à 1 µm est quasiment imperméable au deutérium, quand on le soumet à une atmosphère en deutérium (D<sub>2</sub>). Par contre, les alliages comme le zircaloy2 et Zr-2,5%Nb absorbent, même après avoir été

préoxydés une quantité importante de deutérium. Il a de plus mis en évidence que la quantité d'hydrogène absorbé suivait une loi du type :  $Q_{H/M} \propto P_{H_2}^{1/2}$ .

Remarque : *Suivant le traitement de surface, la quantité d'hydrogène absorbé varie. Par oxydation sous D<sub>2</sub>O, T. Laursen (Lau94b) et ses collaborateurs se sont intéressés à trois types de traitements :*

- ① aucun traitement,
- ② décapage chimique,
- ③ traitement anodique.

Pour les alliages non traités, le deutérium est concentré dans l'oxyde et sa présence n'est pas révélée dans le métal. Pour un traitement anodique, celui-ci est également concentré dans la couche alors que les alliages décapés chimiquement présentent une forte quantité de deutérium dans le métal (figure 37).

Matériaux	Intervalle de température (°C)	Solubilité en ppm =A exp (-ΔH/RT) A en ppm ΔH en kJ.mol <sup>-1</sup>	Références
Zirconium	260-525	1,6 10 <sup>5</sup> exp (-37,6/RT)	(Kea67)
Zircaloy-2 Zircaloy-4	260-525	0,99 10 <sup>5</sup> exp (-34,6/RT)	(Kea67)
Compilation des points sur : Zirconium Zircaloy-2 Zircaloy-4	260-525	1,2 10 <sup>5</sup> exp (-35,7/RT)	(Kea67)
Zircaloy-2		0,5 10 <sup>5</sup> exp (-31,5/RT)	(Sla67)
Zircaloy-4		1,02 10 <sup>5</sup> exp (-35,6/RT)	(Sla67)
Zr2,5Nb		0,7 10 <sup>5</sup> exp (-33,9/RT)	(Sla67)
Zirconium Zr2Nb		4,4 10 <sup>5</sup> exp (-44,8/RT)	(Eri64)
Zircaloy-2 Zr2,5Nb		1,99 10 <sup>5</sup> exp (-39,1/RT)	(Saw67)
Zr2,5Nb		1,4 10 <sup>5</sup> exp (-36,1/RT)	(Col78)
Zircaloy-4		0,66 10 <sup>5</sup> exp (-32,1/RT)	(Kam96)

Tableau A.4 : valeurs de la limite de solubilité de l'hydrogène dans les alliages à base de zirconium en fonction de la température.

Le dernier sous-paragraphe est consacré aux différences de réactivité observées entre ZrNbO et Zy4.

### 1.3.5 Différence de réactivité entre les alliages Zy4 et ZrNb sous eau

#### • Différence de comportement cinétique :

La majorité des études cinétiques montre que, sous faible pression d'eau (quelques millibars), l'alliage ZrNbO s'oxyde plus vite en pré-transition que le Zircaloy-4<sup>(Bos99)</sup>. Concernant l'étape limitante de Zircaloy-4, toutes les interprétations convergent vers la conclusion suivante : la vitesse d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Pour ZrNbO, la cinétique serait limitée par un cas mixte de diffusion et de réaction d'interface car la loi parabolique complète <sup>(Bos99, Pet98)</sup> permet d'ajuster de manière satisfaisante les points expérimentaux. Il me semble qu'un ajustement n'est pas suffisant pour en déduire de façon péremptoire la proposition précédente.

Sous forte pression (quelques centaines de bars), la hiérarchie est inversée<sup>(Bar98)</sup>. En effet, comme l'illustre la figure A.29, le Zircaloy-4 résiste mieux à la corrosion en post-transition que ZrNbO.

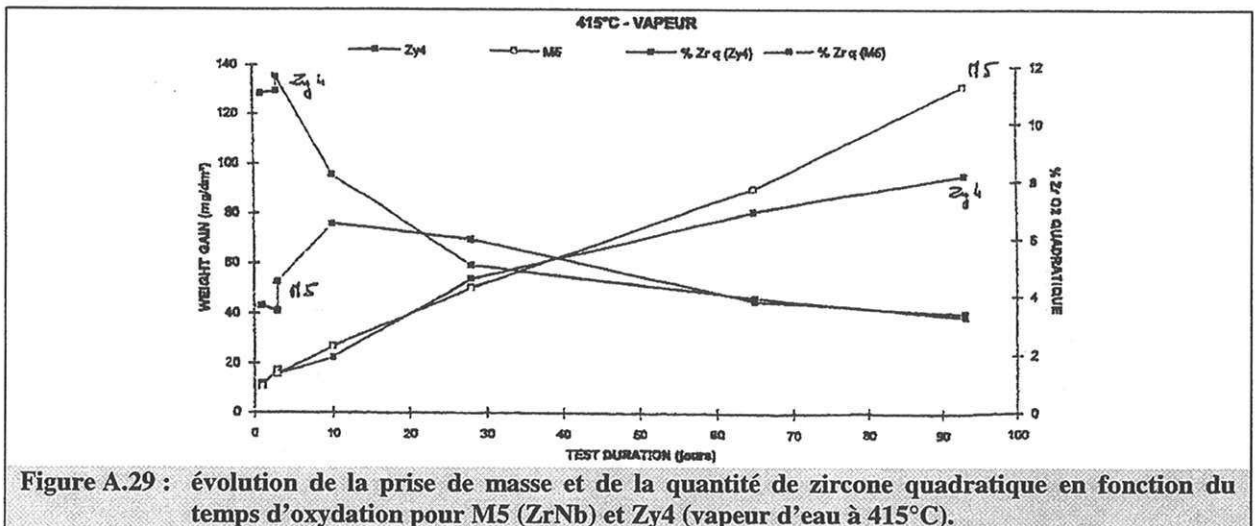


Figure A.29 : évolution de la prise de masse et de la quantité de zircone quadratique en fonction du temps d'oxydation pour M5 (ZrNb) et Zy4 (vapeur d'eau à 415°C).

#### • Comparaison des structures de couches d'oxyde :

Au niveau de la microstructure, le taux de zircone quadratique est plus faible pour ZrNb que pour Zircaloy-4 (figure A.29). Par ailleurs, la distribution des fissures dans les couches d'oxyde de ZrNb est quasi-uniforme. Elle se distingue de celle obtenue sur l'alliage Zircaloy-4. En effet, celle-ci est périodique et cette périodicité semble liée à la transition cinétique<sup>(Bos99)</sup>.

#### • Différence de comportement lors d'un couplage électrochimique :

L'alliage Zircaloy-4 est insensible à un couplage avec un métal noble tel que l'Inconel<sup>(Fri01)</sup>. En revanche, la vitesse d'oxydation de ZrNbO augmente avec la surface de l'électrode en Inconel. Ces résultats vont dans le sens d'un contrôle de la vitesse par un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion<sup>(Fri01)</sup>.

## • Comparaison des cinétiques d'hydruration :

La prise d'hydrogène observée sur Zircaloy-4 est toujours nettement supérieure à celle obtenue avec des échantillons de ZrNbO. Il en est de même pour le « H pick-up ratio ». Celui-ci est, à une épaisseur d'oxyde de 6,5 µm, d'environ 36 % pour Zircaloy-4 et n'excède pas les 15 % pour une couche de 4,2 µm dans le cas de ZrNbO<sup>(Ver00)</sup>.

Nous allons nous intéresser dans le paragraphe suivant aux coefficients de diffusion calculés dans la zircone ainsi qu'à ces techniques d'évaluation.

### **1.4 Coefficient de diffusion dans la zircone<sup>(Kof72)</sup>**

La première partie traite des coefficients de diffusion dans la zircone puisqu'il est généralement admis que la diffusion dans la couche d'oxyde est le processus limitant la vitesse d'oxydation.

Il est nécessaire, avant d'aborder les évaluations du coefficient de diffusion proposées dans la littérature, de préciser les différents types de coefficient qui ont été introduits suivant les techniques analytiques utilisées.

#### **1.4.1 Définitions des coefficients de diffusion**

##### **1.4.1.1 Coefficient de diffusion chimique**

Par analogie avec le flux de chaleur, Fick a exprimé le flux de diffusion d'une particule dû à un gradient de concentration comme suit :

$$J = -D_{\text{ch}} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \text{ avec } D_{\text{ch}} \text{ noté aussi } \tilde{D}$$

où  $D_{\text{ch}}$  est le coefficient de diffusion chimique, fonction de la probabilité de saut de l'espèce diffusante, de la fréquence de sauts et de la distance entre deux plans de saut.

##### **1.4.1.2 Coefficient d'auto-diffusion**

Contrairement au cas précédent, ce coefficient n'est pas défini en considérant une direction privilégiée de déplacement. Il prend en compte le mouvement dans les trois directions de l'espace en supposant qu'un saut est aléatoire et indépendant des sauts précédents.

Dans le cas particulier d'un cristal de type cubique, ce coefficient d'auto-diffusion est relié au coefficient de diffusion chimique via la formule suivante :

$$D_s = \frac{Z}{3} N_d D_{ch}$$

Ce coefficient est donc directement proportionnel à la concentration en défauts ( $N_d$ ), et dépend du nombre de positions des plus proches voisins de cet atome ( $Z$ ) et surtout du mécanisme de diffusion (mécanisme de diffusion par lacunes pour l'oxydation du zirconium).

### **1.4.1.3 Coefficient de diffusion des lacunes**

---

Pour un mécanisme de diffusion par lacunes, le coefficient de diffusion des lacunes est indépendant de la concentration en défauts puisque toute lacune peut occuper la position de tous ses proches voisins. Finalement, le coefficient de diffusion des lacunes  $D_v$  est défini comme suit :

$$D_s = N_d D_v \Rightarrow D_v = \frac{Z}{3} D_{ch}$$

Comme  $Z/3$  en terme d'ordre de grandeur est proche de 1, le coefficient de diffusion des lacunes est du même ordre de grandeur que celui de diffusion chimique.

Cette relation n'est également valable que dans le cas d'un cristal de type cubique.

### **1.4.1.4 Coefficient de diffusion du traceur**

---

Il est clair que, lors d'un mécanisme de diffusion par lacunes, le coefficient de diffusion d'un traceur sera différent du coefficient d'auto-diffusion puisque dans ce cas les sauts successifs ne seront pas indépendants les uns des autres. Par conséquent, il est généralement introduit un facteur de corrélation ( $f$ ) entre le coefficient du traceur et le coefficient d'auto-diffusion. Et la relation entre ces deux coefficients est la suivante :

$$D_t = f D_s$$

où  $f$  dépend du mécanisme de diffusion et de l'espèce diffusante et est compris entre 0 et 1. Compte tenu de la relation précédente, les coefficients d'auto-diffusion et de diffusion du traceur sont du même ordre de grandeur.

Nous admettrons par la suite que ces relations sont extrapolables à un réseau cristallin quelconque.



### 1.4.2 Valeurs du coefficient de diffusion proposées dans la littérature

Dans le paragraphe suivant, les articles utilisant des techniques ou des modèles d'exploitation analogues seront regroupés et séparément analysés et critiqués. Les données (auteurs, alliage, milieu oxydant, technique analytique, modèles, résultats) sont présentées dans les tableaux A.5 et A.6 et celles-ci sont regroupées sur la figure A.30.

Auteurs	alliage/poudre	milieu	T (°C)	technique
Dawson (67)	Zr <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	[350,500]	technique manométrique d'interruption cinétique de Rosenberg
T. Smith(65)	Zr	O <sub>2</sub>	386°C	technique manométrique d'interruption cinétique de Rosenberg
Cox et Roy (66)	Zr:Fe	O <sub>2</sub>	[400,600]	RNA (Reaction Nuclear Analysis)
Park (91)	β-ZrO <sub>2</sub> crystal	H <sub>2</sub> O <sub>g</sub>	[1300,1600]	échange isotopique
Douglass	ZrO <sub>1.994</sub>	O <sub>2</sub>	[600,1000]	microphotométrie
Debuigne et Lehr(63)	Zr	O <sub>2</sub>	[600,850]	TG microdursité
Garcia (94)	Zr poly	O <sub>2</sub>	[300,350]	TG

Tableau A.5 : auteurs, matériaux, milieu, domaine de température et technique expérimentale utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion.

Auteurs	modèle de diffusion	D (cm <sup>2</sup> /s)	Ac (mol/cm <sup>3</sup> )
Dawson (67)	diffusion normale Fick	$3,65e-3 \exp(-125/RT)$	$5,1 \exp(-42/RT)$
T. Smith(65)	diffusion normale Fick	$0,9e-3 \exp(-120/RT)$	$4,4e-2 \exp(-10/RT)$
Cox et Roy (66)	diffusion normale dans un mur semi-infini	$0,15 \exp(-164/RT)$	
Park (91)	D: -IDs Xv fixé → Dv → Dch	$Dv = 4,7e-3 \exp(-64/RT)$	
Douglass	diffusion normale dans un mur semi-infini	$0,055 \exp(-145/RT)$	
Debuigne et Lehr(63)	modèle de diffusion dans 2 milieux séparés par une interface mobile	$1,05e-3 \exp(-122/RT)$	(Domagala (54))
Garcia (94)	modèle de diffusion dynamique	$D_{gb} = 2,6e-4 \exp(-132,6/RT)$ $D_{am} = 7,7e-3 \exp(-112,8/RT)$	$\Delta C = 6,25e-3$ (E. Gerhardt(81))

Tableau A.6 : coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde.

#### 1.4.2.1 Technique manométrique

J.K. Dawson<sup>(Daw68)</sup> et T. Smith<sup>(Smi65)</sup> ont employé, pour déterminer le coefficient de diffusion chimique, la technique d'interruption de Rosenberg, qui consiste, dans un premier temps, à oxyder l'alliage sous une pression contrôlée d'oxygène. La deuxième étape a pour objectif l'égalisation des concentrations en lacunes ou en anions dans la couche d'oxyde. Pour ce faire, l'enceinte est soumise à un vide secondaire. Dans un troisième temps, l'oxygène est ré-introduit dans le réacteur. Enfin, après une phase transitoire, la vitesse d'oxydation est de nouveau contrôlée par le flux de diffusion dans la couche dans l'approximation de Wagner.

En appliquant les lois de Fick aux différentes étapes décrites précédemment, il est possible d'évaluer non seulement le coefficient de diffusion chimique mais aussi les concentrations aux interfaces.

Les critiques, que l'on peut formuler sur ces articles, sont d'une part l'impossibilité technique de l'étape d'égalisation des concentrations en lacune et deuxièmement l'utilisation des lois de Fick pour l'exploitation des résultats puisque le régime n'est pas parabolique. C'est pourquoi ils ont été obligés d'introduire des facteurs correctifs pour l'interprétation des manipulations.

#### **1.4.2.2 Technique RNA**

---

B. Cox et C. Roy<sup>(Cox66)</sup> ont oxydé leurs échantillons dans un premier temps sous oxygène 16 puis les ont soumis à une atmosphère composée d'oxygène 17. Enfin, ils ont dosé l'oxygène 17 par analyse par réaction nucléaire. Connaissant le profil en oxygène 17 et en considérant une diffusion à travers un mur semi-infini, ils ont pu déterminer le coefficient de diffusion dans l'alliage. A priori la technique est séduisante puisqu'elle passe outre le problème de la détermination des concentrations aux interfaces, mais leurs résultats expérimentaux présentent d'une part un profil peu « orthodoxe » de l'oxygène 17 dans la couche et d'autre part une dépendance de la concentration à la surface avec le temps d'exposition sous oxygène 17.

#### **1.4.2.3 Technique d'échange isotopique**

---

K. Park et coll.<sup>(Par91a)</sup> ont utilisé une technique d'échange isotopique qui consiste à échanger l'oxygène 16 de la zircone (zircone quadratique seule) avec l'oxygène 18 de la vapeur d'eau. En suivant l'évolution de la prise de masse par thermogravimétrie, ils en déduisent la quantité d'oxygène 18 qui a pénétré dans l'oxyde et peuvent évaluer ainsi le coefficient de diffusion du traceur. En utilisant les données de la littérature pour le coefficient d'auto-diffusion (données d'Ikeda obtenues par conductivité électronique<sup>(Ike85)</sup>), ils déterminent le facteur de corrélation. Ensuite, avec une zircone à concentration connue en yttrium, ils en déduisent le coefficient de diffusion des lacunes. Finalement, ils déterminent le coefficient de diffusion chimique.

L'ensemble de l'article semble rigoureux et juste mais la valeur des coefficients de diffusion obtenus dépend de la validité de données de la littérature pour le coefficient d'auto-diffusion.

#### **1.4.2.4 Microphotométrie**

---

A partir d'une poudre sous-stoechiométrique, en imposant sur une face de la pastille frittée une forte pression partielle d'oxygène, la poudre de zircone devient « stoechiométrique ».

Comme les deux types de zircones sont de couleurs différentes (noir pour celle sous-stoechiométrique et blanche pour la poudre stoechiométrique), il est possible de déterminer l'évolution au cours du temps du front de zircones stoechiométrique et d'en déduire le coefficient de diffusion. C'est, en substance, le principe de l'étude qu'a réalisée D.L. Douglass<sup>(Dou68)</sup>.

Le doute, que l'on peut émettre, porte sur la précision de la méthode : à partir de quelle sous-stoechiométrie dans la zircones, la couleur de la poudre est-elle modifiée ?

Enfin le dernier paragraphe est consacré aux techniques de thermogravimétrie et de métallographie.

#### **1.4.2.5 Technique thermogravimétrique ou métallographique**

---

Sur ce point, deux auteurs peuvent être cités.

J. Debuigne et P. Lehr<sup>(Deb62)</sup> ont élaboré un modèle de diffusion dans deux milieux séparés par une interface mobile. En évaluant par microdureté le coefficient de diffusion dans le zirconium, ils ont ensuite pu en déduire le coefficient de diffusion dans la zircones en utilisant les concentrations aux interfaces de la littérature.

E.A. Garcia<sup>(Gar94)</sup> a également proposé un modèle de diffusion. Ce dernier part du principe que le coefficient de diffusion dans la couche n'est pas uniforme. Il est également obligé, pour résoudre numériquement les équations, d'utiliser les données de la littérature pour les conditions limites.

La critique, que l'on peut formuler à l'encontre de ces deux articles, est, d'avoir utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion chimique, les concentrations aux interfaces proposées par la littérature<sup>(Dom54)</sup>. En effet, ces concentrations sont déterminées en mettant en solution une quantité fixée d'oxygène dans le zirconium à haute température puis en faisant une trempe sous vide à la température souhaitée. En dosant le pourcentage d'oxygène dans le zirconium et en vérifiant la présence simultanée par métallographie du zirconium et de la zircones, les auteurs peuvent connaître la limite de coexistence des deux phases en fonction du pourcentage d'oxygène. Mais, comme le zirconium s'oxyde même sous très faible pression partielle d'oxygène, il est fort probable que lors de la trempe sous vide le zirconium continue à s'oxyder, ce qui aurait tendance à diminuer la limite de coexistence des deux phases.

L'analyse de la figure A.30 amène aux conclusions suivantes. Les courbes en dessous de 500°C sont assez proches les unes des autres et présentent des pentes ( $E_a$ ) sensiblement analogues. Par contre, à haute température, le coefficient évalué par K. Park admet une énergie d'activation au moins deux fois plus faible que celles des autres auteurs. De plus, si on extrapole ses données à basse température, la valeur du coefficient serait

comparativement aux autres valeurs beaucoup plus élevée compte tenu de la faible pente de sa courbe.

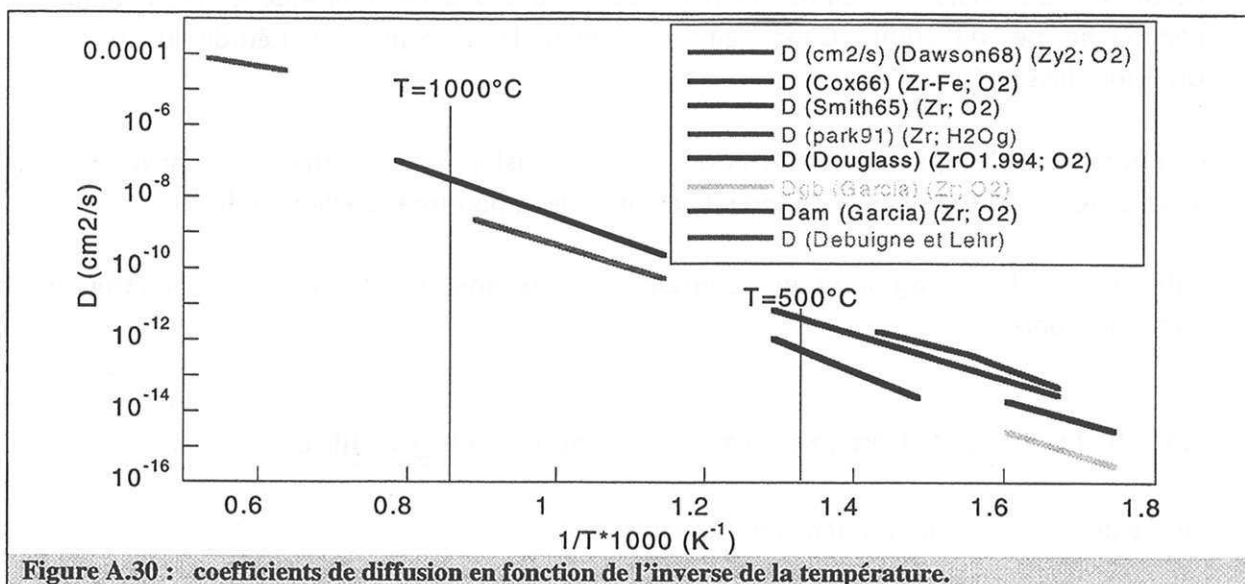


Figure A.30 : coefficients de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

D'autre part, B. Cox propose une évaluation du coefficient de diffusion d'un traceur en l'occurrence l'oxygène 17. Or, nous avons insisté dans le paragraphe précédent sur le fait qu'en terme d'ordre de grandeur le coefficient de diffusion du traceur n'était pas comparable avec le coefficient de diffusion chimique. Pour pouvoir le comparer avec les autres valeurs de la littérature, il faudrait connaître la valeur de la concentration en défauts (lacunes).

Ces évaluations nous permettront de comparer nos résultats de coefficients de diffusion et vérifier si nos valeurs ne sont pas aberrantes aux yeux de la littérature.

## 1.5 Bilan de cette étude bibliographique

Ce paragraphe se divise en trois points distincts :

### • Quelles sont les résultats expérimentaux et les interprétations unanimement reconnus ?

Quelle que soit l'atmosphère oxydante, la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 en pré-transition est contrôlée par la diffusion dans la couche d'oxyde. La pression partielle de l'agent oxydant a un très faible effet sur la vitesse d'oxydation.

Pour ZrNb, un dépôt de platine en surface de l'échantillon accélère nettement la vitesse pré-transitoire sous O<sub>2</sub>. Cet alliage est également sensible à un couplage électrochimique avec un métal noble. La cinétique dépend de plus de la surface de l'électrode (cf. § 1.3.3.5). Ces faits impliquent que la vitesse en pré-transition sous eau liquide est limitée par l'étape de réduction de l'hydrogène.

Au niveau des propriétés conductrices des couches, l'oxyde n'est ni un semi-conducteur ionique, ni un semi-conducteur électronique. Néanmoins, le dioxyde de zirconium est reconnu pour être un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques.

Enfin, lors de la corrosion sous eau, le fer, en solution solide dans l'oxyde, est au degré d'oxydation +II ou +III. L'étain est, quant à lui, sous forme de précipités d'oxyde ( $\text{SnO}_x$ ) dans la couche ou à l'état métallique près de l'interface métal/oxyde. Pour ce qui est du niobium, il est au degré d'oxydation +V et sa concentration augmente au cours de l'oxydation (cf. § 1.3.3.3).

#### • **Quelles sont les interprétations sujettes à polémiques ?**

Concernant la pré-transition, plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'écart à la loi parabolique pour  $\text{ZrO}_2$  mais aucune ne fait vraiment l'unanimité. Pour  $\text{ZrNb}$ , la cinétique serait contrôlée par un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion dans la couche. Cependant, les preuves, appuyant cette interprétation, sont encore insuffisantes.

Indépendamment de l'alliage et quelle que soit l'atmosphère oxydante, le moteur de la transition n'a toujours pas été identifié. L'influence cinétique de l'étain a été clairement mise en évidence mais son impact microscopique est inexpliqué en l'état.

Tout le monde s'accorde à dire que les précipités intermétalliques jouent un rôle de protection anodique lors de la corrosion. Précisons que cet effet n'est recensé que sous eau liquide ou sous forte pression de vapeur d'eau (<sup>Bar01</sup>). Mais leur prise en compte dans un mécanisme réactionnel n'a toujours pas été effectué.

Les interprétations du régime cinétique post-transitoire pour  $\text{ZrO}_2$  supposent généralement que l'étape limitante de l'oxydation sous eau est encore la diffusion de l'oxygène dans la couche dense. Seule la géométrie locale de la couche varierait au cours de la transition. Cependant, des analyses récentes du problème ont mis en évidence que cette hypothèse pouvait être erronée.

Sous oxygène, les hypothèses d'un contrôle de la vitesse par la diffusion du gaz dans la couche poreuse ou par l'adsorption à la surface de cette couche ont été émises mais aucune ne permet d'expliquer tous les phénomènes observés, en particulier les effets de pression.

Qualitativement, cette dernière joue un rôle accélérateur sur la cinétique post-transitoire sous vapeur d'eau. Une augmentation de pression de vapeur d'eau diminue en particulier nettement le temps à la transition. L'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique pré-transitoire n'a presque pas été étudiée jusqu'à présent.

Enfin, le paramètre à l'origine de la stabilisation de la zircone quadratique n'a toujours pas été clairement identifié.

➤ **A la lumière de cette étude bibliographique, le cahier des charges et les objectifs de cette thèse sont les suivants :**

- ① confirmer ou infirmer les hypothèses proposées sur les étapes limitant la vitesse d'oxydation ;
- ② déterminer le régime cinétique quand celui-ci n'a fait l'objet d'aucune étude antérieure ;
- ③ proposer des mécanismes réactionnels compatibles avec les tests et résultats expérimentaux obtenus ;
- ④ mettre en évidence les différences de comportement cinétique lors de l'oxydation entre  $Zr_4$  et  $ZrNb$  ;
- ⑤ évaluer éventuellement les grandeurs cinétiques fondamentales ;
- ⑥ apporter des éclaircissements sur la transition cinétique.



## Annexe B

### Equations fondamentales de la cinétique <sup>(Sou90)</sup>

Nous nous limiterons à la description du principe d'obtention de ces relations fondamentales. Il s'agit, en prenant en compte les termes sources (vitesse des réactions chimiques,  $V_{Ap}$ ,  $\rho$  caractérisant la  $p^{\text{ème}}$  réaction) et les termes d'échanges (flux de diffusion  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$ ), de réaliser un bilan matière sur les constituants rencontrés ( $A_i$ ) dans un petit élément de volume  $\delta V$ , dont les coordonnées sont  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Nous distinguerons trois types de zones, zone homogène tri-dimensionnelle, zone homogène bi-dimensionnelle et zone di-phasique bi-dimensionnelle.

#### • Zone homogène tri-dimensionnelle :

Ce bilan est exprimé en termes de variation du nombre de mole de  $A_i$  dans le petit volume  $\delta V$  (B.1) :

$$\frac{\partial \delta n_i}{\partial t} = \sum_p v_{ip} \left( \frac{V_A}{\delta V} \right) \delta V + (J_x - J_{x+\delta x}) \delta S_x + (J_y - J_{y+\delta y}) \delta S_y + (J_z - J_{z+\delta z}) \delta S_z \quad (\text{B.1})$$

où  $v_{ip}$  est le coefficient stoechiométrique de  $A_i$  pour la  $p^{\text{ème}}$  réaction,  $\delta S_x$ ,  $\delta S_y$  et  $\delta S_z$  sont respectivement les surfaces élémentaires normales à l'axe des  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

En passant à la concentration en  $A_i$ ,  $C_i = \delta n_i / \delta V$ , et en dérivant celle-ci par rapport au temps, il vient, compte tenu de la dépendance du volume et du nombre de mole avec le temps, l'expression de la dérivée de la concentration suivante (B.2) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_p v_{ip} \left( \frac{V_A}{\delta V} \right) - \text{div} \bar{J} - \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt} = \sum_p v_{ip} \left( \frac{V_A}{\delta V} \right) + D \Delta C_i - \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt} \quad (\text{B.2})$$

où  $\Delta$  est l'opérateur Laplacien.

#### • Zone homogène bi-dimensionnelle :

Nous considérons pour ce type de zone que l'élément  $\delta x$  est très petit devant les autres grandeurs  $\delta y$  et  $\delta z$  et que le flux de sortie  $J_{x+\delta x}$  à travers  $\delta S_x$  est nul.

Posons pour la suite :  $\delta x = e$ . Le volume s'exprime donc en fonction de  $e$  de la manière suivante :  $\delta V = e \delta S_x$ .

Le bilan, en concentration, sur  $A_i$  s'écrit dans ce cas (B.3a) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_p v_{ip} \left( \frac{V_A}{e \delta S_x} \right) + \frac{J_x}{e} - \frac{\partial J_y}{\partial y} - \frac{\partial J_z}{\partial z} - \frac{C_i}{S_x} \frac{dS_x}{dt} =$$

$$\sum_p v_{ip} \left( \frac{V_A}{e \delta S_x} \right) - \frac{D_x}{e} \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_y \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + D_y \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} - \frac{C_i}{S_x} \frac{dS_x}{dt}$$
(B.3a)

Enfin, comme il s'agit d'une zone bi-dimensionnelle, la concentration peut être exprimée en concentration superficielle :  $C_{is} = \delta n_i / \delta S_x$ .

Avec cette définition, l'expression précédente devient (B.3b) :

$$\frac{\partial C_{is}}{\partial t} = \sum_p v_{ip} \left( \frac{V_A}{\delta S_x} \right) - D_x \frac{\partial C_{is}}{\partial x} + D_y \frac{\partial^2 C_{is}}{\partial y^2} + D_y \frac{\partial^2 C_{is}}{\partial y^2} - \frac{C_{is}}{S_x} \frac{dS_x}{dt}$$
(B.3b)

L'expression précédente en concentration superficielle a l'avantage d'être indépendante de l'épaisseur  $e$ .

#### ➤ Zone di-phasique bi-dimensionnelle :

Nous considérons pour ce type de zone que l'élément  $\delta x$  est toujours très petit devant les autres grandeurs  $\delta y$  et  $\delta z$ . Cependant, la zone est dans ce cas traversée par une interface, caractérisant la frontière entre deux phases. Cette interface délimite deux zones, l'une d'épaisseur  $e$  (où le constituant  $A_i$  existe), l'autre d'épaisseur  $e'$ . La fraction de surface pour le flux de diffusion suivant  $Oy$  et  $Oz$  s'exprime sous la forme :  $e/(e+e')$ .

Dans ce cas, l'expression de la dérivée de la concentration devient (B.4a) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_p \frac{e+e'}{e} v_{ip} \left( \frac{V_A}{(e+e')S_x} \right) - \frac{D_x}{e} \frac{\partial C_{is}}{\partial x} + D_y \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + D_y \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} - \frac{C_i}{S_x} \frac{dS_x}{dt}$$
(B.4a)

soit en terme de concentration superficielle (6b) :

$$\frac{\partial C_{is}}{\partial t} = \sum_p v_{ip} \left( \frac{V_A}{\delta S_x} \right) - D_x \frac{\partial C_{is}}{\partial x} + D_y \frac{\partial^2 C_{is}}{\partial y^2} + D_y \frac{\partial^2 C_{is}}{\partial y^2} - \frac{C_{is}}{S_x} \frac{dS_x}{dt}$$
(B.4b)

Finalement, quelle que soit l'expression, la dérivée de la concentration avec le temps est composée de trois termes, l'un dû aux réactions chimiques, le deuxième lié aux flux de diffusion et le dernier à la variation des dimensions de la zone réactionnelle avec le temps.

Il est possible, à partir de ces expressions, de retrouver la deuxième loi de Fick (diffusion seule). A titre d'exemple, précisons l'expression de la variation de concentration superficielle pour une réaction d'interface dont la surface varie dans le temps (B.5) :

$$\frac{\partial C_{i_s}}{\partial t} = \sum_p v_{i_p} \left( \frac{V_A}{\delta S_x} \right) - \frac{C_{i_s}}{S_x} \frac{dS_x}{dt} \quad (\text{B.5})$$

Enfin, dans le cas d'une zone bi-dimensionnelle où arrive un flux de diffusion normale à l'interface considérée, deux contributions sont à prendre en compte, la réaction d'interface et le flux de diffusion perpendiculaire à la surface (B.6) (l'évolution des dimensions de cette zone au cours du temps étant supposée négligeable) :

$$\frac{\partial C_{i_s}}{\partial t} = \sum_p v_{i_p} \left( \frac{V_A}{\delta S_x} \right) - D_x \frac{\partial C_{i_s}}{\partial x} \quad (\text{B.6})$$



## Annexe C Modèles de diffusion

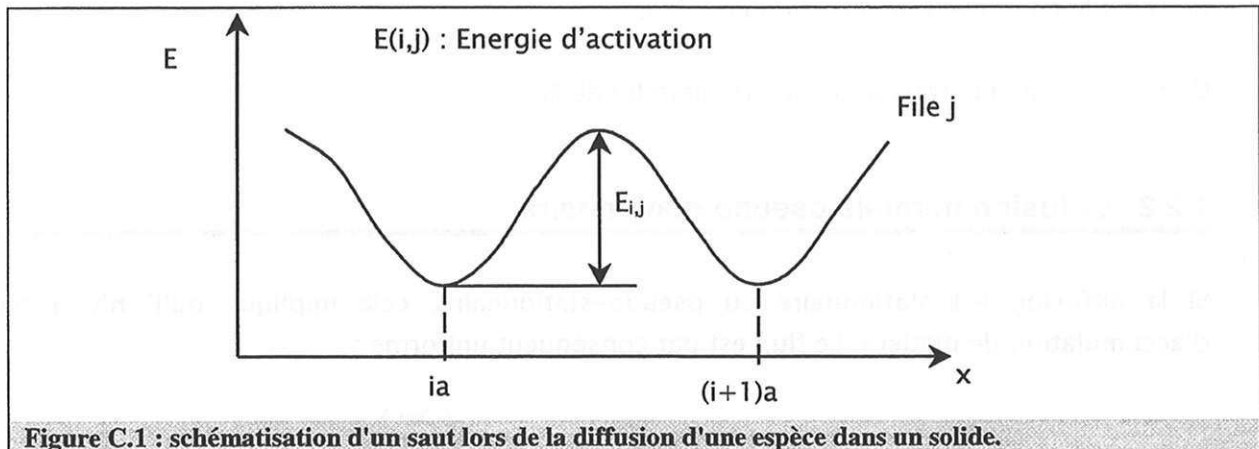
Dans un premier temps, nous allons présenter le modèle des sauts sur lequel se base tous les points abordés dans ce paragraphe.

Après cette brève introduction du modèle des sauts, la complexité des modèles ira croissante, afin de disposer, lors de l'interprétation des résultats, d'un panel de lois susceptible de représenter les courbes cinétiques expérimentales. D'un point de vue phénoménologique, seront pris en compte, lors de l'élaboration de ces modèles :

- ① la fissuration,
- ② les contraintes de compression,
- ③ la création d'un champ électrique dans la couche.

### 1.1 Modèle des sauts

Considérons un milieu cristallin délimité par deux plans respectivement à l'abscisse 0 et  $X$  et une diffusion unidirectionnelle dans ce milieu, perpendiculaire aux plans définis précédemment. Pour une section droite d'aire  $S$ , admettons qu'il existe  $N$  files par lesquelles diffusent les particules et pour chaque file  $n$  barrières de potentiel. En un point donné  $(i,j)$ , l'énergie d'activation s'écrit  $E(i,j)$ . La figure C.1 représente la barrière énergétique à franchir en ce point :



En prenant en compte les deux flux de diffusion (dans le sens des  $x$  croissants et dans le sens inverse) et en supposant que le taux de réussite du saut est équiprobable, il est possible de montrer que le flux en un point  $(i,j)$  vérifie l'équation (C.1)<sup>(sou99)</sup> :

$$J(i, j) = \frac{a^2 kT}{2h} \exp\left(-\frac{E(i, j)}{RT}\right) \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{i, j} = -D(i, j) \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{i, j} \quad (C.1)$$

où  $h$  est la constante de Plank,  $k$  la constante de Boltzmann et  $a$  la distance entre deux minimums de potentiels.

Les lois suivantes découlent toutes de ce modèle des sauts. Seule la distribution des énergies d'activation est variable.

## 1.2 Diffusion d'une particule non chargée

Nous allons successivement nous intéresser au modèle de diffusion dans l'approximation de Wagner, puis à l'impact de la fissuration sur ce flux, et enfin à l'effet des contraintes.

### 1.2.1 Diffusion normale

Si le matériau considéré est homogène, les barrières énergétiques sont identiques en tout point :  $E(i, j) = E$ .

Pour obtenir le flux de diffusion à l'abscisse  $x_i$ , il suffit de moyenner le flux sur les  $N$  files (C.2) :

$$J(i) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N J(i, j) = -\frac{a^2 kT}{2h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_i = -D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_i = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_i \quad (C.2)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion en  $m^2/s$ .

Cette expression correspond à la première loi de Fick.

### 1.2.2 Diffusion normale pseudo-stationnaire

Si la diffusion est stationnaire ou pseudo-stationnaire, cela implique qu'il n'y a pas d'accumulation de matière. Le flux est par conséquent uniforme :

$$J(i-1) = J(i) = J_0 = J_x = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_i$$

D'après la relation précédente, la dérivée de la concentration est indépendante de l'abscisse considérée. La concentration varie donc linéairement avec l'épaisseur, ce qui se traduit mathématiquement par la relation :



$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = \frac{\Delta C}{X}$$

où  $\Delta C$  est la différence de concentrations entre les deux interfaces.

Finalement, on trouve l'expression du flux de diffusion (C.3) dans l'approximation de Wagner :

$$J = -D \frac{\Delta C}{X} \quad (C.3)$$

- Remarques :
- Il est généralement observé qu'à haute température, le flux dans les oxydes ne dépend que de la concentration à l'interface de production du défaut, celle à l'interface de consommation étant négligeable devant cette dernière.
  - Dans le cas où la diffusion n'est pas normale mais est cependant stationnaire ou pseudo-stationnaire, il est possible de montrer plus généralement que le flux le long d'une file  $j$  est de la forme suivante (C.4)<sup>(Sou99)</sup> :

$$J(j) = -\frac{akT}{2h} \frac{\Delta C}{\sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{E(i,j)}{RT}\right)} \quad (C.4)$$

Cette expression sera utilisée dans le paragraphe suivant, consacré à la diffusion gênée.

Les particules diffusantes dans une couche présentant des fissures peuvent être arrêtées par ce type de défauts. Comment cela se traduit-il dans le flux de diffusion ?

### 1.1.3 Diffusion gênée pseudo-stationnaire<sup>(Cou77)</sup>

Il est fréquent de rencontrer des discontinuités dans une couche créant des barrières énergétiques anormalement élevées. Supposons que le long d'une file  $j$ , il y ait  $q$  barrières énergétiques anormales, l'expression précédente devient dans ce cas :

$$J(j) = -\frac{akT}{2h} \frac{\Delta C}{q \exp\left(\frac{E'}{RT}\right) + (n-q) \exp\left(\frac{E}{RT}\right)}$$

Notons,  $p(q,X)$ , la probabilité de rencontrer  $q$  barrières le long d'une file de longueur  $X$  et  $N$  le nombre total de files. En sommant sur le nombre de barrières anormales éventuelles, le flux moyen est donc donné par la relation (C.5) :

$$J = -\sum_{q=0}^n p(q,X) \frac{akT}{2h} \frac{\Delta C}{q \exp\left(\frac{E'}{RT}\right) + (n-q) \exp\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (C.5)$$

En considérant une distribution aléatoire de ces barrières, régie par la loi binomiale de Poisson, il vient l'expression générale du flux en présence de deux barrières énergétiques (C.6) :

$$J = - \sum_{q=0}^n \frac{(bX)^q}{q!} \frac{akT}{2h} \frac{\Delta C}{q \exp\left(\frac{E'}{RT}\right) + (n-q) \exp\left(\frac{E}{RT}\right)} \exp(-bX) \quad (C.6)$$

où  $b$  représente le nombre de barrières énergétiques anormales par unité de longueur.

Lors de la formation d'un oxyde, comme le rapport de Pilling-Bedworth est rarement égal à 1, il apparaît fréquemment des fissures au sein de la couche. Ces zones d'hétérogénéité sont susceptibles de représenter des barrières infranchissables pour les espèces diffusantes dans la couche d'oxyde. Dans ce cas, l'énergie d'activation est infinie. Les seuls chemins, que pourront emprunter les espèces diffusantes sont ceux vierges de toute fissure, ce qui correspond dans l'expression du flux au terme pour lequel  $q$  est égal à 0. Finalement, dans ce cas particulier, le flux devient (C.7) :

$$J = p(0, X)J_0 = -D \frac{\Delta C}{X} \exp(-bX) \quad (C.7)$$

Ce modèle ne modifie en rien l'expression de la réactivité de croissance obtenue avec un cas pur de diffusion vérifiant l'approximation de Wagner (cf. § 1.3.3.2) mais sa fonction d'espace est réduite d'un facteur  $\exp(-bX)$  comparativement à celle découlant de la loi de Fick pseudo-stationnaire (cf. équation C.3).

- Remarques :
- Cette expression peut également s'interpréter en terme de réduction de la surface de diffusion en définissant une surface efficace du type :  $S_e = S \exp(-bX)$ .
  - Si  $b$  est constant ou varie faiblement avec l'avancement, ce modèle de diffusion est compatible avec le test du  $\Phi E$  et celui du cas limite (la fonction d'espace ne dépend que de l'avancement). En revanche, si  $b$  varie fortement avec la température, ces tests ne sont pas vérifiés.
  - En écrivant le développement limité du terme exponentiel en 0, l'expression précédente s'écrit alors (C.8) :

$$\frac{dX}{dt} = -v_e D \frac{\Delta C}{X(1+bX)} \quad (C.8)$$

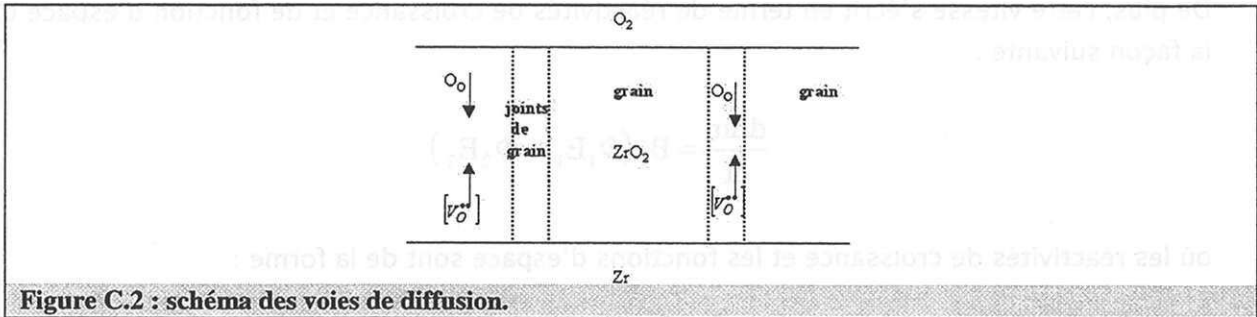
Et l'intégration de cette expression peut aboutir, sur un domaine donné du couple de valeurs  $[b, X]$ , à la loi cubique.

- Si le produit  $bX$  est élevé, les variations du terme en  $1/X$  sont négligeables devant celles de l'exponentielle et l'intégration conduit à une loi logarithmique (Eva47).

On peut encore généraliser cette approche en imaginant qu'il existe plusieurs énergies d'activation suivant la file considérée. C'est, par exemple, le cas lorsqu'il faut prendre en compte la diffusion en volume mais également la diffusion aux joints de grains.

### 1.1.4 Généralisation de la diffusion gênée pseudo-stationnaire

Nous supposons dans ce paragraphe que, quel que soit le processus de diffusion considéré, celle-ci se fait de manière unidirectionnelle (figure C.2). En d'autres termes, il n'y a pas de flux de diffusion dans le plan perpendiculaire à l'axe de diffusion.



Sur une file  $j$  d'un joint de grain (indice  $gb$ ), l'expression du flux est donnée par l'équation suivante (C.9) :

$$J(j) = -\frac{akT}{2h} \frac{\Delta C_{gb}}{\sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{E(i,j)}{RT}\right)} \quad (C.9)$$

Si  $b_1$  est le nombre de barrières anormales par unité de longueur admettant une énergie d'activation infinie, le flux de diffusion par les joints de grains est donné, d'après (C.7), par l'expression suivante :

$$J_{gb} = -D_{gb} \frac{\Delta C_{gb}}{X_{gb}} \exp(-b_1 X_{gb})$$

De même, si on suppose que la diffusion en volume est gênée par un nombre  $b_2$  de barrières par unité de longueur, on aboutit à l'expression suivante du flux :

$$J_g = -D_g \frac{\Delta C_g}{X_g} \exp(-b_2 X_g)$$

Si la cinétique d'un système réactif est contrôlée par un mécanisme de diffusion à la fois par les joints de grains et par le volume, la vitesse de transformation est la somme des flux pondérés par la section de diffusion :

$$v = v_{gb} + v_g = S_{gb} J_{gb} + S_g J_g$$

où  $S_{gb}$  est la surface de diffusion par les joints de grains et  $S_g$  est la surface de diffusion par les grains.

En supposant dans les deux cas qu'il s'agit d'une diffusion gênée, il vient (C.10) :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = SM_{O_2} \left\{ \frac{\Delta C_{gb}}{X_{gb}} \frac{S_{gb}}{S} D_{gb} \exp(-b_1 X_{gb}) + \frac{\Delta C_g}{X_g} \frac{S_g}{S} D_g \exp(-b_2 X_g) \right\} \quad (C.10)$$

De plus, cette vitesse s'écrit en terme de réactivités de croissance et de fonction d'espace de la façon suivante :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = B_0 (\Phi_1 E_1 + \Phi_2 E_2)$$

où les réactivités de croissance et les fonctions d'espace sont de la forme :

<b>Réactivité de croissance (C.11a, C.11b)</b>	<b>Fonctions d'espace (C.12a, C.12b)</b>
$\Phi_1 = -\frac{D_{gb} \Delta C_{gb}}{X_0} \quad (C.11a)$	$E_1 = \frac{2S_{gb} X_0 \exp(-b_1 X_{gb})}{n_0 X_{gb}} \quad (C.12a)$
$\Phi_2 = -\frac{D_g \Delta C_g}{X_0} \quad (C.11b)$	$E_2 = \frac{2S_g X_0 \exp(-b_2 X_{gb})}{n_0 X_{gb}} \quad (C.12b)$

D'une manière générale, les épaisseurs  $X_{gb}$  et  $X_g$  ne sont pas égales, les concentrations aux interfaces sont différentes et les nombres de barrières infranchissables ne sont pas identiques. Ceci implique que le test du  $\Phi E$  n'est pas vérifié quand la cinétique est régie par un mécanisme de diffusion en parallèle, sauf si toutes les grandeurs précédentes prises deux à deux sont égales. Dans ce cas particulier, la vitesse s'écrit (C.13) :

$$J = -\frac{\Delta C}{X} \exp(-bX) \left\{ \frac{S_{gb}}{S} D_{gb} + \frac{S_g}{S} D_v \right\} \quad (C.13)$$

En revanche, cette expression est incompatible avec le test du cas limite car la surface des grains dépend a priori de la température.

Enfin, les couches d'oxyde formées sur les métaux sont généralement, soit en compression, soit en tension, en raison de la différence de volume molaire entre les deux solides en contact. Ces contraintes modifient le flux de diffusion.

### 1.1.5 Diffusion pseudo-stationnaire sous contraintes

Ce paragraphe a pour objectif de mettre en évidence l'impact des contraintes dans la couche, non seulement sur le flux de diffusion mais aussi sur les concentrations aux interfaces.

Le volume des atomes d'un système donné s'écrit de la manière suivante :

$$\Omega = \sum_i \Omega_i N_a n_i$$

où  $n_i$  est la quantité du constituant  $i$ ,  $\Omega_i$  son volume et  $N_a$  le nombre d'Avogadro.

Le travail des contraintes internes est donné par la relation (C.14) :

$$dW = -d(-\sigma\Omega) = \Omega d\sigma + \sigma d\Omega \quad (C.14)$$

où  $\sigma$  est la contrainte interne, grandeur intensive associée au volume des atomes.

Compte tenu de ce travail, l'énergie interne du système s'écrit, sous la forme suivante:

$$dU = TdS - PdV - \Omega d\sigma - \sigma d\Omega + \sum_i \mu_{i_{\text{chim}}} dn_i = TdS - PdV + \Omega d\sigma + \sum_i (\mu_{i_{\text{chim}}} - \sigma N_a \Omega_i) dn_i$$

où  $S$  est l'entropie du système et  $\mu_i$  le potentiel chimique du constituant  $i$ .

On définit le potentiel chimique généralisé du constituant  $i$  par la relation (C.15) :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \sigma, n_j} = \mu_{i_{\text{chim}}} - \sigma N_a \Omega_i \quad (C.15)$$

Au potentiel chimique classique s'ajoute un terme lié à la présence des contraintes qui s'exercent sur le volume des ions.

Considérons l'oxydation d'un métal  $M$  par l'oxygène dont les réactions d'interfaces s'écrivent sous la forme suivante :

☛ interface externe  $\text{MO}_2/\text{O}_2$  (5) :



☛ interface interne  $\text{MO}_2/\text{M}$  (6) :

$$M = M_M + 2V_O^{**} + 4e' \quad (6)$$

La variation de volume due à la réaction (5) s'exprime au niveau atomique comme suit :

$$\Delta\Omega_1 = \Omega_{O_o} - \Omega_{V_O^{**}}$$

Pour la réaction (6) :

$$\Delta\Omega_2 = \Omega_{M_M} + 2\Omega_{V_O^{**}} - \Omega_M$$

Ecrivons les potentiels chimiques des constituants à l'interface externe, en considérant l'oxyde comme une phase condensée idéale :

$$\mu_{O_o} = \mu_{O_o}^0 + RT \ln [O_o] - \sigma N_a \Omega_{O_o}$$

$$\mu_{V_O^{**}} = \mu_{V_O^{**}}^0 + RT \ln [V_O^{**}] - \sigma N_a \Omega_{V_O^{**}} \quad (C.16)$$

$$\mu_e = \mu_e^0 + RT \ln [e']$$

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln P_{O_2}$$

A l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques vérifient l'égalité suivante :

$$\sum_i v_i \mu_i = 0$$

où  $v_i$  est le coefficient stoechiométrique algébrique du constituant  $i$ .

En supposant que la neutralité électrique est vérifiée au voisinage de l'interface et que la concentration en oxygène en position normale est très proche de 1, on en déduit la concentration en lacunes à cette interface (C.17) :

$$[V_O^{**}]_1 = K_1^{-1/3} (P_{O_2})^{-1/6} \exp\left(-\frac{\sigma_1 \Delta\Omega_1 N_a}{3RT}\right) \quad (C.17)$$

avec  $K_1 = \exp\left(-\frac{\sum_i v_i \mu_i^0}{RT}\right)$ , constante d'équilibre à l'interface externe en l'absence de contraintes.

En réalisant un raisonnement analogue au précédent, on obtient l'expression de la concentration à l'interface interne (C.18) :



$$[V_o^{**}]_2 = K_2^{1/6} \exp\left(+\frac{\sigma_2 \Delta \Omega_2 N_a}{6RT}\right) \quad (C.18)$$

avec  $K_2 = \exp\left(-\frac{\sum_j v_j \mu_j^0}{RT}\right)$ , constante d'équilibre à l'interface interne en l'absence de contraintes.

Il s'agit maintenant de déterminer l'expression du flux de diffusion. Celle-ci est donnée dans le cas général par la relation (C.19) :

$$J = -l_{ii} \text{Grad } \mu_i = -\frac{c_i D_i}{RT} \text{Grad } \mu_i \quad (C.19)$$

où  $l_{ii}$  est le coefficient d'entraînement propre, lié au coefficient de diffusion et à la concentration et  $\mu_i$  le potentiel chimique généralisé du constituant  $i$ .

Compte tenu de la relation précédente (42) et de l'expression du potentiel chimique généralisé des lacunes, le flux de diffusion s'exprime comme suit (C.20) :

$$J_v = -l_{ii} \text{Grad } \mu_i = -D \frac{[V_o^{**}]}{RT} \frac{\partial \mu_{v_o^{**}}}{\partial x} = D \frac{[V_o^{**}]}{RT} \Omega_{v_o^{**}} N_a \frac{\partial \sigma}{\partial x} - D \frac{\partial [V_o^{**}]}{\partial x} \quad (C.20)$$

En supposant le système pseudo-stationnaire ( $\text{div } J = 0$ ), la concentration en lacunes est régie par l'équation différentielle (C.21) :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{RT} \frac{\partial C}{\partial x} \Omega_{v_o^{**}} N_a \frac{\partial \sigma}{\partial x} - \frac{C}{RT} \Omega_{v_o^{**}} N_a \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = 0 \quad (C.21)$$

Cette équation n'est pas intégrable, sans connaître la répartition des contraintes dans la couche. C'est pourquoi, pour résoudre le problème, nous allons envisager deux distributions de contraintes très simples :

- ① les contraintes sont uniformes au sein de la couche ;
- ② les contraintes varient linéairement avec l'abscisse  $x$ .

#### ➤ Contraintes uniformes dans la couche :

Sous cette hypothèse, le gradient de contraintes est donc nul. En intégrant, dans ce cas l'équation différentielle (C.21), on obtient un profil de concentration en lacunes linéaire. Finalement, le flux de diffusion est semblable à celui obtenu dans l'approximation de Wagner :  $J = -D \Delta C / X$ .

Néanmoins, comme les concentrations aux interfaces sont différentes, la vitesse de croissance (C.2) est par conséquent modifiée et présente des termes prenant en compte les contraintes aux interfaces :

$$\frac{dX}{dt} = -V_e D \frac{K_1^{-1/3} (P_{O_2})^{-1/6} \exp\left(-\frac{\sigma \Delta \Omega_1 N_a}{3RT}\right) - K_2^{1/6} \exp\left(+\frac{\sigma \Delta \Omega_2 N_a}{3RT}\right)}{X} \quad (C.22)$$

Cette expression est compatible avec le test du  $\Phi E$  si la contrainte aux interfaces ne dépend pas de l'épaisseur.

### ☛ Gradient de contraintes uniforme dans la couche :

Posons :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \sigma' \Rightarrow \sigma = \sigma' x + \sigma_0$$

L'équation différentielle régissant la concentration en lacunes est alors de la forme suivante :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + K \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

avec :  $K = \frac{-\sigma' \Omega_{V_o^{**}} N_a}{RT}$

En intégrant cette équation et en réinjectant dans l'expression du flux (C.19), on en déduit la vitesse de croissance de la couche (C.23) :

$$\frac{dX}{dt} = -V_e D \left( -\frac{\sigma' \Omega_{V_o^{**}} N_a}{RT} \frac{\left( C_{V_e} - C_{V_i} \exp\left(+\frac{\sigma' \Omega_{V_o^{**}} N_a}{RT} X\right) \right)}{1 - \exp\left(+\frac{\sigma' \Omega_{V_o^{**}} N_a}{RT} X\right)} \right) \quad (C.23)$$

où :  $C_x = [V_o^{**}]_1$  et  $C_0 = [V_o^{**}]_2$ .

Cette expression du flux n'est, par ailleurs, pas compatible avec le test du  $\Phi E$ .

### ☛ Cas particulier :

Si  $|KX| \ll 1$  et si la concentration à l'interface externe est négligeable devant celle à l'interface interne, l'expression (C.23) se simplifie sous la forme suivante (C.24) :

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= V_e D \frac{K_2^{1/6} \exp\left(+\frac{\sigma_2 \Delta\Omega_2 N_a}{6RT}\right)}{X} \\ &= V_e D \frac{K_2^{1/6} \exp\left(+\frac{\sigma_0 \Delta\Omega_2 N_a}{6RT}\right) \exp\left(+\frac{\sigma' \Delta\Omega_2 N_a}{6RT} X\right)}{X} \end{aligned} \quad (C.24)$$

Pour que le test du  $\Phi E$  soit compatible avec cette expression de la vitesse, il faut que le facteur  $F = -\frac{\sigma' \Delta\Omega_2 N_a}{6} X$  soit négligeable devant la somme des autres termes exponentiels dépendant de la température (énergie d'activation du coefficient de diffusion, enthalpie de la réaction d'interface interne ...). Nous aurons l'occasion, par la suite, de revenir sur ce problème et sur l'ordre de grandeur de ce facteur F. Enfin, la forme de cette expression est analogue à celle de la vitesse du modèle de diffusion gênée. Il s'agira donc lors de l'interprétation de déterminer le modèle le plus probable.

Au cours de l'oxydation des alliages de Zr, des lacunes et des électrons sont formés à l'interface interne (cf. Ch.2 § 2.3.2). Si les électrons sont piégés par les lacunes, celles-ci sont alors neutres, dans le cas contraire, elles sont ionisées. De plus, ces deux entités ayant a priori une mobilité différente, il peut exister des charges d'espace dans la couche. Le champ, ainsi créé, modifie les énergies d'activation.

### 1.3 Diffusion d'une particule chargée

Nous considérons, dans ce paragraphe, la diffusion unidirectionnelle d'une particule chargée soumise à l'action d'un champ électrique et d'un gradient de concentration.

#### • Expression générale du flux de diffusion sous champ et sous gradient de concentration :

Suivant le sens de déplacement de la particule, le champ va favoriser ou défavoriser son mouvement. Il faut par conséquent prendre en compte deux flux, l'un dans le sens du champ, l'autre dans le sens inverse (figure C.3), ceux-ci présentant les énergies d'activation suivantes :

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad \bar{E}_a &= E^* + Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ \textcircled{2} \quad \bar{E}_a &= E^* - Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \end{aligned}$$

où Ze est la charge molaire de l'espèce diffusante et  $\varphi$  est le potentiel électrique à l'abscisse x.

Rappelons que :  $\bar{E} = -\text{Grad}\varphi$ .

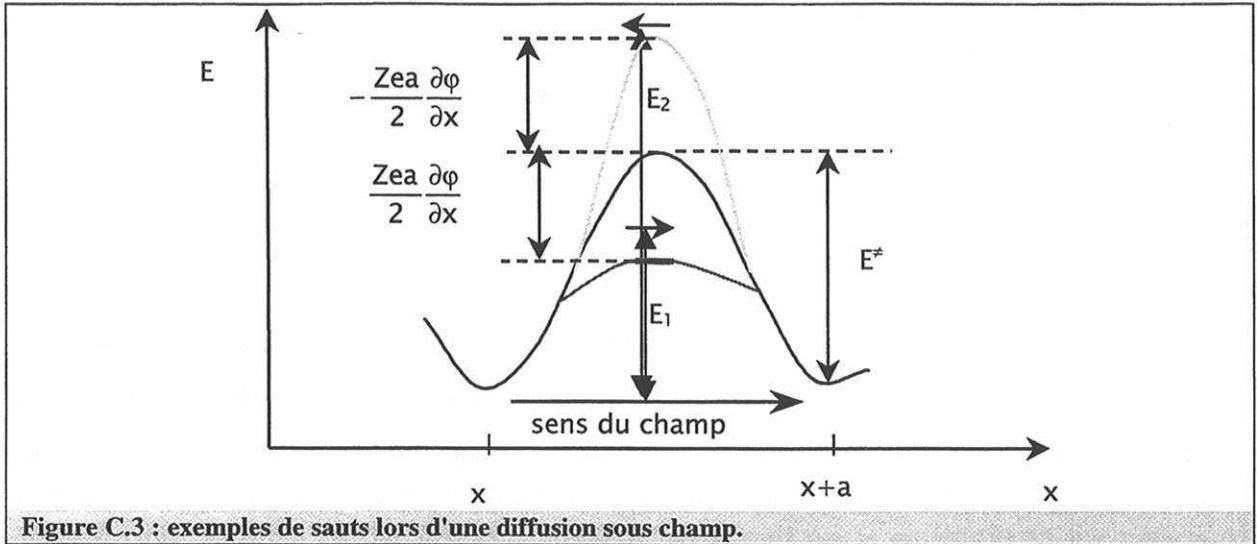


Figure C.3 : exemples de sauts lors d'une diffusion sous champ.

Compte tenu des différences d'énergie d'activation entre les deux flux précédents et du gradient de concentration en espèces diffusantes, il vient l'expression du flux global à l'abscisse  $x$  (C.25) :

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{akT}{2h} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \left\{ C_x \left[ \exp\left(-\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT}\right) \right] - a \frac{\partial C}{\partial x} \exp\left(\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT}\right) \right\} \\
 &= 2 \frac{D}{a} C_x \operatorname{sh}\left(-\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT}\right) - D \frac{\partial C}{\partial x} \exp\left(\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT}\right)
 \end{aligned} \tag{C.25}$$

où  $E^*$  est la hauteur de la barrière en l'absence de champ.

Le flux de diffusion pour une espèce chargée positivement est souvent exprimé avec la relation (C.26) :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} - UC \frac{\partial \phi}{\partial x} \tag{C.26}$$

où  $U$  est la mobilité de l'espèce ionique considérée définie par  $U = \frac{ZeD}{RT}$ .

Cette relation est un cas particulier de l'expression générale (48). En effet, pour un champ faible, soit  $\frac{\partial \phi}{\partial x}$  tend vers 0, le flux devient :

$$J = -2 \frac{D}{a} C_x \left( \frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT} \right) - D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Or, en remplaçant le coefficient de diffusion par la mobilité grâce à la relation de Nernst-Einstein, ce flux s'écrit comme la relation (C.26).

En conclusion, l'expression classique précédente n'est, en toute rigueur valable, que pour un champ faible. Nous reviendrons par la suite sur le domaine de validité de celle-ci.

### • Distribution du potentiel électrique dans la couche<sup>(Cab48)</sup> :

Lors de la croissance d'un oxyde, il se forme à une interface, un défaut ionique et un défaut électronique. Nous supposons dans ce paragraphe que la température de travail est suffisante pour dissocier ces deux entités lors de leur formation. De plus, la mobilité de ces deux espèces étant a priori différente (les électrons se déplacent normalement plus vite que les ions), cette différence se traduit par la création d'un champ électrique dans la couche, dont l'effet accélérateur sur la mobilité des ions tend à limiter l'écart de flux entre les deux défauts. C'est pourquoi, les charges d'espace n'existent que sur une épaisseur relativement réduite, comme nous allons le voir par la suite.

En appliquant au système considéré l'équation de Poisson ( $\Delta\phi = \frac{\rho}{\epsilon}$  où  $\rho$  est la densité de charge et  $\epsilon$  la constante diélectrique du solide produit) et en supposant que la répartition des défauts suit la loi de Boltzmann, le potentiel électrique est régi par la relation (C.27) :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial X^2} = \frac{8\pi n e}{\epsilon} \operatorname{sh} \left( \frac{e\phi}{kT} \right) \quad (\text{C.27})$$

où  $n$  est la concentration en défaut et  $e$  la charge élémentaire.

Il est clair que cette équation différentielle non linéaire n'est pas intégrable. Cependant, il importe de déterminer l'épaisseur à partir de laquelle l'effet du champ peut être négligé. Si le potentiel électrique est faible, le  $\operatorname{sh} \left( \frac{e\phi}{kT} \right)$  est équivalent à  $\frac{e\phi}{kT}$ . Dans ce cas, l'équation différentielle devient :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{8\pi n e^2}{\epsilon} \phi = \frac{\phi}{X_0^2}$$

$$\text{avec : } X_0 = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{8\pi n e^2}}$$

La solution de l'équation différentielle est finalement de la forme :

$$\varphi = \varphi_0 \exp\left(-\frac{x}{X_0}\right)$$

Si  $x$  est grand devant  $X_0$ , le potentiel varie peu et l'effet du champ peut être négligé. N. F. Mott a apprécié cette grandeur  $X_0$  à 1000 angströms soit 0,1  $\mu\text{m}$ .

En conclusion, au-delà de cette épaisseur, les concentrations en défauts ioniques et électroniques peuvent être considérées comme égales en tout point. Nous pouvons, par conséquent, schématiser pour l'oxydation du zirconium, la répartition des défauts de la manière suivante (figure 13) :

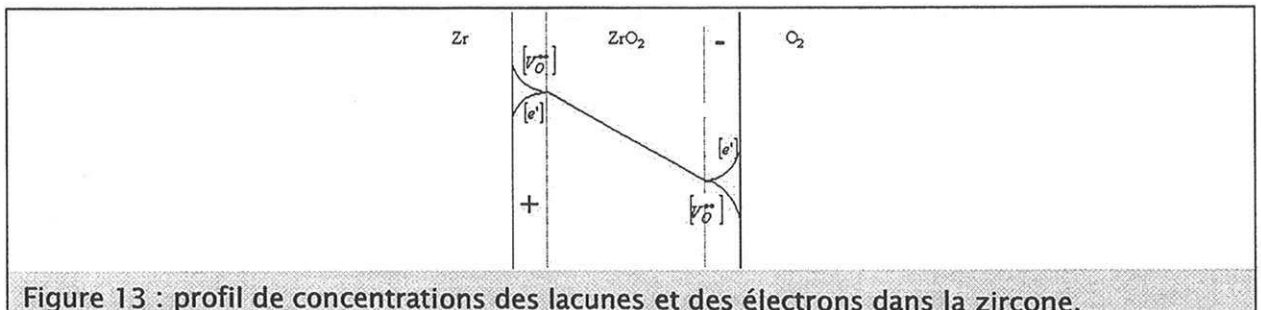


Figure 13 : profil de concentrations des lacunes et des électrons dans la zircone.

Comme l'équation de Poisson n'est pas intégrable dans le cas général, deux distributions du gradient de potentiel électrique vont être envisagées pour résoudre le problème :

- ① gradient de potentiel ou champ uniforme (hypothèse de Grimley-Trappnell <sup>(Gri56)</sup>),
- ② différence de potentiel constante quelle que soit l'épaisseur de la couche (hypothèse de Mott-Cabrera <sup>(Cab48)</sup>).

#### ➤ Hypothèse de Grimley-Trappnell :

Notons  $E_0$  la valeur constante du champ et écrivons sous cette hypothèse l'expression du flux (C.28) :

$$J = \frac{akT}{2h} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \left\{ C_x \left[ \exp\left(\frac{Ze \frac{a}{2} E_0}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{Ze \frac{a}{2} E_0}{RT}\right) \right] - a \frac{\partial C}{\partial x} \exp\left(-\frac{Ze \frac{a}{2} E_0}{RT}\right) \right\} \quad (\text{C.28})$$

Nous supposons, de plus, que le système est pseudo-stationnaire :  $\text{div} \vec{J} = 0$ .

Finalement, il vient l'équation différentielle (C.29) :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{A}{aB} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (\text{C.29})$$



$$\text{avec : } A = 2\text{sh}\left(\frac{ZeaE_0}{2RT}\right)$$

$$B = \exp\left(-\frac{ZeaE_0}{2RT}\right)$$

Cette équation linéaire à coefficient constant s'intègre aisément. Et en réinjectant la solution de l'équation différentielle dans l'équation (C.29), on en déduit la vitesse de croissance de la couche d'oxyde (C.30) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{D}{a} A \left( \frac{C_{v_e} - C_{v_i} \exp\left(\frac{A}{aB} X\right)}{1 - \exp\left(\frac{A}{aB} X\right)} \right) \quad (\text{C.30})$$

où  $C_{v_e}$  et  $C_{v_i}$  sont respectivement les concentrations des lacunes aux interfaces externe et interne.

L'analyse de cette expression conduit à la conclusion que celle-ci n'est pas compatible avec le test du  $\Phi E$  en température ni en pression car, dans cette expression, la réactivité de croissance et la fonction d'espace, représentée par l'épaisseur  $X$ , ne sont pas deux fonctions séparées présentant les caractéristiques précédemment établies.

*Remarque :* Le modèle de diffusion proposée par Fromhold<sup>(Fro80)</sup> est un cas particulier de l'expression précédente. En effet, si  $ZeaE_0/2RT$  est petit devant 1, alors  $A/aB$  tend vers  $UE_0/D$  et la vitesse de croissance est régie par la relation (C.31) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e UE_0 \left( \frac{C_{v_e} - C_{v_i} \exp\left(\frac{UE_0}{D} X\right)}{1 - \exp\left(\frac{UE_0}{D} X\right)} \right) \quad (\text{C.31})$$

Si, de plus,  $UE_0/D$  tend vers 0, le terme dû au gradient de concentration est alors prépondérant et on retrouve le flux de diffusion dans l'approximation de Wagner.

#### ☛ Hypothèse de Mott-Cabrera<sup>(Cab48)</sup> :

Notons  $\Delta\phi$  la différence de potentiel indépendante de l'épaisseur de la couche. Le champ est, sous cette hypothèse, inversement proportionnel à l'épaisseur.

Posons également :

$$X_1 = -\frac{Zea}{2RT} \Delta\phi$$

$$A(X) = 2\text{sh}\left(\frac{X_1}{X}\right)$$

$$B(X) = \exp\left(-\frac{X_1}{X}\right)$$

A l'instar du cas précédent, le système étant toujours considéré comme pseudo-stationnaire, la résolution du problème passe par l'intégration de l'équation différentielle suivante, analogue au cas où le champ est constant :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{A(X)}{aB(X)} \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

Soulignons que les grandeurs A et B dépendent cette fois de l'épaisseur.

In fine, la vitesse de croissance s'exprime comme suit (C.32) :

$$\frac{dX}{dt} = 2V_e \frac{D}{a} \operatorname{sh}\left(\frac{X_1}{X}\right) \left( \frac{C_{v_e} - C_{v_i} \exp\left(\frac{A(X)}{aB(X)} \frac{X_1}{X}\right)}{1 - \exp\left(\frac{A(X)}{aB(X)} \frac{X_1}{X}\right)} \right) \quad (\text{C.32})$$

Il est par ailleurs clair que, si la cinétique est contrôlée par une diffusion de ce type, le test du  $\Phi E$  n'est pas vérifié en température et en pression.

Sous cette hypothèse, nous allons envisager trois cas particuliers suivants les valeurs de X par rapport à  $X_1$ .

①  $X_1 \gg X$  :

Le champ est dans ce cas important et la loi de croissance suit alors la loi exponentielle (C.33) :

$$\frac{dX}{dt} = 2V_e \frac{D}{a} C_{v_e} \exp\left(\frac{X_1}{X}\right) \quad (\text{C.33})$$

Le gradient de concentration n'intervient plus dans l'expression de la vitesse et celle-ci dépend, dans ce cas, de la concentration à l'interface de consommation du défaut, contrairement à la loi de Fick pseudo-stationnaire dans les oxydes (cf. § 1.4.2.2).

②  $X_1 \sim X$  :

Le champ est toujours prépondérant et la loi suit alors celle proposée par Mott et Cabrera (Cab48) (C.34) :

$$\frac{dX}{dt} = 2V_e \frac{D}{a} C_{v_e} \operatorname{sh}\left(\frac{X_1}{X}\right) \quad (\text{C.34})$$

Les remarques du cas précédent sont également valables.

⊗  $X_1 \ll X$  :

Sous cette hypothèse, le terme en sinushyperbolique est équivalent à  $X_1/X$  et la loi de croissance est, dans ce cas, parabolique (C.35) :

$$\frac{dX}{dt} = 2V_e \frac{D}{a} \frac{X_1}{X} \left( \frac{C_{v_e} - C_{v_i} \exp\left(\frac{2}{a} X_1\right)}{1 - \exp\left(\frac{2}{a} X_1\right)} \right) \quad (\text{C.35})$$

Cette expression est compatible avec le test du  $\Phi E$  en température et en pression. Pour les deux précédant cette dernière, le test du  $\Phi E$  n'est pas vérifié en température puisque  $X_1$  en dépend. En revanche, les expressions (C.33) et (C.34) sont compatibles avec ce test en pression.

Pour clore ce paragraphe sur la diffusion d'une particule chargée, nous allons nous intéresser à un problème de diffusion, prenant en compte, le champ électrique, le gradient de concentration et les barrières infranchissables pour les espèces diffusantes.

#### ➤ Diffusion sous champ, sous gradient de concentrations en présence de barrières énergétiques infranchissables :

Nous supposons, dans toute la suite, la pseudo-stationnarité du système réactionnel.

Cette hypothèse implique que , sur une file  $j$  :

$$J(1, j) = \dots = J(n, j) = J(j)$$

L'expression du flux au point  $(i, j)$  s'écrit en présence d'un champ :

$$J = \frac{akT}{2h} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \left\{ C_{i,j} \exp\left(-\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT}\right) - C_{i+1,j} \exp\left(\frac{Ze \frac{a}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x}}{RT}\right) \right\}$$

Supposons, de plus, que le gradient de potentiel électrique soit indépendant de l'abscisse. Finalement, il vient :

$$J(j) = \frac{akT}{2h} \exp\left(-\frac{E_{ij}}{RT}\right) \left( A C_{i,j} + B(C_{i,j} - C_{i+1,j}) \right)$$

avec :  $A = 2 \sinh\left(-\frac{Zea}{2RT} \frac{\partial\phi}{\partial x}\right)$

$$B = \exp\left(\frac{Zea}{2RT} \frac{\partial\phi}{\partial x}\right)$$

En réalisant un raisonnement mathématique analogue à celui de la diffusion gênée, le flux de diffusion le long de la file j s'exprime sous la forme suivante :

$$J(j) = \frac{akT}{2h} \frac{A \sum_{i=1}^n C_{i,j} + B(C_{v_i} - C_{v_e})}{\sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{E_{i,j}}{RT}\right)}$$

En supposant, de plus, la présence de q barrières énergétiques anormalement élevées, le flux devient alors :

$$J_q(j) = \frac{akT}{2h} \frac{A \sum_{i=1}^n C_{i,j} + B(C_{v_i} - C_{v_e})}{q \exp\left(\frac{E'}{RT}\right) + (n-q) \exp\left(\frac{E}{RT}\right)}$$

En considérant une répartition uniforme des barrières anormalement élevées (loi de Poisson) et que celles-ci sont infranchissables pour les espèces diffusantes ( $q = 0$ ), l'expression générale du flux, sous ces hypothèses, est donnée par la relation (C.36) :

$$J = \frac{D \exp(-bX)}{X} \left( A \int_0^X C dx + B(C_{v_e} - C_{v_i}) \right) \quad (C.36)$$

Il est clair que, dans ce cas, la vitesse n'est pas décomposable en un produit de fonction à variables séparées, en d'autre terme, le test du  $\Phi E$  n'est pas validé.

Supposons que le gradient de concentration soit quasi constant. La concentration est donc régie par l'équation :

$$C(x) = C_{v_i} + \frac{C_{v_i} - C_{v_e}}{X} x$$

Il est alors possible d'intégrer la somme obtenue dans l'expression (C.36). Celle-ci devient dans ce cas :

$$J = \frac{D \exp(-bX)}{X} \left( \frac{A C_{v_e} + C_{v_i}}{2} X + B(C_{v_i} - C_{v_e}) \right)$$

Deux hypothèses sont alors envisageables, champ constant ou différence de potentiel constante :

① Champ constant:  $E_0 = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$

Le flux s'écrit sous cette hypothèse (C.37) :

$$J = D \exp(-bX) \left( \sinh\left(\frac{Zea}{2RT} E_0\right) (C_{v_i} + C_{v_e}) + \exp\left(-\frac{Zea}{2RT} E_0\right) \frac{(C_{v_i} - C_{v_e})}{X} \right) \quad (C.37)$$

② Différence de potentiel constante :

L'expression du flux est dans ce cas (C.38) :

$$J = D \exp(-bX) \sinh\left(-\frac{Zea}{2RT} \frac{\Delta\phi}{X}\right) (C_{v_e} + C_{v_i}) + \frac{D \exp(-bX)}{X} \exp\left(\frac{Zea}{2RT} \frac{\Delta\phi}{X}\right) (C_{v_i} - C_{v_e}) \quad (C.38)$$

Posons :

$$X_1 = -\frac{2aF}{2RT} \Delta\phi$$

Si  $X_1$  est négligeable devant  $X$ , le flux se simplifie de la manière suivante (C.39) :

$$J = \frac{D \exp(-bX)}{X} \left( \frac{X_1}{X} (C_{v_e} + C_{v_i}) + C_{v_i} - C_{v_e} \right) \quad (C.39)$$

*Remarque sur la pseudo-stationnarité : Pour les systèmes réactionnels étudiés, le champ ne peut être créé que si il existe une différence de mobilité entre les lacunes ionisées et les électrons et donc un flux d'électrons vers l'interface externe supérieur à celui des lacunes. Cette inégalité s'oppose à la pseudo-stationnarité du système qui impose  $zj_e = j_v$ .*

Afin d'expliquer les écarts à la loi parabolique observés sur les courbes cinétiques, l'objectif de ce paragraphe était de généraliser ou d'établir des modèles, prenant en considération des phénomènes tels que le champ électrique dans la couche d'oxyde, les contraintes et plus généralement les barrières énergétiques. La mise en forme mathématique de ces modèles, suivant les hypothèses envisagées, aboutit à des lois beaucoup plus complexes que l'expression du flux classique dans l'approximation de Wagner.





## Annexe D

### Flux couplés et influence du dopage sur la cinétique d'oxydation

#### 1.1 Transport couplé

Les ions oxygène se déplacent à contre-courant des lacunes par un mécanisme de diffusion lacunaire.

Dans le cas d'un transport couplé des électrons et des lacunes, les expressions du flux, quelle que soit l'espèce considérée, prennent en compte la contribution due au gradient de concentration d'une part et celle relative à un champ faible d'autre part :

• **Flux de lacunes anioniques :**

$$J_v = - \left( D_v \frac{\partial C_v}{\partial x} + U_v C_v \frac{\partial V}{\partial x} \right)$$

• **Flux électronique :**

$$J_e = - \left( D_e \frac{\partial C_e}{\partial x} - U_e C_e \frac{\partial V}{\partial x} \right)$$

De plus, si la vitesse d'oxydation est limitée par la diffusion des lacunes, la vitesse de croissance de la couche s'exprime de la manière suivante (D.1) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e J_v \tag{D.1}$$

En éliminant le terme dû au champ électrique, il vient la relation (D.2) entre le flux de lacunes et le flux d'électrons :

$$\frac{J_v}{U_v C_v} + \frac{J_e}{U_e C_e} = - \left( \frac{D_v \partial C_v}{U_v C_v \partial x} + \frac{D_e \partial C_e}{U_e C_e \partial x} \right) \tag{D.2}$$

Le coefficient de diffusion et la mobilité d'une espèce dans un milieu donné sont liés par la relation de Nernst-Einstein. Dans le cas des électrons et des lacunes, celle-ci s'écrit de la manière suivante :

$$D_e = U_e \frac{RT}{q} \quad \text{et} \quad D_v = U_v \frac{RT}{zq}$$

Finalement, en réinjectant les expressions précédentes dans l'équation (D.2), celle-ci devient (D.3) :

$$\frac{J_v}{U_v C_v} + \frac{J_e}{U_e C_e} = -\frac{RT}{zq} \frac{\partial \ln C_v C_e^z}{\partial x} \quad (D.3)$$

où  $z$  est le degré d'ionisation de la lacune.

Si le système réactionnel est pseudo-stationnaire, les flux sont directement proportionnels et liés par la relation :

$$J_e = zJ_v$$

*Remarque :* Cette égalité implique qu'il n'y a pas de courant net dans la couche d'oxyde.

Compte tenu de l'égalité précédente, on en déduit, à partir de (D.3), l'expression du flux (D.4) de lacunes sous faible champ :

$$J_v = \frac{RT}{zq} \frac{U_v C_v U_e C_e}{(U_e C_e + zU_v C_v)} \frac{\partial \ln C_v C_e^z}{\partial x} \quad (D.4)$$

En l'absence d'impureté ou de dopage, l'électro-neutralité s'écrit :

$$z[V_O^{z*}] = [e'] \Rightarrow zC_v = C_e$$

Finalement, compte tenu de l'électroneutralité, l'expression du flux de lacune est donnée par la relation suivante :

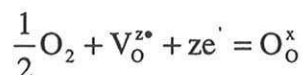
$$J_v = -(z+1) \frac{D_v D_e}{(D_e + zD_v)} \frac{\partial C_v}{\partial x}$$

En supposant un flux uniforme dans la couche et en intégrant entre l'interface interne et l'interface externe, il vient l'expression de la vitesse de croissance de la couche (D.5) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e J_v = V_e (z+1) \frac{D_v D_e}{(D_e + zD_v)} \frac{(C_{v_i} - C_{v_e})}{X} \quad (D.5)$$

Les concentrations aux interfaces sont données par les équilibres quasi-chimiques suivants :

➤ **Interface externe :**



La constante d'équilibre s'exprime en fonction des concentrations (pour des défauts suffisamment dilués) :

$$K_e = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2} [V_{O^{\bullet}}] [e']^z} = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2} C_{v_e} C_{e_e}^z}$$

où :  $C_{e_e} = [e']$ .

➤ **Interface interne :**

$$Zr = Zr_{Zr} + 2V_{O^{\bullet}} + 2ze'$$

$$K_i = [V_{O^{\bullet}}]^2 [e']^{2z}$$

soit :

$$K_i = C_{v_i}^2 C_{e_i}^{2z}$$

où :  $C_{e_i} = [e']$ .

On en déduit, en l'absence d'impuretés, les concentrations aux interfaces en fonction des constantes d'équilibre :

$$\rightarrow C_{v_e} = \left( \frac{1}{z^z P_{O_2}^{1/2} K_e} \right)^{1/z+1}$$

$$\rightarrow C_{v_i} = \left( \frac{K_i}{z^{2z}} \right)^{1/2(z+1)}$$

*Remarque : L'égalité des concentrations aux interfaces n'est pas rigoureusement vérifiée car le champ n'existe que si celles-ci sont différentes. Par conséquent, ces expressions ne sont valables que si l'écart entre ces deux concentrations est faible et donc si le champ est faible.*

Finalement, compte tenu des expressions précédentes, la vitesse de croissance s'écrit sous la forme (D.6) :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e}{X} (z+1) \frac{D_v D_e}{(D_e + zD_v)} \left( \frac{K_i}{z^{2z}} \right)^{\frac{1}{2(z+1)}} \left( 1 - \left( \frac{1}{P_{O_2} K_g} \right)^{\frac{1}{2(z+1)}} \right) \quad (D.6)$$

où  $K_g$  est la constante d'équilibre de la réaction globale ( $Zr + O_2 \rightleftharpoons ZrO_2$ ) reliée aux constantes d'équilibre des réactions d'interfaces de la manière suivante :

$$K_g = K_i K_e^2$$

## 1.2 Dopage par un cation de valence plus grande que le zirconium

En présence de cette « impureté », l'électroneutralité s'écrit sous la forme :

$$z[V_O^{z*}] + [M_{Zr}^*] = [e'] \Rightarrow z[V_O^{z*}] + \alpha = [e']$$

En se plaçant dans le cas de Brouwer où la concentration en cation « étranger » est suffisamment grande, la concentration en électrons est alors régie par celle du cation « étranger » :

$$[e'] = \alpha$$

Sous cette hypothèse, le flux de lacunes est donné par la relation :

$$J_v = -\alpha \frac{D_e D_v C_v}{(D_e \alpha + z^2 D_v C_v)} \frac{\partial \ln C_v}{\partial x}$$

soit :

$$J_v = -\alpha \frac{D_e}{z^2} \frac{1}{\left( \frac{D_e \alpha}{z^2 D_v} + C_v \right)} \frac{\partial C_v}{\partial x}$$

Finalement, l'expression de la vitesse d'accroissement de la couche devient dans ce cas de Brouwer :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{\alpha D_e}{z^2} \frac{1}{X} \ln \left[ \frac{\left( C_{v_i} + \frac{\alpha D_e}{z^2 D_v} \right)}{\left( C_{v_e} + \frac{\alpha D_e}{z^2 D_v} \right)} \right]$$

En remplaçant les concentrations aux interfaces par leurs expressions, la vitesse s'exprime alors (D.7) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{\alpha D_e}{z^2} \frac{1}{X} \ln \left[ \frac{\left( \frac{\sqrt{K_i}}{\alpha^2} + \frac{\alpha D_e}{z^2 D_v} \right)}{\left( \frac{1}{K_e P_{O_2}^{1/2} \alpha^2} \right) + \frac{\alpha D_e}{z^2 D_v}} \right] \quad (D.7)$$

Nous allons maintenant envisager des cas limites, cas particuliers de cette expression suivant différents domaines de concentration :

☛ Cas limite 1 :  $z^2 D_v C_v \gg C_e D_e \Rightarrow \frac{1}{K_e P_{O_2}^{1/2} \alpha^2} \gg \frac{\alpha D_e}{z^2 D_v}$ , la vitesse s'écrit dans ce cas (D.8a) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e J_v = V_e \frac{\alpha D_e}{z^2} \frac{1}{X} \ln \left( \sqrt{K_g} P_{O_2}^{1/2} \right) \quad (D.8a)$$

La vitesse dépend dans ce cas, de la pression partielle d'oxygène et est directement proportionnelle à  $\alpha$ .

☛ Cas limite 2 :  $z^2 D_v C_v \ll C_e D_e \Rightarrow \frac{\sqrt{K_i}}{\alpha^2} \ll \frac{\alpha D_e}{z^2 D_v}$ , la vitesse s'exprime alors sous la forme (D.8b) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{D_v}{X} \left( \frac{K_i}{\alpha^{2z}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \left( \frac{1}{P_{O_2} K_g} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (D.8b)$$

Loin de l'équilibre, la vitesse est indépendante de  $P_{O_2}$  et décroît avec  $\alpha$ .

### 1.3 Dopage par un cation de valence inférieure à celle du zirconium

En présence de ce type de dopant, la neutralité électrique devient :

$$z[V_{O^{\bullet}}] = [M'_{Zr}] + [e'] = \beta + [e']$$

En se plaçant dans le cas de Brouwer où la concentration en impuretés est relativement grande, la concentration en lacunes est régie par l'équation suivante :

$$z[V_{O^{\bullet}}] = \beta \Rightarrow zC_v = \beta$$

Dans ce cas, le flux de lacunes est alors donné par la relation :

$$J_v = -\beta \frac{D_v}{\left( C_e + z \frac{D_v}{D_e} \beta \right)} \frac{\partial C_e}{\partial x}$$

En intégrant entre les deux interfaces, on trouve l'expression de la vitesse de croissance :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{\beta D_v}{X} \ln \left[ \frac{\left( C_{e_i} + z \frac{D_v}{D_e} \beta \right)}{\left( C_{e_e} + z \frac{D_v}{D_e} \beta \right)} \right]$$

soit, en remplaçant par leurs expressions les concentrations des électrons aux interfaces, la vitesse devient alors (D.9) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{\beta D_v}{X} \ln \left[ \frac{\left( \left( \frac{\sqrt{K_i}}{\beta} \right)^{1/z} + z \frac{D_v}{D_e} \beta \right)}{\left( \left( \frac{1}{K_e P_{O_2}^{1/2} \beta} \right)^{1/z} + z \frac{D_v}{D_e} \beta \right)} \right] \quad (D.9)$$

De même que précédemment, deux cas limites vont être envisagés :

☛ Cas limite 1 :  $D_e C_e \gg z^2 D_v C_v \Rightarrow \left( \frac{1}{K_e P_{O_2}^{1/2} \beta} \right)^{1/z} \gg z \frac{D_v}{D_e} \beta$ , la vitesse est alors donnée par l'équation suivante (D.10a) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{\beta D_v}{z X} \ln(\sqrt{K_g} P_{O_2}^{1/2}) \quad (D.10a)$$

La vitesse suit une loi logarithmique en  $P_{O_2}$  et est proportionnelle à  $\beta$ .

☛ Cas limite 2 :  $D_e C_e \ll z^2 D_v C_v \Rightarrow \left( \frac{K_i}{\beta} \right)^{1/z} \ll z \frac{D_v}{D_e} \beta$ , la vitesse s'exprime alors sous la forme suivante (D.10b) :



$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e D_e}{X z} \left( \frac{\sqrt{K_i}}{\beta} \right)^{\frac{1}{z}} \left( 1 - \left( \frac{1}{P_{O_2} K_g} \right)^{\frac{1}{2z}} \right) \approx \frac{V_e D_e}{X z} \left( \frac{\sqrt{K_i}}{\beta} \right)^{\frac{1}{z}} \quad (D.10b)$$

La vitesse est, dans ce cas, indépendante de  $P_{O_2}$  et décroît avec  $\beta$ .

En présence de barrières, la couche des barrières infranchissables, la fonction d'espace des expressions précédentes, proportionnelles à  $1/X$ , est réduite d'un facteur  $\exp(-bX)$  et l'expression de la vitesse (D.9) devient dans ce cas (D.11) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e \frac{\alpha D_e}{z^2} \frac{\exp(-bX)}{X} \ln \left[ \frac{\left( \frac{\sqrt{K_i}}{\alpha^z} + \frac{\alpha D_e}{z^2 D_v} \right)}{\left( K_e P_{O_2}^{1/2} \alpha^z \right) + \frac{\alpha D_e}{z^2 D_v}} \right] \quad (D.11)$$

### Conclusion :

Dans ce paragraphe, il a été mis en évidence que le flux, à un avancement donné, n'est pas toujours proportionnel à la différence de concentration aux interfaces. La dépendance logarithmique a tendance à diminuer la prépondérance de la constante d'équilibre face à la pression d'oxygène agissant sur les équilibres à l'interface externe (équations (D.8a) et (D.10a)).



## Annexe E

### Transformations thermomécaniques

Les feuillets de Zy4 étudiés ont été obtenus en réalisant les transformations thermomécaniques décrites dans le tableau E.1.

- ☛ Trempe  $\beta$   
Epaisseur 40 mm
  - ☛ Laminage à chaud  
Epaisseur 6mm  
Recuit
  - ☛ Laminage à froid  
Epaisseur 3,5 mm  
Recuit
  - ☛ Laminage à froid  
Epaisseur 1,8 mm  
Recuit
  - ☛ Laminage à froid  
Epaisseur 1,4 mm  
Recuit
  - ☛ Laminage à froid  
Epaisseur 0,8 mm  
Recuit
  - ☛ Laminage à froid  
Epaisseur 0,42 mm  
Recuit
- Lot D769**

Tableau E.1 : gammes de fabrication pour l'alliage zircaloy-4.

THE HISTORY OF THE  
CITY OF BOSTON

## Annexe F Décapage des échantillons

### ☛ Polissage :

Les quatre tranches de l'échantillon sont polies manuellement avec du papier abrasif SiC (grade P320).

### ☛ Le dégraissage :

Les échantillons sont placés dans un premier temps dans un bécher en verre borosilicaté contenant un mélange binaire équivolumique : acétone + alcool éthylique. Ils sont ensuite nettoyés sous ultrasons pendant quatre minutes. Cette étape permet d'éliminer les traces de graisse, d'huile et de feutre.

Cette opération est répétée dans un bain contenant exclusivement de l'alcool éthylique pur.

Les échantillons sont ensuite rincés par de l'eau distillée ou déionisée et laissés au repos dans l'eau pendant quinze minutes.

Concernant les échantillons non décapés chimiquement, ceux-ci sont alors rincés à l'alcool éthylique et séchés avec de l'air comprimé.

Quant aux autres, ils subissent un décapage chimique à l'aide d'une solution acide composée de 56% d'eau, de 40% d'acide nitrique et de 4% d'acide fluorhydrique (en volume), dans un bécher en polypropylène pendant 5 minutes sous agitation contrôlée. Une fois les cinq minutes écoulées, les échantillons sont rincés sous un jet d'éthanol puis lavés sous eau déionisée pendant quinze minutes. Finalement, ils sont séchés et stockés.





## Annexe G

### Caractérisations des surfaces par XPS : application à l'impact du décapage chimique sur la cinétique d'oxydation

Nous noterons par la suite, les échantillons décapés chimiquement, DC, ceux dégraissés NDC. Dans cette annexe, il s'agit de mettre en évidence la pollution observée en surface des échantillons DC ainsi que son impact sur la cinétique d'oxydation.

Comme l'illustre la figure G.1, l'allure de la courbe de vitesse pour un échantillon DC est très différente de celle d'un échantillon NDC. Les conditions d'oxydation des échantillons sont les suivantes :

- $T=500^{\circ}\text{C}$  ;
- $P_{\text{H}_2\text{O}}=13\text{hPa}$  ;
- $P_{\text{H}_2}=10\text{hPa}$  ;

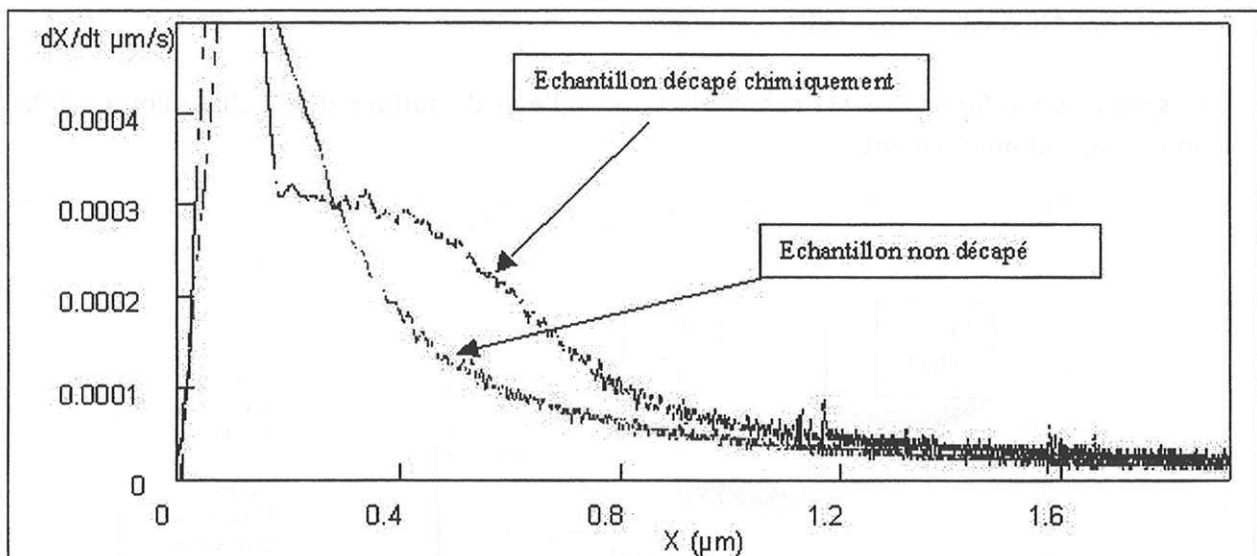


Figure G.1 : comparaison des courbes de vitesse entre un échantillon décapé (DC) et un échantillon dégraissé et séché (NDC).

La différence de préparation entre ces deux échantillons réside dans le décapage par une solution acide, celle-ci agissant sur l'état de surface de l'échantillon en dissolvant le métal. Par conséquent, des caractérisations des surfaces ont été réalisées par spectroscopie de photoélectrons (XPS) .

#### • Principe de la spectroscopie de photoélectrons (XPS) :

Cette technique consiste à analyser l'énergie des électrons libérés d'un échantillon au cours d'une irradiation par des photons X ou UV (raie  $K\alpha$  de l'aluminium). L'énergie cinétique mesurée de l'électron émis est directement liée à son énergie de liaison dans l'atome ainsi

qu'à celle du photon incident. Il est ainsi possible de connaître la composition chimique de l'échantillon. De plus, l'énergie des électrons de cœur varie avec l'environnement chimique. Cette variation permet, par comparaison avec les valeurs tabulées, de connaître les liaisons chimiques établies par l'atome émetteur.

L'émission d'un électron s'accompagne d'un réarrangement électronique au cours duquel un électron externe vient combler l'orbitale laissée vacante sur la couche interne. L'énergie est soit libérée sous forme de rayonnement X soit utilisée pour éjecter un électron Auger.

La profondeur de champ n'excédant pas quelques centaines de nanomètres, seules les premières couches atomiques peuvent être étudiées.

Cette technique a donc été employée pour analyser les surfaces de nos échantillons et comparer la composition surfacique d'un échantillon dégraissé à celle d'un échantillon décapé avec une solution d'acide fluorhydrique.

### ☛ Caractérisation des surfaces :

Un échantillon décapé non oxydé pour chaque alliage et un échantillon non décapé de ZrNbO ont été analysés par cette technique.

Le spectre de la figure G.2 est caractéristique de l'état de surface d'un échantillon de ZrNbO non décapé chimiquement.

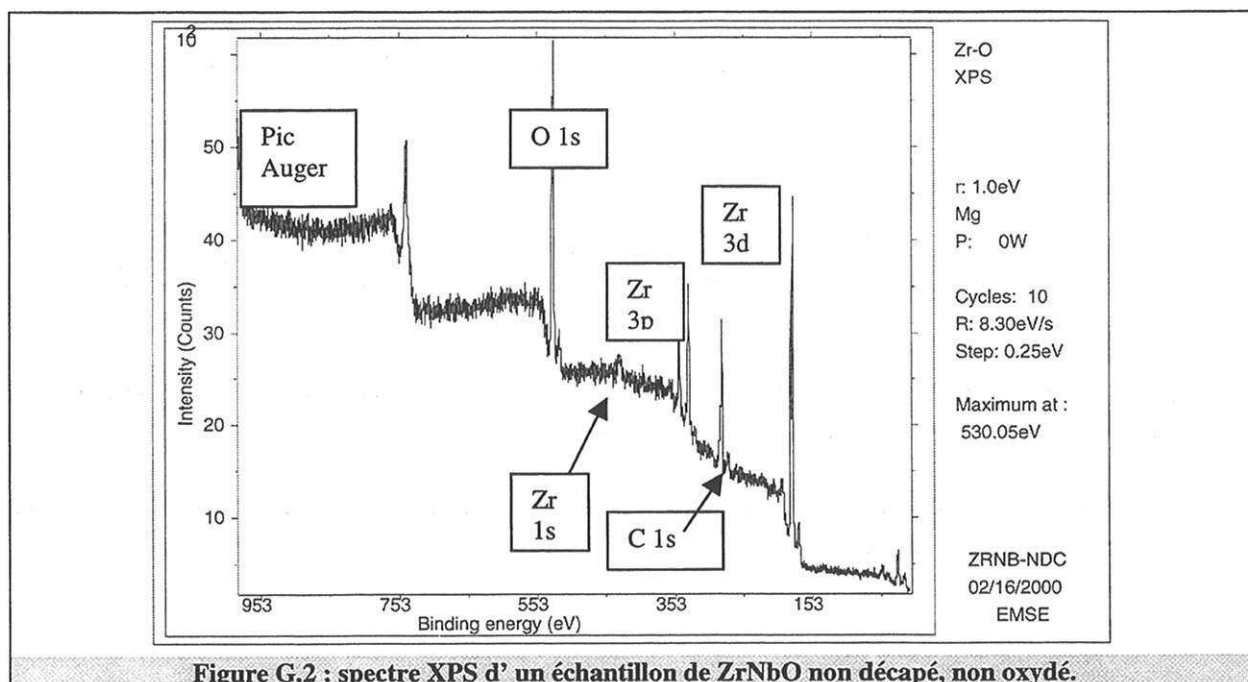


Figure G.2 : spectre XPS d'un échantillon de ZrNbO non décapé, non oxydé.

Pour l'alliage Zircaloy-4, le spectre est semblable au cas précédent.

Les figures G.3.a et G.3.b présentent les spectres XPS obtenus pour chaque alliage décapé chimiquement.

Contrairement au spectre de l'échantillon de ZrNbO non décapé, ceux-ci présentent deux pics supplémentaires dont les énergies de liaison sont comprises entre 700 et 590 eV, comme le montre la figure G.4.

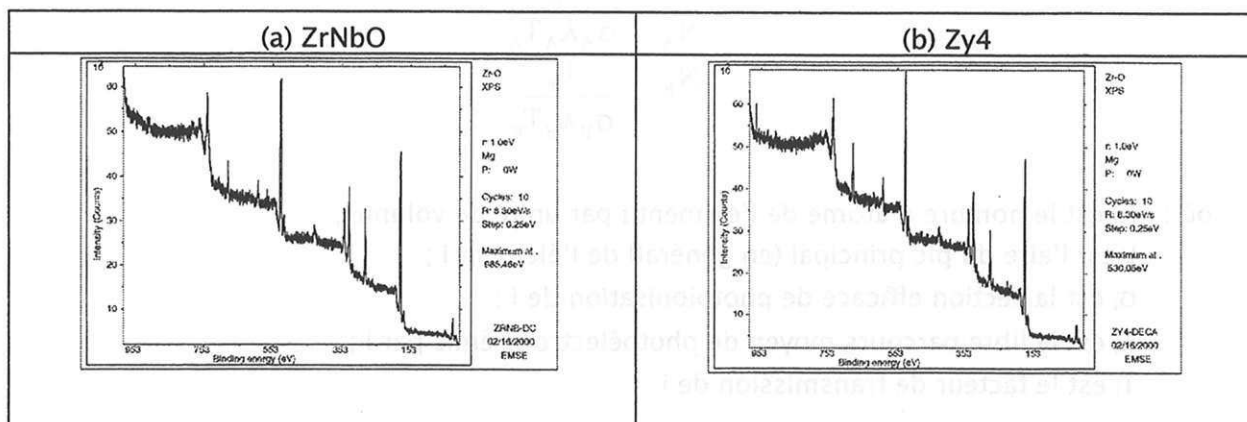


Figure G.3 : spectrogrammes XPS de l'alliage ZrNbO (a) et de zircaloy-4 (b) décapés chimiquement.

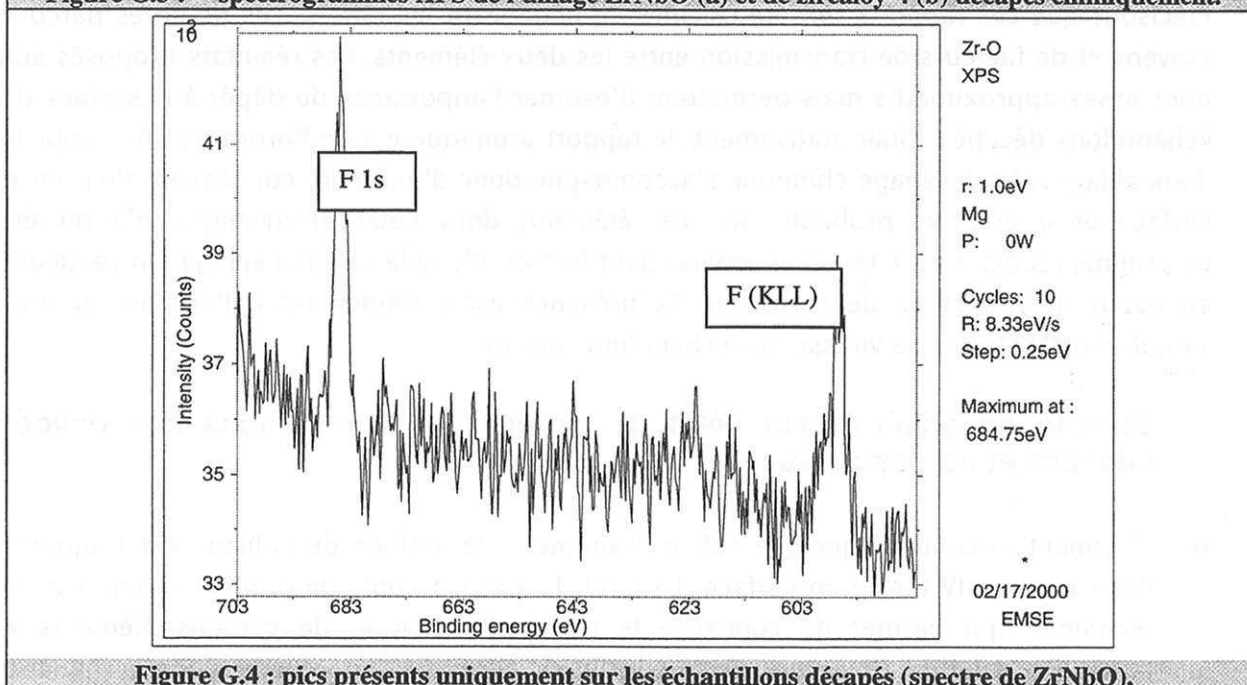


Figure G.4 : pics présents uniquement sur les échantillons décapés (spectre de ZrNbO).

Ces deux pics sont caractéristiques de l'élément fluor, lequel ne peut provenir que du décapage par la solution d'acide nitro-fluorhydrique.

Nous avons évalué la fraction atomique de fluor par rapport au zirconium à partir des aires des pics principaux de ces deux éléments (tableau G.1).

Type d'échantillon	Eb Zr3d5/2	Eb Zr3d3/2	A(Zr3d)	$\sigma(3/2) + \sigma(5/2)$	Eb F 1s	A(F1s)	$\sigma(F1s)$	NF/NZr
ZrNbO-NDC	182,2	184,7	11417	7,3	684,7	1862	4,43	27 %
Zy4-NDC	182	184,5	12730	7,3	684,7	2256	4,43	30 %

Tableau G.1 : détermination de la fraction atomique du fluor par rapport au zirconium à l'aide des aires des pics.

Les rapports des nombres d'atomes par unité de volume ont été déterminés avec la formule suivante :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \lambda_A T_A}}{\frac{I_B}{\sigma_B \lambda_B T_B}}$$

- où :
- $N_i$  est le nombre d'atome de l'élément  $i$  par unité de volume ;
  - $I_i$  est l'aire du pic principal (en général) de l'élément  $i$  ;
  - $\sigma_i$  est la section efficace de photoionisation de  $i$  ;
  - $\lambda_i$  est le libre parcours moyen de photoélectrons émis par  $i$  ;
  - $T_i$  est le facteur de transmission de  $i$ .

Précisons que ces rapports ont été calculés en négligeant les différences de libres parcours moyens et de facteurs de transmission entre les deux éléments. Les résultats proposés sont donc assez approximatifs mais permettent d'estimer l'importance du dépôt à la surface des échantillons décapés. Quantitativement, le rapport atomique est de l'ordre de 30 % pour les deux alliages. Le décapage chimique s'accompagne donc d'un dépôt conséquent de fluor en surface et il est fort probable que cet élément, dont l'état électronique n'a pu être déterminé, réagisse avec le milieu environnant lors de d'oxydation de l'alliage, en particulier en début de processus de corrosion. Sa présence est certainement à l'origine du profil singulier des courbes de vitesse des échantillons décapés.

#### ☛ Conclusion générale sur l'état de surface des échantillons non oxydés, décapés et non décapés :

- ① L'élément zirconium, quelque soit le traitement de surface de l'alliage est toujours à l'état oxydé +IV ( $ZrO_2$ ) en surface. En effet, la spectroscopie de photoélectrons est une technique qui permet de connaître le degré d'oxydation de certains éléments en particulier celui du zirconium. Cette conclusion confirme l'hypothèse d'une germination instantanée et la présence d'oxyde natif en surface de l'échantillon.
- ② Le fluor lors du décapage se fixe en surface de l'échantillon et sa concentration n'est pas négligeable par rapport à celle du zirconium. Sa présence explique les courbes singulières de vitesse obtenues avec de tels échantillons. Néanmoins, son état électronique n'a pas été clairement identifié.

## Annexe H

### Analyse thermique : application aux études cinétiques

#### 1.1 Couplage thermogravimétrie/calorimétrie

La thermobalance SETARAM TG-DSC111 composée de capteurs de flux permet un suivi continu de la puissance thermique et de la prise de masse.

La figure H.1 présente le dispositif expérimental réalisé pour l'oxydation sous vapeur d'eau des échantillons.

En circulant dans le ballon B1, le gaz porteur, composé d'hélium et d'hydrogène à une fraction volumique de 1 % (soit une pression partielle de 10 hPa), se charge en vapeur d'eau, dont la pression partielle est égale à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du bain thermostaté. Par conséquent, pour avoir une pression partielle de vapeur d'eau de 13 hPa, la température de consigne du bain est de 11,7°C. De plus, le débit de gaz est géré, en aval du réacteur, par un débitmètre Bronkhorst et est fixé, lors de la corrosion à 550°C, à 2l/h. Le débit est également contrôlé en sortie par un rotamètre.

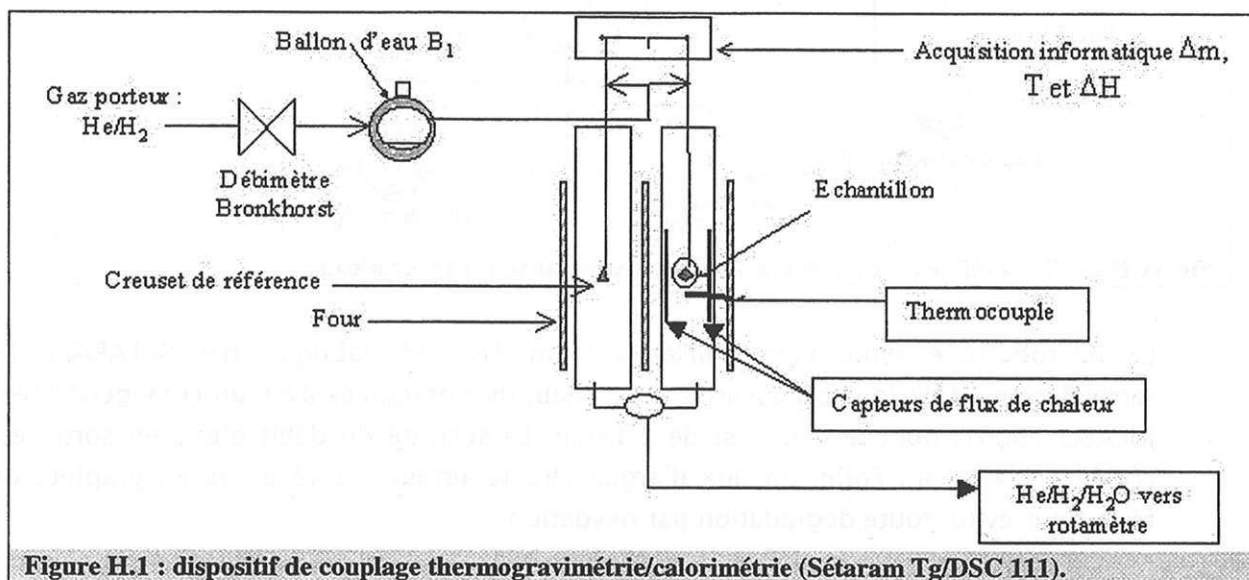


Figure H.1 : dispositif de couplage thermogravimétrie/calorimétrie (Sétaram Tg/DSC 111).

Le capteur de flux de chaleur ou fluxmètre localisé autour de l'échantillon permet de mesurer suivant la taille de ce dernier, entre 80 et 95 % du flux de chaleur dégagé par la réaction. Le système de mesure du flux est sensiblement analogue à celui du calorimètre de Tian-Calvet.

*Remarque :* Le choix du gaz porteur est fondamental. En effet, si celui-ci n'est pas un bon conducteur thermique, le transfert thermique de l'échantillon au capteur sera trop lent et le signal du flux sera trop faible pour être analysé. Ainsi nous avons utilisé, dans un

premier temps, de l'argon mais compte tenu des faibles signaux mesurés, il a été remplacé par de l'hélium.

## 1.2 Oxydation sous vapeur d'eau

- **Dispositif expérimental mis au point pour les décrochements en pression partielle de vapeur d'eau :**
- Nous allons, dans un premier temps, présenter le dispositif expérimental mis en place pour réaliser cette étude (figure H.2).

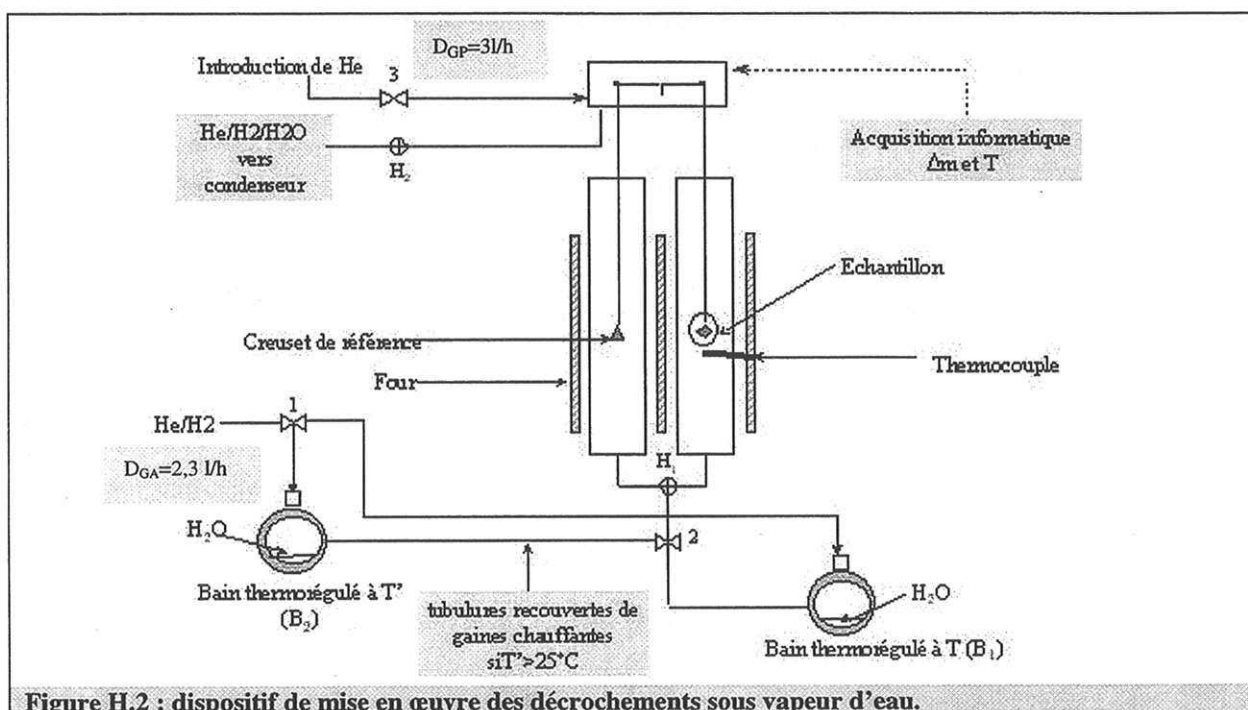


Figure H.2 : dispositif de mise en œuvre des décrochements sous vapeur d'eau.

La microbalance symétrique utilisée est un TAG 16 fabriqué par SETARAM. Le refroidissement du four est assuré par de l'eau, thermorégulée avec un cryo-générateur JULABO 1600T, dont le débit est de 2 l/min. La sécurité du débit d'eau en sortie est réglée à 1,4 l/min. Enfin, un flux d'argon circule autour des résistors en graphite du four, pour éviter toute dégradation par oxydation.

Dans le dispositif décrit sur la figure H.2, on distingue deux flux gazeux, le gaz porteur (GP) et le gaz auxiliaire (GA).

Le gaz porteur, composé uniquement d'hélium, permet surtout d'empêcher le gaz auxiliaire, de remonter jusqu'à la tête de la thermobalance et d'endommager, en cas de condensation de la vapeur d'eau, les composants électroniques, qui permettent l'acquisition des données. Il est par conséquent nécessaire de fixer un débit supérieur à celui du gaz auxiliaire. Quantitativement, les débits volumiques sont, respectivement, de 3 l.h<sup>-1</sup> et de 2,3 l.h<sup>-1</sup> pour le GP et le GA.



Le gaz auxiliaire est, quant à lui, composé d'hélium et d'hydrogène dont la fraction volumique est de 1 %, ce qui correspond à une pression partielle de 10 hPa. Le débit est contrôlé par des débitmètres massiques (BROOKS 5850S) et fixé à 2,3 l/h. En faisant circuler ce gaz au-dessus d'un ballon d'eau, thermorégulé par un cryo-générateur JULABO F32, le gaz auxiliaire va se charger en vapeur d'eau et la pression sera celle de la vapeur saturante à la température  $T$  du ballon. Le GA est introduit dans la partie basse du réacteur, comme le montre la figure H.2. Le GP et le GA se mélangent au-dessus de l'échantillon et sortent par le haut du réacteur.

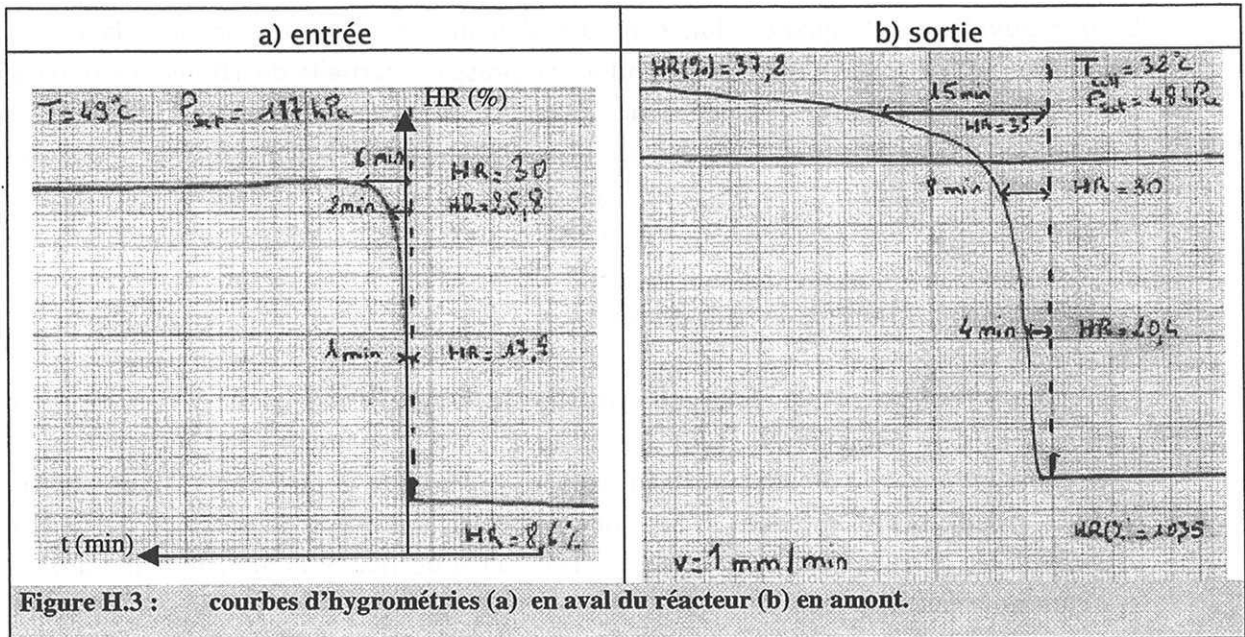
Pour les décrochements en pression partielle de vapeur d'eau, il a été installé deux ballons d'eau, en parallèle ( $B_1$  et  $B_2$ ). En changeant simultanément l'état des vannes 1 et 2, la pression partielle de vapeur d'eau dans le GA varie de la pression  $P$ , fixée par  $B_1$ , à  $P'$ , fixée par  $B_2$ . A tout moment, il est donc possible de modifier la pression partielle de vapeur d'eau dans le GA. Bien entendu, avant chaque manipulation, il faut purger le système pour évacuer l'air.

De plus, pour monter en pression partielle de vapeur d'eau, nous avons recouvert les tubulures de gaines chauffantes pour éviter les points froids et la condensation de la vapeur d'eau. Enfin, pour mesurer la pression d'eau, deux hygromètres (TRANSMICOR 241-242 CORECI) ont été installés, en amont ( $H_1$ ) et en aval ( $H_2$ ) du réacteur.

- ✎ Pour réaliser des décrochements en pression partielle, deux méthodes sont envisageables. La première a été décrite lors de la présentation du dispositif. La seconde consiste à modifier la température du bain thermorégulé. Les temps de décrochement sont, évidemment, très différents suivant la méthode adoptée.

Dans le premier cas, le temps de la perturbation n'excède pas 20 minutes. Les figures H.3.a et H.3.b présentent respectivement les courbes d'hygrométrie en entrée et en sortie de réacteur, pour un décrochement de 13 hPa à 45 hPa.

L'hygrométrie est rapportée à la pression de vapeur saturante à la température de la cellule de l'hygromètre (figures H.3a et H.3b). Connaissant cette température, il est donc possible de déterminer la pression partielle en entrée de réacteur. Quantitativement, pour une hygrométrie de 8,6 %, celle-ci est de 10 hPa, légèrement inférieure à la pression de vapeur saturante fixée par la température de consigne du cryo-générateur. En fait, la cinétique d'échange entre le GA et l'eau du bain n'est pas instantanée. La pression est par conséquent toujours inférieure à la valeur théorique fixée. Cependant, en terme de rapport de pression initial et final, celui-ci correspond à la variation souhaitée. Dans le cas présent, le rapport théorique, fixé à 3,5, est égal au rapport effectif (figures H.3.a et H.3.b).



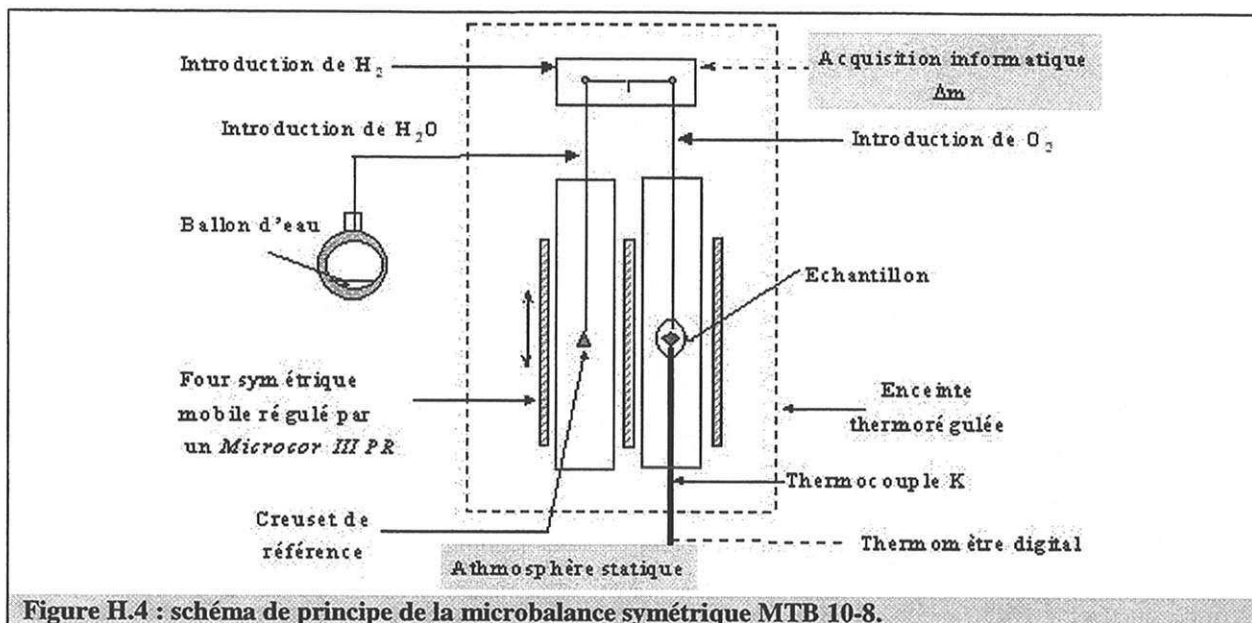
Concernant l'évolution au cours du temps de la pression au niveau de l'échantillon, il suffit, pour une pression donnée, de prendre le temps moyen entre l'entrée et la sortie. Typiquement, sur l'exemple précédent, il faut 5 minutes pour que la pression partielle autour de l'échantillon varie de 10 hPa à 30 hPa.

Enfin, en sortie, compte tenu de la dilution engendrée par le mélange des deux gaz, il est difficile d'exprimer, en terme de pression partielle, la variation de pression. Néanmoins, comme l'illustre la figure H.3, le rapport des pressions correspond à l'évolution souhaitée.

- Remarques :*
- ① Le mélange de gaz se fait a priori dans la partie haute du réacteur. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée pour des raisons techniques évidentes. C'est pourquoi il subsiste un doute quant à la pression réelle au niveau de l'échantillon.
  - ② Pour avoir la pression absolue souhaitée (13 hPa), il aurait fallu ajouter un ballon thermorégulé, en amont du ballon ( $B_1$ ), dont la température de consigne est légèrement supérieure à celle de  $B_1$ . Dans ces conditions, le gaz sursaturé en vapeur d'eau se met facilement en équilibre avec l'eau de  $B_1$ .
  - ③ Pour les décrochements en modifiant la température du cryo-générateur, le temps effectif de décrochement est variable suivant l'amplitude du décrochement. Typiquement, quand la pression est multipliée par 5, la durée de celui-ci est de l'ordre de 40 minutes.

### 1.3 Oxydation sous oxygène

L'appareil utilisé est une microbalance symétrique MTB 10-8 SETARAM, fonctionnant en statique. La figure H.4 présente le dispositif expérimental de l'étude sous oxygène.



Comme l'illustre la figure H.4, cette thermobalance permet d'étudier l'oxydation sous oxygène mais aussi la corrosion sous vapeur d'eau. Pour éviter la condensation dans les tubulures, la microbalance est contenue dans une enceinte thermostatée. Le ballon d'eau est thermorégulé par un cryo-générateur LAUDA RK8 CS. Le protocole opératoire s'articule autour de trois étapes principales, la mise sous vide, primaire (pompe Alcatel) puis secondaire avec une pompe LEYBOLD TURBOVAC 150CSV, l'introduction des gaz et la montée mécanique du four. Ce dernier est régulé par un MICROCOR III PR de CORECI. Enfin, deux jauges permettent de contrôler la pression, l'une LEYBOLD référencée sous le nom de MEMBRANOVAC MV 110 S2 et l'autre VARIAN WV100-2.



## **Annexe I**

### **Microstructure des couches d'oxyde : analyse par Microscopie Electronique à Balayage**

La majorité des clichés a été réalisée avec un microscope de type ZEISS DSM960A, au centre de Recherche de Cezus à Ugine. Cependant, certaines analyses ont été effectuées, à l'école des Mines de Saint Etienne, au moyen d'un microscope JSM 840/EDS. En particulier, une étude de la structure surfacique a permis de confirmer la présence de larges fissures perpendiculaires à la surface de l'échantillon dans les couches post-transitoires, contrairement à celles obtenues en pré-transition. D'autre part, étant donné l'impact de l'étain sur la transition, des analyses chimiques des zones au voisinage de ces larges fissures ont été entreprises mais aucune tendance, quant à la distribution de l'étain en surface, n'a pu être établie.

Avant d'étudier la morphologie des couches d'oxyde avec cette technique, les échantillons doivent être découpés, enrobés et polis. Nous allons brièvement décrire, dans un premier temps, les différentes étapes de la préparation des échantillons.

#### • **Découpe des échantillons :**

Les échantillons sont tout d'abord sectionnés avec une scie circulaire.

La scie utilisée est une micro-tronçonneuse BUEHLER ISOMET 4000. Le disque est en carbure de silicium, d'épaisseur 800 $\mu$ m. Sa vitesse de rotation est fixée à 4000 tr/min et celle de translation est réglée à 2mm/min.

#### • **Enrobage des échantillons :**

Lors de l'enrobage, l'échantillon est maintenu à la verticale au moyen d'un clips métallique. Il est ensuite enrobé par compression à chaud d'un mélange de poudre de polymères. Le protocole expérimental est le suivant :

- La cellule est préchauffée pendant 6 min. La température est ensuite maintenue constante (150°C) pendant la phase de compression de la poudre. Celle-ci dure 8min et la pression imposée est de 30kN. La cellule est alors refroidie.

La machine utilisée au cours de cette phase de compression à chaud est une enrobeuse STRUERS Predopress.

## ☛ Polissage des échantillons :

La polisseuse utilisée est une LAMPLAN M.M.8027A, entièrement automatisée. Le cycle abrasif se décompose en 6 étapes successives :

- ① Papier SiC 240 (150 tr/min, 5 min)
- ② Suspension diamantaire de 9 $\mu$ m sur un drap en composite polymère-fonte (150 tr/min, 5 min)
- ③ Suspension diamantaire de 6  $\mu$ m sur un drap en composite polymère-cuivre (150 tr/min, 5 min)
- ④ Suspension diamantaire de 3  $\mu$ m sur une toile tissée lubrifiée préalablement (300 tr/min, 5 min)
- ⑤ Suspension diamantaire de 0,25  $\mu$ m sur un drap en composite polymère-fonte (300 tr/min, 5 min)
- ⑥ Suspension colloïdale de SiO<sub>2</sub> (60 nm) sur un feutre (100 tr/min, 20 min).

Chaque étape précédente est suivie d'un nettoyage aux ultrasons de 3 minutes. Enfin, l'échantillon est séché avec de l'air comprimé.

Qualitativement, l'épaisseur abrasée de la tranche polie est de l'ordre du millimètre.

Nous allons maintenant présenter la Microscopie Electronique à Balayage, son principe et ses applications.

On distingue trois types de microscopie différents : microscopie optique, microscopie électronique à balayage et celle à transmission.

Le grandissement de la deuxième technique peut varier jusqu'à 60000. Celle-ci permet une observation de surface avec une bonne profondeur de champ.

L'idée de base du MEB est de faire correspondre point par point à l'aide d'un balayage de type télévision, le point d'impact d'un faisceau d'électrons finement focalisé sur un objet et le spot d'un tube cathodique d'observation. L'effet résulte de l'interaction du faisceau avec la surface analysée engendrant ainsi la modulation de la brillance sur l'écran de visualisation. De plus, l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière se traduit par l'émission de plusieurs types d'électrons ou de rayonnements électromagnétiques : électrons secondaires (choc inélastique), électrons retrodifusés (choc élastique), photons (X, visibles ...), électrons Auger ... (figure I.1).



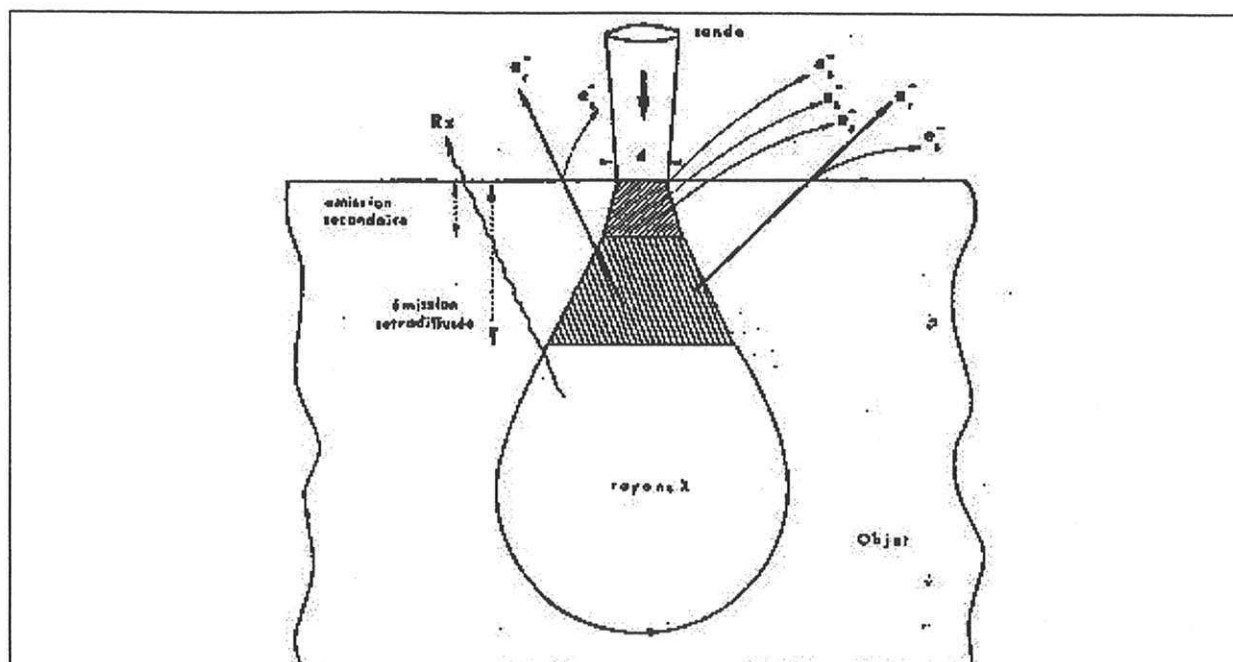


Figure I.1 : interaction électron-matière.  $e_r^-$  : électron rétrodiffusé ;  $e_s^-$  : électron secondaire ; Rx : rayons X.

Les électrons secondaires sont généralement utilisés pour l'étude topographique de la surface analysée. Les électrons rétrodiffusés permettent de connaître la répartition des atomes lourds et des atomes légers. En effet, ces derniers, contrairement aux premiers cités, sont très absorbants, leur présence se traduit donc par des zones sombres sur l'écran. Tous les clichés réalisés au cours de cette étude ont été obtenus avec ce mode d'émission.

Il importe de préparer les échantillons avant d'effectuer des micrographies. Leur taille doit être de l'ordre du centimètre et l'objet étudié doit conduire superficiellement l'électricité. Dans le cas contraire, l'échantillon doit être métallisé, en d'autres termes, recouvert d'une fine couche conductrice (Ag, Au, Pt, Ni...), par pulvérisation cathodique par exemple.

La Microscopie Electronique à Balayage a des applications les plus diverses, faciès de rupture ou d'usure d'éprouvettes, structure microscopique des matériaux, observation des roches ou céramiques, beaux arts, criminalité ...

L'échantillon émet des photons X, qui sont captés par un détecteur semi-conducteur qui recueille la totalité du spectre émis. A l'aide des différentes raies du spectre émis, il est possible de déterminer les éléments présents dans la partie observée de l'échantillon. Cette utilisation du MEB est appelée microanalyse X à sélection d'énergie.

Enfin, les électrons diffractés par le réseau cristallin peuvent également être analysés, c'est la technique EBSD.



## Annexe J

### Distribution de l'hydrogène dans les couches : Spectroscopie de Glow Discharge Optical Spectroscopy (GDOS)

La Spectroscopie à Décharge Luminescente est une technique fondée sur la spectroscopie d'émission optique. La source d'excitation est une lampe de Grimm fonctionnant sur le principe d'un tube cathodique. La pulvérisation cathodique (figure J.1) déclenche l'excitation dans le plasma des atomes de la matrice et in fine l'émission de photons. Le plasma lumineux induit, caractéristique de la matière érodée est ensuite analysé par un spectromètre.

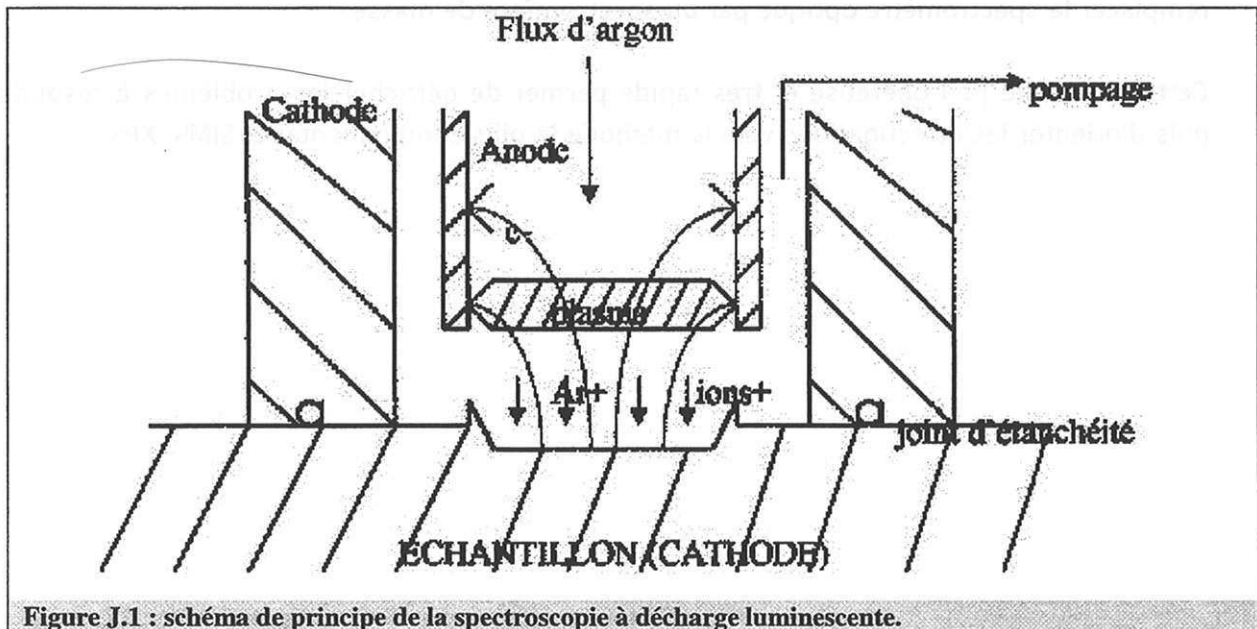


Figure J.1 : schéma de principe de la spectroscopie à décharge lumineuse.

- ☛ Cette technique est la seule, capable, à l'heure actuelle, de fournir en continu les profils de concentrations élémentaires depuis 50 nm jusqu'à 200  $\mu\text{m}$ . Les échantillons doivent cependant être conducteurs de l'électricité. Tous les éléments sont en principe analysables par cette méthode avec des sensibilités variables. Les limites de détection sont basses puisqu'elles peuvent atteindre des concentrations de quelques ppm en masse suivant les éléments (30 ppm pour le carbone). Soulignons qu'il s'agit d'une technique destructive, le diamètre du cratère de la zone érodée est compris entre 4 et 8 mm.
- ☛ Cette technique est utilisée pour l'analyse chimique qualitative de nombreux métaux et alliages, des matrices réfractaires, des dépôts durcissants (SiC, TiN, VC ...) et des alliages amorphes.

- Elle présente surtout l'énorme avantage de détecter l'hydrogène et permet d'acquérir le profil qualitatif de cet élément dans la matrice étudiée.
- Enfin, la quantification est possible, après étalonnage de l'appareil.

Concernant les inconvénients et les limites de cette technique, la résolution spatiale est faible en profondeur (de l'ordre de 10 %). Elle ne donne aucune information sur les liaisons chimiques et sur l'état d'oxydation des éléments chimiques dans la matrice. La résolution se dégrade avec le temps d'érosion. De plus, la quantification est difficile et nécessite de nombreux étalons pour aboutir à des résultats sans équivoque. Enfin, l'hydrogène n'est pas quantifiable en l'état par cette technique.

Depuis quelques années, une source radio fréquence est utilisée à la place de la lampe de Grimm. Celle-ci autorise l'analyse des échantillons non conducteurs. Ce système a été employé pour l'étude de nos échantillons post-transitoires. Il est également possible de remplacer le spectromètre optique par un spectromètre de masse.

Cette technique peu onéreuse et très rapide permet de défricher les problèmes à résoudre puis d'orienter les investigations vers la méthode la plus complémentaire, SIMS, XPS ...

## **Annexe K**

### **Concentration d'hydrogène dans le métal : analyse par catharométrie**

Ces analyses ont également été réalisées au centre de Recherche de CEZUS à Ugine.

Le procédé de quantification de l'hydrogène dans le métal comprend trois phases fonctionnelles :

- ① extraction à chaud par fusion,
- ② séparation des gaz,
- ③ analyse de l'hydrogène par catharométrie.

Avant de quantifier la teneur en hydrogène dans le métal, il importe d'éliminer la couche d'oxyde recouvrant la matrice. Pour ce faire, les échantillons sont sablés jusqu'à desquamation du film. Néanmoins, des analyses d'échantillons encore recouverts d'oxyde présentent une quantité d'hydrogène mesurée semblable à celle obtenue pour des échantillons sablés. Vraisemblablement, la quantité d'hydrogène dans l'oxyde constitue une très faible part de la quantité totale d'hydrogène absorbée par l'échantillon.

#### ➤ **Préparation des échantillons :**

Les échantillons se présentent sous forme de plaquettes parallélépipédiques. Pour cette étude, la prise d'essai de l'échantillon se situe entre 50 et 200 mg suivant la quantité d'hydrogène contenu dans celui-ci. La gamme de l'analyseur est comprise entre 0,4 µg et 1,4 mg, ce qui permet de mesurer des teneurs maximales de 4000 ppm pour des prises d'essai de 50 mg.

La prise d'essai est ensuite dégraissée dans un mélange alcool/acétone puis séchée avant d'être pesée.

Elle est ensuite introduite, dans un creuset en graphite, contenant de l'étain préalablement dégazé par fusion sous argon. La fonction de ce dernier est de permettre, lors de la fusion de la prise d'essai, d'homogénéiser l'échantillon et de baisser le point de fusion.

#### ➤ **Extraction des gaz à chaud par fusion :**

Le creuset est alors disposé dans un four à conduction, où circule le gaz vecteur, l'argon. Ce dernier se charge des gaz dégagés par l'échantillon lors de la fusion.

## ☛ Séparation ou élimination des composés autres que le dihydrogène :

Cette étape se divise en trois opérations unitaires :

- ① piégeage des particules en suspension (solide) ;
- ② oxydation du CO en gaz carbonique puis fixation de cet acide par l'ascarite (soude) ;
- ③ séparation de l'azote et de l'hydrogène avec un tamis moléculaire, dont la fonction est de ralentir les grosses molécules, en particulier l'azote.

## ☛ Dosage du dihydrogène par catharométrie :

La mesure de la quantité d'hydrogène se fait par thermo-conductibilité. Suivant la teneur en hydrogène, la résistivité électrique du gaz est différente. La cellule où circule le gaz à analyser, est intégré à un pont de Weston et l'intensité du courant mesuré dans ce pont est liée, via un étalonnage préalable de l'appareil, à la quantité d'hydrogène dans le métal.



**Annexe L**  
**Oxydation de ZrNbO sous oxygène :**  
**Détermination des constantes intervenant dans l'expression de la**  
**réactivité de croissance**

La dépendance en température de la vitesse ne suit pas la loi d'Arrhénius. Néanmoins, il est possible, via les rapports d'affinités, de vitesse et l'ajustement des variations de la réactivité de croissance en fonction de la pression partielle d'oxygène, de déterminer les expressions des différentes constantes cinétiques ou d'équilibre.

Posons :

$$m_1 = \sqrt{K_1(520^\circ\text{C})}$$

et :

$$N(T) = V_e \alpha^2 D K_2 \sqrt{K_1}$$

Les données expérimentales sont les suivantes :

①  $\sqrt{K_1(490^\circ\text{C})} = 1,06$

② rapport des vitesses obtenu par décrochement de 520 à 490°C à une pression partielle de 200 hPa :

$$\left( \frac{V(520)}{V(490)} \right)_{\text{moyen}} = 2,33$$

③ rapport d'affinité de deux isothermes à une pression partielle d'oxygène de 13 hPa :

$$\frac{V(520)}{V(490)} = 2,5 \pm 0,1$$

④ rapport des réactivités évalué par décrochement de 200 à 13hPa à 520°C :

$$\frac{\phi(200\text{hPa})}{\phi(13\text{hPa})} = 1,17$$

⑤ rapport d'affinité de deux isothermes-isobares :

$$\frac{V(520, 13\text{hPa})}{V(490, 200\text{hPa})} = 1,9 \pm 0,1$$

Avec le décrochement en pression à 520°C (④), la valeur du paramètre  $m_1$  a été encadrée :

$$m_1 = 1,15$$

Connaissant  $m_1$  et le rapport des vitesses à 520°C, on en déduit ensuite un encadrement du rapport  $N(520)/N(490)$  :

$$\frac{N(520)}{N(490)} = 2,5$$

Les points ③ et ⑤ précédents permettent de vérifier que les valeurs des grandeurs précédentes sont en accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

Concernant le point ⑤, en prenant  $N(520)/N(490) = 2,5$  et  $m_1 = 1,15$ , le rapport des vitesses  $\left( \frac{V(520, 13)}{V(490, 200)} \right)$  est de 1,99, ce qui est relativement voisin de la valeur expérimentale ( $1,9 \pm 0,1$ ).

Enfin, vérifions la compatibilité de ces paramètres avec le rapport d'affinité obtenu en isobare à 13 hPa. Le rapport des vitesses à 520 et à 490 est compris entre 2,34. Cet intervalle de valeur est voisin du rapport d'échelle expérimental de l'ordre de 2,5.

Précisons que nous avons considéré que la quantité de niobium en solution solide se retrouvait intégralement dans la couche d'oxyde.

En terme de fraction de site par rapport au zirconium, celle-ci est égale à  $5,2 \cdot 10^{-3}$ .

Finalement, l'expression générale de la vitesse en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène est de la forme suivante :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e \alpha^2}{X - X_d} \frac{1,23 \cdot 10^9 e^{\frac{127000}{RT}} \sqrt{83,5 e^{\frac{27000}{RT}} \sqrt{P_{O_2}}}}{1 + \sqrt{83,5 e^{\frac{27000}{RT}} \sqrt{P_{O_2}}}}$$





**Nom :** Marc TUPIN

**Titre :** 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.

**Spécialité :** Génie des procédés

**Mots clés :** Zircaloy-4  
ZrNbO  
Thermogravimétrie  
DSC  
MEB  
Défauts ponctuels  
Mécanismes réactionnels  
Modélisation géométrique

**Résumé :**

La corrosion des gaines dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée représente le facteur limitant la durée de vie des crayons dans cet environnement. L'alliage communément utilisé pour ces tubes de gainage est le zircaloy-4. Ce dernier sera remplacé à moyen terme par un alliage, dont l'élément principal d'addition est le niobium, noté ZrNbO. Dans ce cadre, les objectifs de ce travail sont de confirmer ou d'infirmer les hypothèses proposées dans la littérature et de proposer, le cas échéant, de nouvelles interprétations sur les régimes cinétiquement limitants.

Au cours de ce travail, quatre systèmes réactionnels ont été étudiés : l'oxydation de ces deux alliages sous oxygène et sous vapeur d'eau.

L'oxydation a été suivie par thermogravimétrie, dans un domaine de température compris entre 490 et 550°C et pour des pressions partielles inférieures à la pression atmosphérique, que ce soit sous oxygène ou sous vapeur d'eau. En parallèle, une caractérisation morphologique des couches a été réalisée par MEB. Enfin, d'autres techniques ont été mises en œuvre pour décrire la composition chimique de la couche ou du métal (SDL, XPS, ...).

L'analyse de nos résultats sur Zircaloy-4 nous conduit à valider l'interprétation classique du régime pré-transitoire par une étape limitante de diffusion des lacunes d'oxygène dans la couche d'oxyde. En revanche, les résultats obtenus avec ZrNbO en pré-transition ont été interprétés, quelle que soit l'atmosphère, par un cas pur de diffusion d'ions adsorbés dans la couche poreuse. Enfin, le régime cinétique post-transitoire est toujours différent de celui observé en pré-transition.