



**HAL**  
open science

# Modélisation numérique de la diffusion-corrosion des alliages de zirconium

Guillaume Zumpicchiat

► **To cite this version:**

Guillaume Zumpicchiat. Modélisation numérique de la diffusion-corrosion des alliages de zirconium. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS238 . tel-01270501

**HAL Id: tel-01270501**

**<https://theses.hal.science/tel-01270501>**

Submitted on 8 Feb 2016

**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.

NNT : 2015SACLS238

THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY,  
préparée à l'Université Paris Sud

ÉCOLE DOCTORALE N°571

Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

**M. Guillaume Zumpicchiat**

Modélisation numérique de la diffusion-corrosion des  
alliages de zirconium

Thèse soutenue publiquement à Gif-sur-Yvette, le 16 décembre 2015

**Composition du Jury :**

M. Georges Cailletaud	Professeur à l'Ecole des Mines	Président
M. Benoit Panicaud,	Professeur à l'Université de Troyes	Rapporteur
M. Jérôme Favergeon	Professeur à l'Université de Compiègne	Rapporteur
M. Antoine Ambard	Ingénieur de recherche EDF Les Renardières	Examineur
Mme Clotilde Berdin	Professeur à l'Université Paris-Sud	Directrice de thèse
M. Marc Tupin	Ingénieur de recherche CEA Saclay	Encadrant
M. Serge Pascal	Ingénieur de recherche CEA Saclay	Encadrant



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de deux laboratoires du CEA de Saclay : le Laboratoire de Microscopie et d'Etude de l'Endommagement (SEMI/LM2E) et le Laboratoire de Mécanique Systèmes et Simulation (SEMT/LM2S). Je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui m'ont encadré lors de ces trois années de thèse, j'ai nommé Marc Tupin du LM2E, Serge Pascal du LM2S et Clotilde Berdin-Méric de l'ICMMO/SP2M. Ils ont su alimenter ma motivation avec leur suivi sérieux, leurs bons conseils et leurs connaissances dans leurs domaines respectifs. Mon doctorat restera une expérience agréable en grande partie grâce à cette équipe de choc. Je leur souhaite de pouvoir continuer leur collaboration sur la modélisation de la corrosion.

Je tiens bien évidemment à remercier les membres du jury de thèse, messieurs Georges Cailletaud, Jérôme Favergeon, Benoît Panicaud et Antoine Ambard, qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mon travail.

Durant ma thèse, j'ai eu le plaisir de bénéficier de l'aide de deux autres ingénieurs-chercheurs du CEA. Le premier, Michael Jublot (LM2E) m'a formé à la préparation de lame mince au MEB/FIB et a réalisé les cartographies d'orientations cristallines au MET/ASTAR. Il m'a permis d'appréhender efficacement le domaine de la microscopie et de m'en donner le goût, chose pour laquelle je lui adresse mes remerciements distingués. Le deuxième s'appelle Clément Berthinier et m'a sérieusement épaulé pour la construction de microstructures numériques avec joints de grains dans Cast3M. Son esprit bouillonnant d'idées et son amour pour la physique seront, j'en suis sûr, un atout pour le LM2S.

J'ai également eu l'opportunité de co-encadrer Minyi Wu lors de son stage de fin d'étude d'ingénieur qu'elle a effectué au LM2E. Sa rigueur et son intérêt pour la modélisation ont permis de réaliser les premiers calculs de diffusion dans des polycristaux de zircone dans Cast3M. Je lui souhaite de réussir dans la suite de son parcours et la remercie sincèrement.

Merci aussi aux doctorants du SEMI que j'ai côtoyé durant ces 3 ans : Vincent Mcdo, Tristan Jezequel, Isabelle Turque (au SRMA), Romain Verlet A.K.A le Ch'ti et Justinzinho Pageot. Que la force soit avec vous ! Mes remerciements aux membres du Bureau 13 du LM2S, Beuze, Docteur Minne et le perroquet sans patte, ainsi qu'à Antoine Llau pour ses efforts dans l'approbation des blagues.

Mes derniers remerciements et non des moindres sont pour ma femme, Matilde, qui m'équilibre au quotidien et qui s'est montrée plus que compréhensive lors de ces trois ans de thèse, et plus particulièrement pendant la rédaction de ce manuscrit qui ne m'a pas laissé beaucoup de temps pour les préparatifs de notre fête de mariage.

# Table des matières

# Introduction

## Contexte industriel

En France, l'énergie nucléaire est la principale source de production d'électricité. Les centrales électronucléaires françaises comprennent généralement 2 à 4 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Aujourd'hui, 58 REP sont exploités par EDF, chacun délivrant sur le réseau électrique une puissance comprise entre 900 et 1450 MWe (environ 63,1 GWe au total). La Figure 1 présente l'implantation géographique des 19 centrales nucléaires françaises.

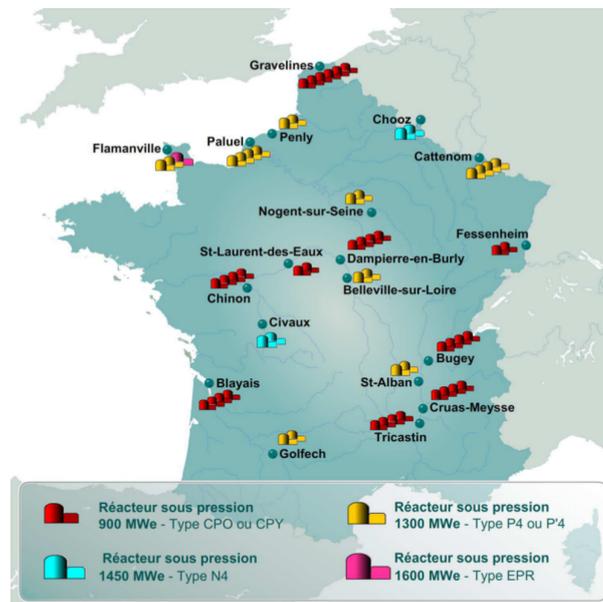


FIGURE 1 – Sites géographiques des 19 centrales électronucléaires françaises ([www.asn.fr](http://www.asn.fr)).

Dans un REP (Figure 2), le combustible nucléaire est de l'oxyde d'uranium ( $UO_2$ ) conditionné sous forme de pastilles d'un diamètre et d'une hauteur de l'ordre du centimètre. Afin d'éviter le contact avec le fluide caloporteur et maintenir un confinement contrôlé de la matière fissile, les pastilles d' $UO_2$  sont empilées dans des gaines en alliages de zirconium d'environ 4 mètres de long. Le choix du zirconium pour matériau de gainage a été principalement motivé

dans les années 50 par sa très faible section efficace de capture des neutrons ainsi que par des propriétés mécaniques satisfaisantes sous irradiation.

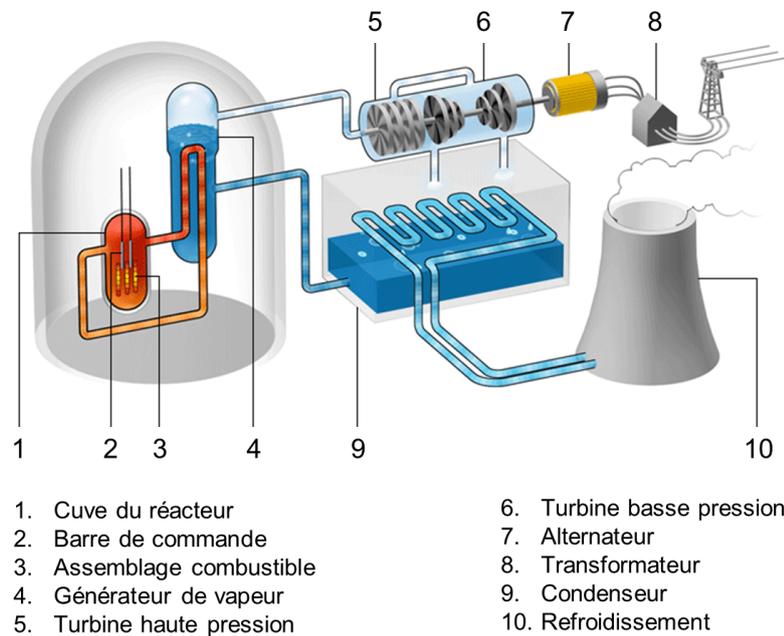


FIGURE 2 – Schéma d'un Réacteur à Eau Pressurisée ([www.ensi.ch](http://www.ensi.ch)).

L'ensemble pastilles-gaine constitue un crayon combustible. Ces crayons sont regroupés en faisceau de 264 tubes et sont liés par une structure rigide constituée de tubes-guides et de grilles (voir Figure 3). En France, le cœur d'un REP est constitué d'environ 200 assemblages combustibles (soit environ 52000 crayons combustibles). Ces dizaines de milliers de crayons sont plongés dans l'eau du circuit primaire du réacteur où ils sont bombardés par un flux de neutrons qui génère la réaction nucléaire des atomes d'uranium 235 fissile contenus dans les pastilles. Cette réaction s'accompagne d'un important dégagement de chaleur. Le milieu primaire joue, d'une part, le rôle de caloporteur en transportant la chaleur jusqu'au générateur de vapeur et, d'autre part, le rôle de modérateur en ralentissant les neutrons. La vapeur produite dans l'échangeur est utilisée pour alimenter une turbine qui entraîne des groupes de turbo-alternateurs pour produire, *in fine*, de l'énergie électrique.

Le fluide caloporteur du circuit primaire est constitué d'eau maintenue à l'état liquide par une surpression de 150 bars à une température de fonctionnement d'environ 320 °C. Plusieurs espèces chimiques sont ajoutées à l'eau du circuit primaire pendant le fonctionnement du réacteur :

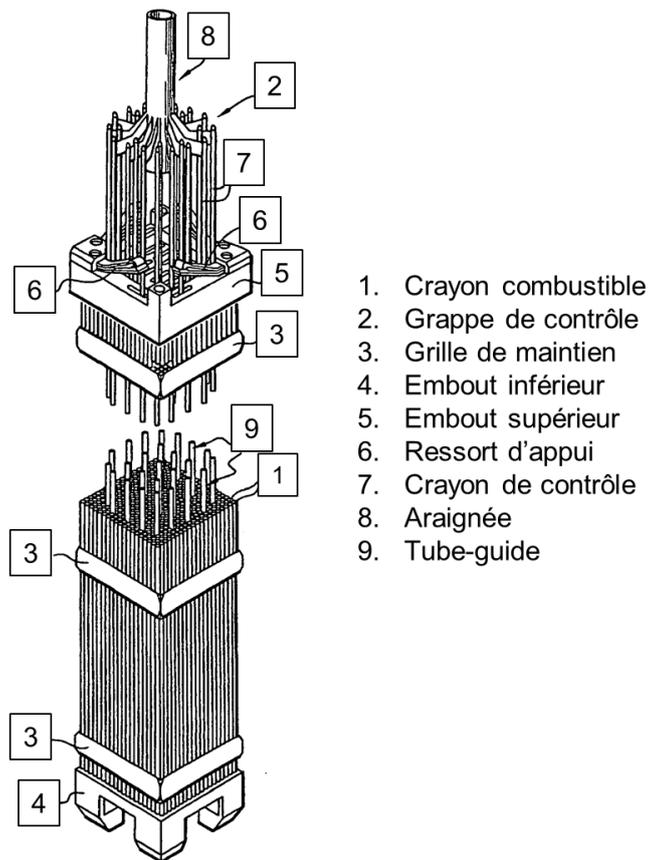


FIGURE 3 – Vue schématique en perspective d'un assemblage combustible (Callens et Segura, 2009) avec arrachement.

- du bore sous forme d'acide borique ( $H_2BO_3$ ) utilisé comme absorbant neutronique, pour contrôler la réaction nucléaire ;
- de l'hydroxyde de lithium ( $LiOH$ ), en tant que base pour compenser l'acidité de  $H_2BO_3$  et maintenir le pH autour de 7 ;
- de l'hydrogène gazeux ( $H_2$ ) pour réduire la production des espèces radiolytiques les plus corrosives.

Ces conditions de fonctionnement normal en réacteur induisent une corrosion des gaines de combustible. Ce phénomène se traduit par l'oxydation du zirconium et la précipitation de phases fragiles d'hydrures à l'interface oxyde/métal. La corrosion du gainage de combustible va dégrader ses propriétés mécaniques et ses propriétés d'échange thermique entre le fluide caloporteur et le combustible nucléaire. Du fait de l'agressivité du milieu dans lequel sont plongées les gaines de combustibles, leur séjour en réacteur est limité à 3 ou 4 cycles d'exploitation

(3 à 6 ans) en France. Une fois usagés, les assemblages doivent être remplacés et une partie de la matière irradiée s'ajoute à la quantité de déchets radioactifs pris en charge par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA). D'après le rapport d'inventaire national (2012), l'ANDRA recensait 1 320 000 tonnes de déchets radioactifs toute catégorie confondue.

Dans le but d'augmenter la durée de vie des gaines en réacteur, de nombreuses études, tant en France qu'à l'étranger, ont été réalisées depuis les années 60. Aujourd'hui, la recherche dans le domaine du nucléaire dispose d'une importante quantité de données sur la corrosion des alliages de zirconium mais certains phénomènes restent encore mal compris compte tenu de la complexité du système réactionnel (température élevée, haute pression, irradiation, etc.).

## Objectifs

La corrosion des gaines de crayons combustibles étant un des facteurs limitant leur durée de vie en service, il est important de comprendre et de prévoir ce phénomène. Pour simplifier le problème étudié, l'influence de l'irradiation sur la corrosion n'est pas prise en compte.

Le Zircaloy-4 est l'alliage à base de zirconium historiquement utilisé pour le gainage combustible en France. Le modèle analytique de Wagner (1933), dont les hypothèses sont adaptées au phénomène qui nous intéresse, prédit une évolution de l'épaisseur d'oxyde proportionnelle à la racine carré du temps (régime parabolique). Toutefois, la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 en condition REP est sous-parabolique (Kass, 1969). Plusieurs phénomènes sont susceptibles d'expliquer cette différence entre le modèle théorique et les données expérimentales (Ploc, 1976; Eloff *et al.*, 1993), notamment la présence de fortes contraintes de compression au sein de la couche d'oxyde (Evans *et al.*, 1978). Le premier objectif de ce travail est donc, au travers de la simulation, d'apporter des éléments de réponse à cet écart à la loi parabolique, en analysant l'effet des contraintes sur la diffusion de l'oxygène à travers la couche.

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la microstructure et de la microtexture de la couche d'oxyde sur la diffusion de l'oxygène. En effet, la morphologie des grains (taille et allongement), ainsi que les propriétés des joints de grains, influent sur le flux de diffusion et, de ce fait, sur la cinétique d'oxydation. La microtexture de la couche d'oxyde et les désorientations cristallines intergranulaires jouent également un rôle sur les propriétés de transport

des espèces diffusantes, notamment en provoquant des micro-contraintes. Cette étude a pour objectif de dissocier les effets de microstructure et de microtexture sur la diffusion.

## Démarche

Nous avons répondu au premier objectif par une approche macroscopique en modélisant la formation d'une couche de zircone homogène sur le substrat métallique. Au regard de la dimension multi-physique du phénomène à modéliser (diffusion chimique, mécanique, changement de phase), le code de calcul Cast3M<sup>1</sup> est un outil adapté. Développé au CEA par le Service d'Étude de Mécanique et de Thermique (SEMT), il utilise la méthode des éléments finis (MEF) pour résoudre les équations de la physique. Deux modélisations ont été développées et évaluées pour simuler la cinétique d'oxydation du Zy-4. Le couplage entre la diffusion et la mécanique est ensuite réalisé pour comprendre l'influence des contraintes de croissance sur la cinétique d'oxydation du Zy-4.

Pour répondre au second objectif, des échantillons numériques de couches polycristallines de  $ZrO_2$  sont construits à l'aide de Cast3M, dans le but de simuler la diffusion de l'oxygène en volume et aux joints de grains. Ces échantillons numériques (ou agrégats de grains) sont d'abord utilisés pour étudier l'influence de différents paramètres microstructuraux sur la diffusion. Ensuite, l'influence de la microtexture sur la diffusion est prise en compte de deux manières distinctes : la première via les micro-contraintes dues aux différentes orientations cristallines des grains dans l'agrégat, la seconde via les désorientations entre grains, donnant lieu à des espaces intergranulaires (épaisseurs de joint de grains) plus ou moins importants. Cette dernière étude s'inscrit dans la continuité des travaux de [Bisor \(2010\)](#) qui a étudié l'effet de l'hydruration sur l'oxydation du Zy-4. En effet, ses travaux ont montré que l'hydrure de zirconium s'oxyde plus rapidement que le Zircaloy-4, en raison d'un flux de diffusion de l'oxygène nettement plus élevé à travers les joints de grains de zircone. N'ayant pas identifié de différence notable entre les microstructures, les auteurs font l'hypothèse que les désorientations sont plus importantes entre les grains d'oxyde formés sur l'hydrure de zirconium, ce qui se traduit par un espace intergranulaire plus grand pour la diffusion aux joints de grains.

Les échantillons numériques ont donc été construits sur la base de caractérisations microstructurales et microtexturales de couches de zircone formées sur Zy-4 et sur hydrure de

---

1. [www-cast3m.cea.fr](http://www-cast3m.cea.fr)

zirconium réalisée à l'aide d'un Microscope Électronique en Transmission (MET) équipé du système ASTAR. Cet outil permet, comme l'EBSD, de réaliser des cartographies d'orientations cristallines mais avec une résolution latérale plus fine (environ 30 nm). L'utilisation d'ASTAR est justifiée par la très petite taille des grains colonnaires de zircone monoclinique à observer.

Ce manuscrit est organisé en 3 chapitres. Le chapitre 1 est dédié à l'étude des données bibliographiques existantes sur la corrosion des alliages de zirconium. Un état de l'art de la modélisation numérique de ce phénomène est également proposé dans cette partie. Le chapitre 2 concerne l'approche macroscopique adoptée pour répondre au premier objectif de la thèse. Les développements numériques de modèles de diffusion-corrosion sont détaillés avant de présenter l'étude de l'influence des contraintes de croissance sur la cinétique d'oxydation. Le chapitre 3 a pour sujet l'approche microscopique utilisée pour la seconde problématique. La caractérisation des différentes lames minces de  $ZrO_2$  est d'abord exposée. Puis, la méthode de construction d'agrégats polycristallins utilisée sous Cast3M est décrite. Enfin, l'influence de la microstructure et de la microtexture sur la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde est présentée.

# Chapitre 1

## Données bibliographiques

Ce chapitre présente les données existantes sur la corrosion des alliages de zirconium. Il commence par la présentation des matériaux (Zr et  $ZrO_2$ ) puis, après avoir décrit la cinétique que suit la croissance de l'oxyde, on recense les différentes hypothèses susceptibles d'expliquer l'écart entre les résultats cinétiques expérimentaux et ceux prédits par la théorie. Quelques éléments sont donnés sur l'effet de l'hydruration sur la résistance à l'oxydation sur Zr. Le chapitre se poursuit par la description de la morphologie complexe du système Zr/ $ZrO_2$ . Enfin, un état de l'art de la modélisation de la diffusion-corrosion des alliages de zirconium est proposé.

### 1.1 Présentation du zirconium et de ses alliages

#### 1.1.1 Histoire du zirconium

Le zirconium (Zr) est un métal qui a été découvert en 1789 par le chimiste allemand M.H. Klaproth. Le nom de cet élément chimique est lié à la couleur or (*zarkoen* en arabe et *zargûn* en perse) de la pierre précieuse, le zircon ( $ZrSiO_4$ ), dans lequel il a été trouvé pour la première fois. En 1947, lors de la réalisation du réacteur de propulsion du premier sous-marin nucléaire, le zirconium est retenu comme matériau de gainage du combustible nucléaire. La raison principale de ce choix est sa faible section efficace de capture neutronique. Il représente aussi un bon compromis entre plusieurs propriétés requises au matériau de gainage, notamment une bonne résistance mécanique et à la corrosion à haute température ainsi qu'une bonne conductivité thermique. Toutefois, c'est seulement à partir de 1970 que le *Zircaloy*, l'alliage à base de Zr pour le nucléaire, remplace l'acier inoxydable du gainage des réacteurs civils.

### 1.1.2 Propriétés physiques du Zr

Le zirconium peut exister sous deux formes allotropiques. La phase  $\alpha$ , stable pour des températures inférieures à 863 °C, possède un système cristallin hexagonal compact (HC). A 20 °C, les paramètres de la maille HC du Zr sont  $a = 0,323$  nm et  $c = 0,514$  nm (Schemel, 1977).

Pour des températures supérieures à 863 °C, c'est la phase  $\beta$  qui est stable. Cette phase a un système cristallin cubique centré de paramètre  $a = 0,360$  nm (Schemel, 1977). Le Tableau 1.1 résume les principales propriétés physiques du zirconium à température ambiante (structure cristalline HC).

Propriétés physiques	Zirconium	Unités
Numéro atomique	40	-
Abondance	280	g/t d'écorce terrestre
Masse volumique à 20 °C	6,5	g/cm <sup>3</sup>
Section de capture des neutrons	0,18	barns
Module d'élasticité en traction à 20 °C	98	GPa
Coefficient de Poisson	0,35	-
Limite d'élasticité à 20 °C	100	MPa
Charge à rupture à 20 °C	250	MPa
Conductivité thermique à 300 °C	17	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (NEA, 2010)
Capacité thermique à 25 °C	276	J.kg <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup>

TABLE 1.1 – Principales propriétés du zirconium (Tricot, 1994)

### 1.1.3 L'alliage Zircaloy-4

Au milieu des années 50, le Zircaloy-4 à haut taux d'étain est mis au point mais cet alliage présente une faible tenue à la corrosion. Vers 1980, sous la pression des industriels, une variante à bas taux d'étain est proposée par les fabricants et améliore la résistance en corrosion. Le Tableau 1.2 détaille la composition chimique du Zircaloy-4. Le rôle des différents éléments d'alliage présents dans le Zircaloy-4 est le suivant :

- l'étain, placé en substitution du Zr, améliore les propriétés mécaniques,
- le fer et le chrome précipitent avec le zirconium pour former des phases de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$  qui augmentent la résistance à la corrosion,
- l'oxygène, placé en insertion dans la maille de Zr, améliore aussi les propriétés mécaniques de l'alliage.

	%Sn	%Fe	%Cr	%O
Zircaloy-4 haut étain	1,50	0,20	0,10	0,09 - 0,16
Zircaloy-4 bas étain	1,30	0,20	0,10	0,11 - 0,16

TABLE 1.2 – Composition chimique en % massique du Zircaloy-4 (Mardon, 2008).

### 1.1.4 Comportement du Zircaloy-4 en milieu REP

En conditions normales d'utilisation, le gainage en Zircaloy-4 réagit avec l'eau du réfrigérant primaire pour former une couche d'oxyde, appelée *zircone*, associée à une prise d'hydrogène à l'interface métal/oxyde (Figure 1.1) :



L'hydrogène de l'eau diffuse dans la couche d'oxyde, s'accumule dans la matrice puis précipite sous forme d'hydrures fragilisant localement la gaine (Figure 1.2). La formation de la couche d'oxyde et de ces hydrures dégrade la tenue mécanique du gainage et peut mener à sa rupture en cas d'accident d'injection de réactivité.

Le Zircaloy-4 présente un comportement satisfaisant à la corrosion en réacteur pour des durées comprises entre 3 et 4 ans (voir la Section 1.3 sur la cinétique d'oxydation, notamment la Figure 1.6). Au-delà, la cinétique d'oxydation s'accélère fortement et l'épaisseur d'oxyde peut, dans des cas isolés, atteindre la limite de 100  $\mu\text{m}$  autorisée par l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN). Pour cette raison, les gaines en Zircaloy-4 sont progressivement remplacées par des gaines dans un autre alliage de Zr, le M5<sup>TM</sup> d'AREVA, sans étain et contenant 1% massique de niobium, présentant une meilleure tenue à la corrosion généralisée.

## 1.2 L'oxyde de zirconium : la zircone

### 1.2.1 Le système zirconium-oxygène

Pour étudier le système Zircaloy-oxygène, on utilise le diagramme binaire zirconium-oxygène. En effet, la structure cristallographique du zirconium dans l'alliage reste quasiment la même que celle du Zr pur, et ce quelle que soit la température (Mallet et Wilson, 1959). Le diagramme

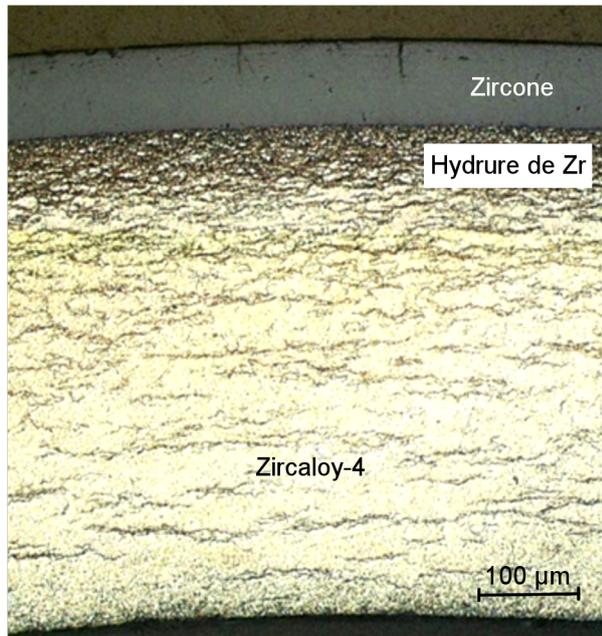


FIGURE 1.1 – Cliché d'une coupe transverse d'une gaine en Zircaloy-4 exposée 6 cycles en réacteur (Bossis *et al.*, 2005). On y distingue la couche d'oxyde en face externe ainsi que le rim d'hydrures à l'interface oxyde/métal.

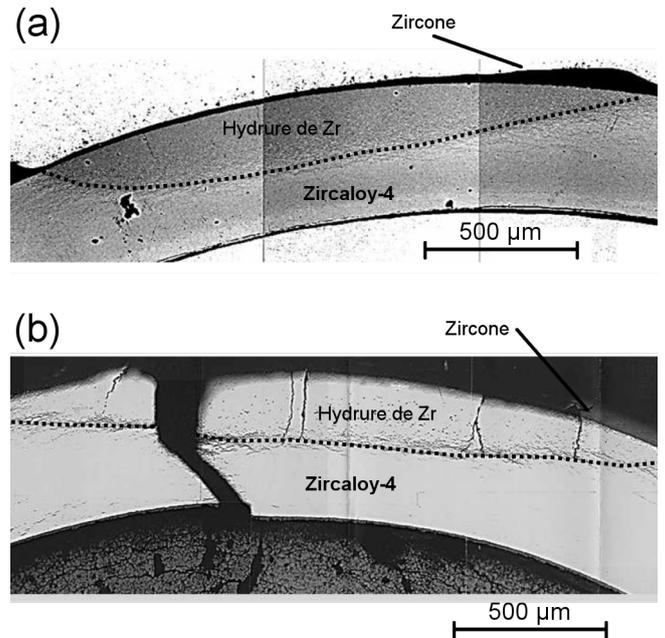


FIGURE 1.2 – Exemples de desquamation de la couche d'oxyde avec accumulation d'hydrogène (blister d'hydrure) fragilisant localement le gainage. (a) d'après (Bossis *et al.*, 2005) et (b) d'après (Papin *et al.*, 2003).

binaire zirconium-oxygène (Figure 1.3) montre que la phase  $\alpha$ -Zr peut dissoudre jusqu'à 29% atomique d'oxygène entre 200 et 1200 °C. Cette dissolution a lieu aux joints de grains du métal ou en position interstitielle dans les sites octaédriques de la phase  $\alpha$  hexagonale (voir Figure 1.4).

Au-delà de la limite de solubilité en oxygène, l'oxydation du zirconium, en présence d'eau, est régie par l'équation chimique 1.1. A température ambiante, le zirconium est naturellement recouvert d'une fine couche d'oxyde de quelques nanomètres (2-5 nm), formée avec l'oxygène de l'air. En effet, la zircone est stable à température et pression normales. Le métal est donc protégé du milieu oxydant par l'oxyde natif.

### 1.2.2 Propriétés physiques de la zircone

A pression atmosphérique, la zircone  $ZrO_2$  peut exister sous différentes formes allotropiques en fonction de la température :

- jusqu'à 1205 °C, la phase monoclinique  $\alpha$ - $ZrO_2$  est stable. D'après McCullough et Trueblood (1959), les paramètres de maille de cette phase sont  $a = 0,516$  nm,  $b = 0,523$  nm,  $c = 0,534$  nm et  $\beta = 98,15^\circ$  (Figure 1.5).

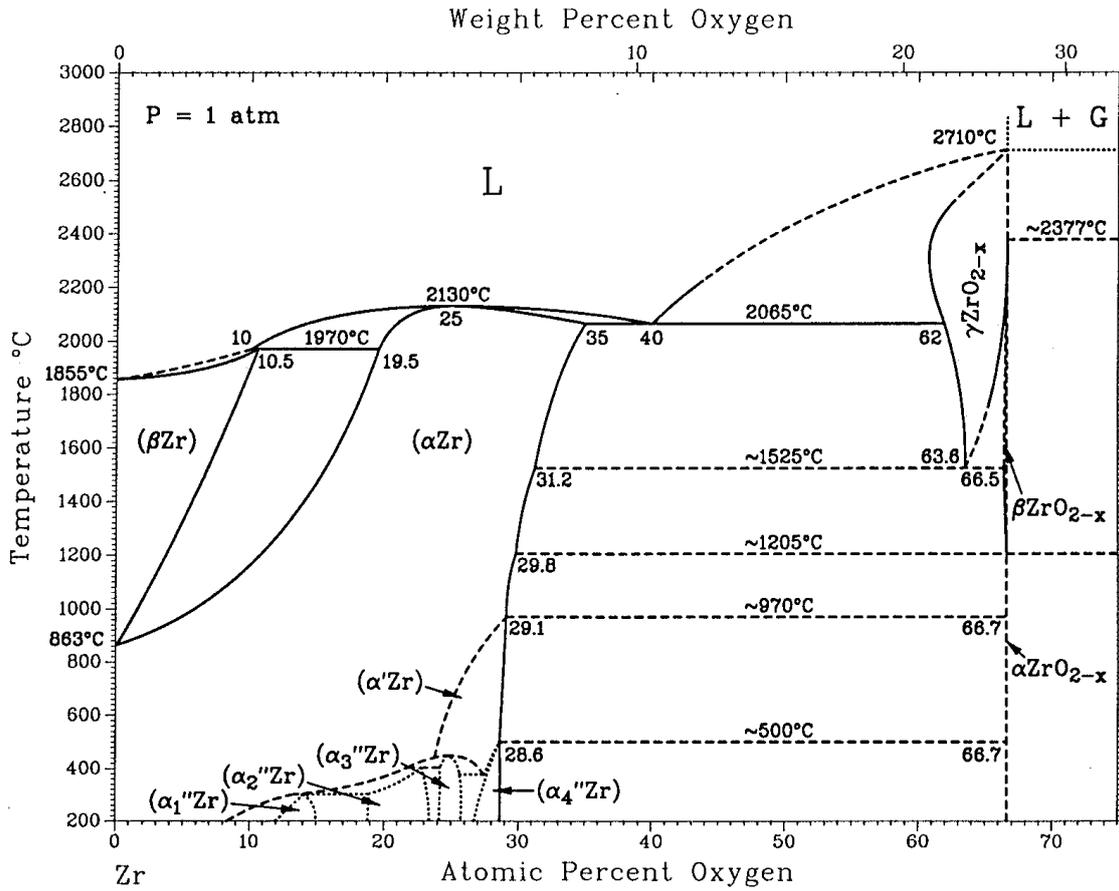


FIGURE 1.3 – Diagramme binaire du système Zr-O (Massalski, 1990).

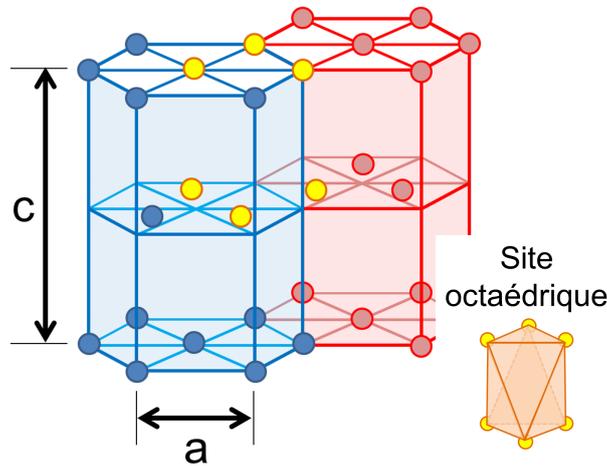
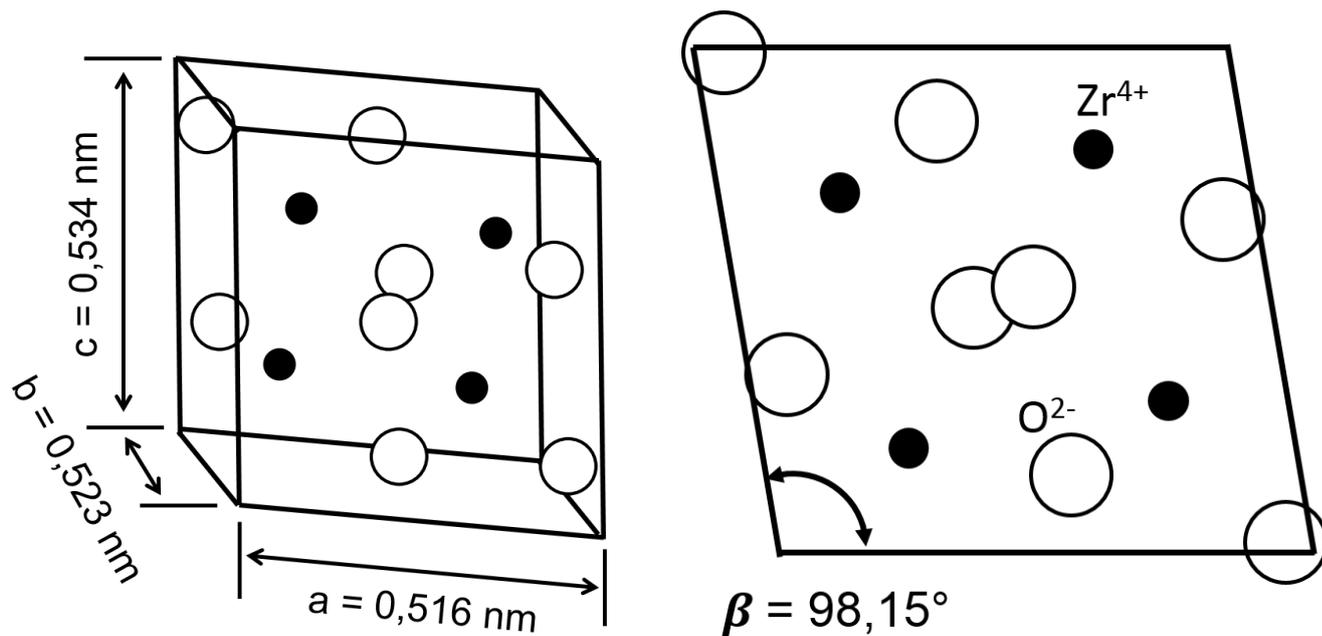


FIGURE 1.4 – Assemblage de deux structures hexagonales compactes (HC) et exemple d'un site interstitielle octaédrique (nœuds jaunes).

- A partir de 1205 °C, la zircone cristallise dans le système quadratique  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> de paramètres de maille  $a = 0,359$  nm et  $c = 0,518$  nm (Bondars et al., 1995).
- Au delà de 1525 °C, la phase stable est la phase cubique  $\gamma$ -ZrO<sub>2</sub> de paramètre  $a = 0,513$  nm d'après Ploc (1981).



(a) Vue d'ensemble. Les cations  $Zr^{4+}$  sont en noir et les anions  $O^{2-}$  sont en blanc.

(b) Projection sur le plan (a,c).

FIGURE 1.5 – Système monoclinique de la phase  $\alpha$ - $ZrO_2$ .

Le Tableau 1.3 donne un ordre de grandeur des principales propriétés de la zircone.

Propriétés physiques	Zircone	Unités
Masse volumique à 20 °C	5,8 (phase $\alpha$ ) et 6,1 (phase $\beta$ )	$g/cm^3$
Module d'élasticité en traction à 20 °C	150 - 200	GPa
Coefficient de Poisson	0,324-0,337	(Shackelford, 2001)
Conductivité thermique à 300 °C	2	$W.m^{-1}.K^{-1}$ (NEA, 2010)

TABLE 1.3 – Principales propriétés de la zircone.

L'oxyde formé en conditions REP sur l'alliage Zircaloy-4 est majoritairement composé de zircone monoclinique, mais plusieurs études montrent la présence de phase quadratique proche de l'interface métal/oxyde. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de la stabilisation de la phase quadratique (Platt *et al.*, 2014) :

- les contraintes de compression dues à la croissance de l'oxyde sur le métal,
- la faible taille de grains d'oxyde,
- le dopage chimique par les éléments d'addition.

### 1.3 Cinétique d'oxydation du Zircaloy-4

En réacteur, l'oxydation du Zr est favorisée par les conditions de température et de pression du circuit primaire, qui sont de l'ordre de 320 °C et 150 bars. La Figure 1.6 montre la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 en milieu REP. L'épaisseur d'oxyde est tracée en fonction du taux de combustion moyen<sup>1</sup>. On remarque l'emballement de la cinétique d'oxydation des gaines en Zircaloy-4 aux alentours de 40 GWj/t (entre 3 et 4 ans passés en réacteur). Ce comportement est problématique au regard des objectifs des exploitants de centrales nucléaires d'augmenter le taux de combustion moyen au-delà de 60 GWj/t.

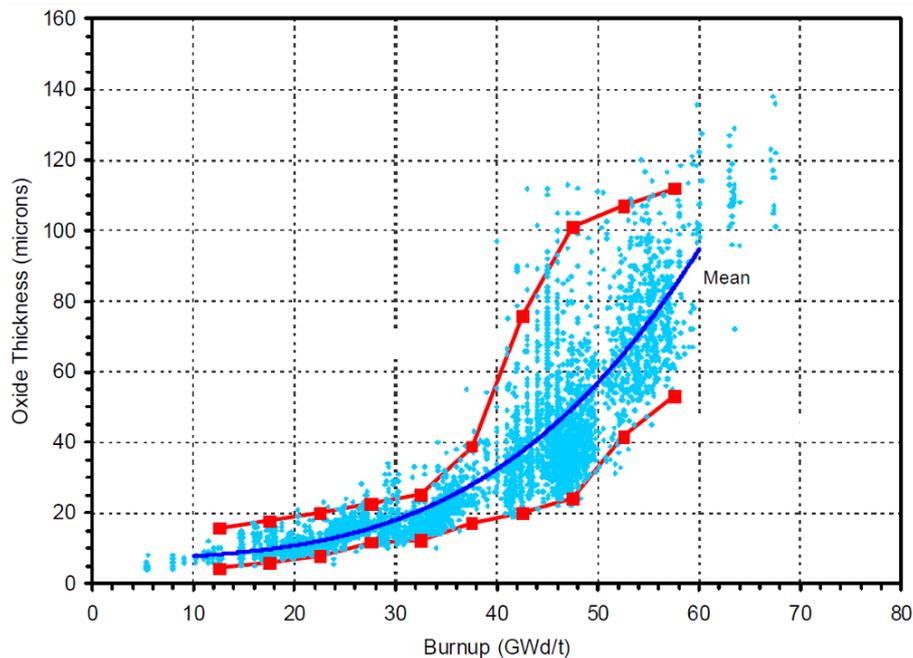


FIGURE 1.6 – Cinétique d'oxydation de gaines de combustible en Zircaloy-4 bas étain ayant séjourné en REP. Plus de 4400 mesures sur crayons combustibles provenant de réacteurs du monde entier sont recensées (Machiels, 2007).

#### 1.3.1 Allure de la courbe cinétique en autoclave

L'oxydation du Zircaloy-4 est généralement étudiée hors irradiation. La réalisation des oxydations est effectuée en autoclave, dans des conditions représentatives de celles des REP (température, pression, chimie de l'eau). Par un suivi de prise de masse des échantillons et en supposant que sa surface exposée reste constante durant l'oxydation, il est possible de déterminer l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps (en sachant qu' $1 \mu\text{m}$  de  $\text{ZrO}_2 = 15 \text{ mg/dm}^2$ ). De cette façon, on constate que la croissance de la zircone se divise en 2 étapes,

1. Taux de combustion nucléaire (ou *Burnup*) : énergie thermique produite par fission nucléaire dans une tonne de combustible.

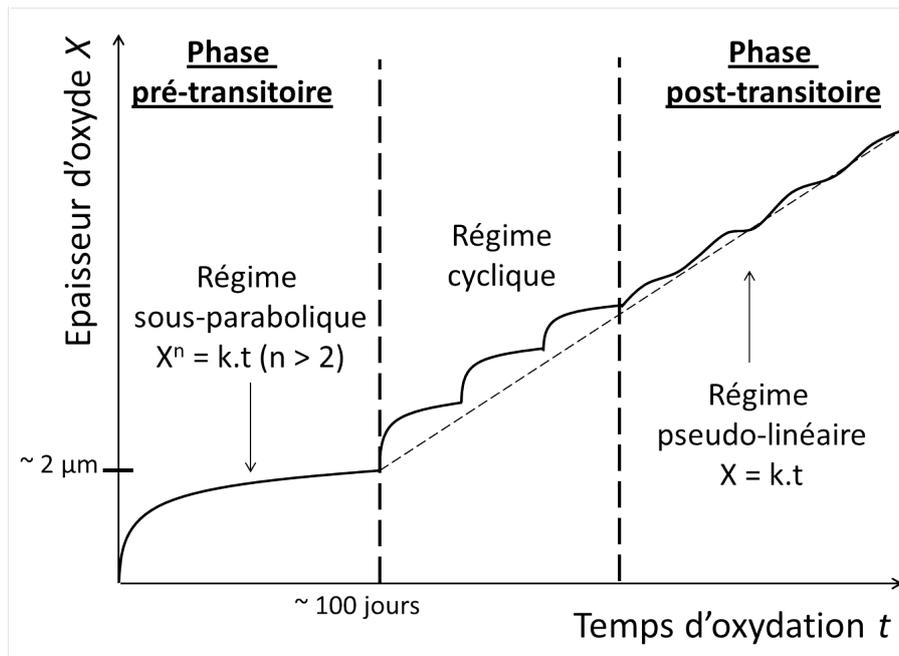


FIGURE 1.7 – Cinétique d’oxydation du Zircaloy-4 en milieu représentatif REP. Les valeurs sont données à titre informatif.

séparées par une transition cinétique qui a lieu lorsque le film d’oxyde atteint une épaisseur d’environ  $2 \mu\text{m}$  (voir Figure 1.7) en conditions REP.

Pendant la phase pré-transitoire, la croissance de la couche dense et protectrice évolue dans le temps en suivant une loi puissance (Kass, 1969; Sabol et Dalgaard, 1975) :

$$X^n = k_1 \times t \quad (1.2)$$

avec :

- $X$  l’épaisseur d’oxyde en  $\mu\text{m}$ ,
- $t$  le temps en jours,
- $k_1$  la constante cinétique en pré-transition,
- $n$ , exposant compris entre 2 et 3.

La transition cinétique correspond à une perte du caractère protecteur de la couche d’oxyde. La cinétique de croissance suit alors une succession de lois cubiques ou sous-paraboliques. Ensuite, à plus haut degré d’avancement, la cinétique d’oxydation devient approximativement linéaire.

### 1.3.2 Diffusion dans la couche d'oxyde et dans le substrat

Initialement, le Zircaloy-4 est recouvert d'une fine couche de  $ZrO_2$ . L'oxydation ne se poursuit que si les anions oxydants  $O^{2-}$  et/ou les cations métalliques  $Zr^{4+}$  peuvent migrer dans la couche. Le sens de développement (interne, externe ou mixte) de la couche d'oxyde permet de déterminer le type de diffusion (anionique, cationique ou mixte) responsable de l'oxydation du métal.

#### 1.3.2.1 Diffusion de l'oxygène dans l'oxyde

Pour déterminer le type de diffusion (anionique ou cationique) se produisant lors de l'oxydation du métal, [Mallet et Albrecht \(1955\)](#) ont oxydé un alliage proche du Zircaloy-4 à 800 °C en atmosphère oxygénée après l'avoir recouvert d'une fine couche de trioxyde de dichrome ( $Cr_2O_3$ ). Après 6 heures d'oxydation, le marqueur a été retrouvé à l'interface oxyde/gaz des échantillons, ce qui indique un développement interne de l'oxyde, et donc, une diffusion des anions  $O^{2-}$  de l'extérieur vers l'intérieur de la couche. [Mallet et Albrecht](#) indiquent également que la diffusion anionique se fait par les lacunes d'oxygène du réseau de l'oxyde, étant donné que le rayon ionique des ions  $O^{2-}$  est trop grand pour que ces espèces puissent diffuser par les interstices du réseau. C'est donc en majorité l'oxygène qui traverse la couche de zirconium pour combler les lacunes d'oxygène produites lors de l'oxydation du métal sous-jacent. La diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde est considérée comme le processus qui contrôle la vitesse d'oxydation des alliages de Zr.

[Cox et Pemsler \(1968\)](#) ont déterminé, à partir de profils de concentration d'un isotope de l'oxygène ( $O^{17}$ ) obtenus après des oxydations alternées réalisées entre 400 et 500 °C, que presque 100% de l'oxygène était transporté par les courts-circuits de diffusion que sont les joints de grains et les dislocations de l'oxyde. Seulement 0,01% de l'oxygène migre à travers le volume des grains.

#### 1.3.2.2 Diffusion de l'oxygène dans le métal

Comme le montre le diagramme de phases de la Figure 1.3 (Section 1.2.1), la maille hexagonale compacte du zirconium peut dissoudre une quantité importante d'oxygène. Le phénomène d'oxydation du zirconium est donc couplé à celui de la diffusion de l'oxygène dans la matrice métallique. L'oxygène diffuse aux joints de grains et en volume du métal via les sites interstitiels ([Ritchie et Atrens, 1976](#)).

### 1.3.3 Lois de Fick

Les lois de Fick s'appliquent lorsque le « moteur » de la diffusion est le gradient de concentration de l'espèce diffusante (Adda et Philibert, 1966). Fick a proposé, par analogie avec la loi de Fourier, que le flux chimique  $\underline{j}$  (en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) d'une espèce A dans un milieu B est proportionnel au gradient de concentration  $c$  de cette espèce A :

$$\underline{j} = -D\underline{\nabla}c \quad (1.3)$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion de A dans B, exprimé en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

L'Equation 1.3 permet le calcul de  $D$  lorsque le gradient de  $c$  est constant, c'est-à-dire en régime permanent. C'est la première loi de Fick. Elle signifie que les particules d'espèce A vont diffuser vers les zones pauvres en espèce A. La variation de  $D$  avec la température suit une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.4)$$

avec :

- $Q$  l'énergie d'activation en  $\text{J.mol}^{-1}$ ,
- $R = 8,3144621 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  la constante universelle des gaz parfaits,
- $T$  la température en K.

Nous verrons qu'il existe d'autres moteurs ou freins à la diffusion tels que la pression, le gradient de contraintes ou encore le champ électrique.

La seconde loi de Fick décrit la diffusion en régime non-permanent. Elle traduit la conservation de la matière : la variation par unité de temps de la quantité de A dans un volume élémentaire est égale à la différence des flux entrant et sortant de cette espèce A.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\underline{\nabla} \cdot \underline{j} = \underline{\nabla} \cdot (D\underline{\nabla}c) \quad (1.5)$$

Les équations de Fick peuvent aussi être exprimées en terme de fraction molaire :

$$\underline{J} = -D\underline{\nabla}C \quad \text{et} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -\underline{\nabla} \cdot \underline{J} \quad (1.6)$$

avec :

- $\underline{J}$  la vitesse de diffusion de l'espèce A (m/s),
- $C$  la fraction molaire d'espèce A.

### 1.3.4 Profil théorique de la concentration en oxygène dans le système $\text{ZrO}_2/\text{Zr}$

Le profil de concentration d'oxygène théorique (en 1D) dans la zircone et le métal sous-jacent est présenté en Figure 1.8.

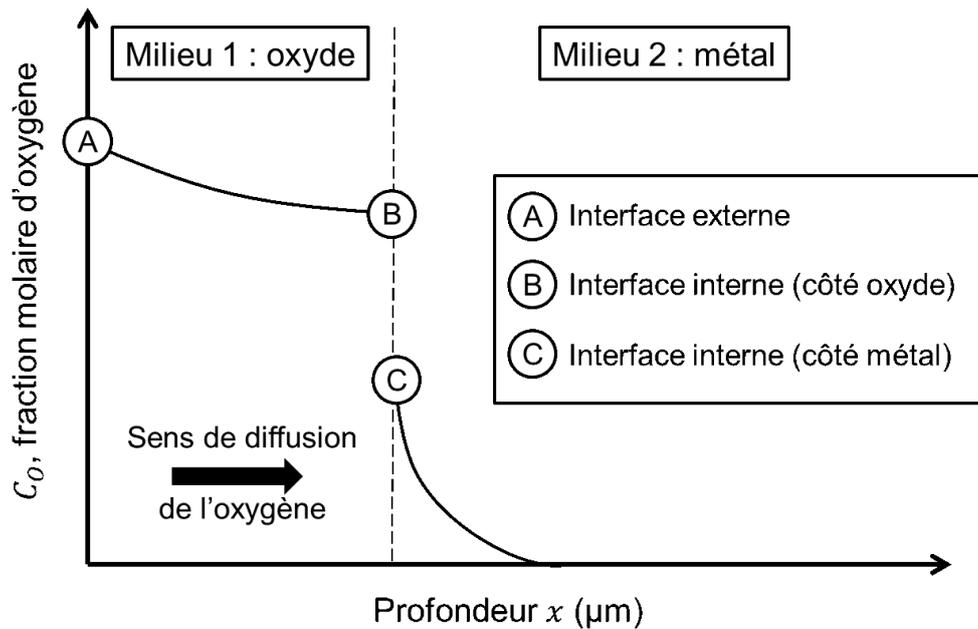


FIGURE 1.8 – Distribution de l'oxygène dans le système  $\text{ZrO}_2/\text{Zr}$ .

- **Interface externe (milieu oxydant/oxyde, point A sur la Figure 1.8) :**

A cette interface, on suppose que l'oxyde est proche de la composition stœchiométrique : chaque molécule de  $\text{ZrO}_2$  possède ses deux atomes d'oxygène. La fraction molaire  $C_O$  d'oxygène vaut donc  $\frac{2}{3}$  à l'interface externe. En réalité, cette interface présente une faible concentration de lacunes d'oxygène ( $C_O = \frac{2 - \varepsilon}{3}$ ).

- **Interface interne (oxyde/métal, points B et C sur la Figure 1.8) :**

A cette interface apparaît une discontinuité de fraction molaire liée à la différence de concentration d'oxygène dans les milieux oxyde et métal.

- Au point B, l'oxyde est sous-stœchiométrique : il y a moins de deux atomes d'oxygène par molécule de zirconium. La fraction molaire d'oxygène est notée  $\frac{2-\chi}{3}$  avec  $\frac{\chi}{3}$  la fraction molaire de lacunes d'oxygène dans l'oxyde au point B ( $\chi > \varepsilon$ ).
- Au point C, le zirconium est saturé en oxygène. La fraction molaire d'oxygène vaut donc  $C_s = 29\%$  d'après le diagramme binaire de la Figure 1.3.

Il existe donc au sein de l'oxyde, un gradient d'oxygène négatif (si la direction  $\underline{x}$  va de l'interface externe vers l'interface interne) qui, selon la première loi de Fick (Equation 1.3), va permettre la migration de l'oxygène vers l'interface oxyde/métal.

Le flux d'oxygène est majoritairement contrôlé par le produit des paramètres  $\chi$  et  $D_{ZrO_2}$ . En effet, dans la première loi de Fick, le flux de diffusion est déterminé par le produit  $D_{ZrO_2}\Delta c_v$  (le différentiel de concentration en lacunes d'oxygène). Ce produit peut être simplifié par  $D_{ZrO_2}c_v^{int}$  car la concentration en lacunes est négligeable à l'interface externe. La concentration en lacunes à l'interface interne ( $c_v^{int}$ ) est donnée par le paramètre de sous-stœchiométrie  $\chi$ . A notre connaissance, la valeur de  $c_v^{int}$  n'a jamais été estimée expérimentalement et n'est pas connue à cette température.

### 1.3.5 Coefficients de diffusion

La détermination du coefficient de diffusion  $D$  est effectuée en comparant des profils de diffusion mesurés avec ceux obtenus en résolvant les lois de Fick. Elle dépend donc de la précision expérimentale, ainsi que de la validité des hypothèses de résolution des équations de Fick. De plus, le coefficient de diffusion estimé à partir des mesures est un coefficient apparent  $D_{app}$  qui s'écrit selon la loi de Hart (1957) étendue par Smeltzer et al. (1961) :

$$D_{app} = (1 - f)D_{vol} + fD_{jdg} \quad (1.7)$$

avec :

- $D_{vol}$  le coefficient de diffusion en volume des grains,
- $D_{jdg}$  le coefficient de diffusion dans les joints de grains,
- $f$  la fraction volumique de joints de grains.

La fraction volumique de joints de grains peut s'exprimer en fonction de la forme des grains. Pour des grains théoriques à section carrée :

$$f = \frac{2\delta}{g} \quad (1.8)$$

et pour des grains théoriques à section hexagonale :

$$f = \frac{4\delta}{\sqrt{3}g} \quad (1.9)$$

$g$  étant la taille des grains (arête du carré ou de l'hexagone) et  $\delta$  l'espace intergranulaire.

### 1.3.5.1 Coefficients de diffusion dans la zircone

Dans la littérature, un grand nombre de valeurs de coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircone en fonction de la température est disponible comme l'illustre la Figure 1.9 dont les droites d'Arrhénius proviennent de travaux de différents auteurs. Le Tableau 1.4, associé aux numéros des droites de la Figure 1.9 indique les données relatives aux méthodes ayant permis de tracer ces droites d'Arrhénius. On peut remarquer la grande dispersion des résultats. Cependant, on peut distinguer deux groupes de faisceaux de droites. Les courbes 1 et 2 donnant des valeurs faibles, seraient, *a priori*, relatives à la diffusion en volume alors que les courbes 3, 4 et 5, donnant des valeurs plus fortes, correspondraient à la diffusion aux joints de grains.

Parise (1996) a déduit par régression des données de plusieurs auteurs une loi d'Arrhénius moyenne pour le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les joints de grains de zircone (en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) :

$$D_{joint} = 6,79 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{131524}{RT}\right) \quad (1.10)$$

La droite d'Arrhénius correspondant à l'Equation 1.10 est tracée en pointillés noirs sur la Figure 1.9.

N°	Référence	Alliage/ poudre	Temp. (°C)	Technique expérimentale	Modèle de diffusion
1	<a href="#">Aronson (1961)</a>	Poudre de $ZrO_{2-x}$	500 - 650	Thermo-gravimétrie	Diffusion d'un gaz à P constante dans des particules sphériques
2	<a href="#">Cox et Pemsler (1968)</a>	ZrFe	400 - 500	Echange isotopique + spectromètre de masse à microsonde ionique	Diffusion en volume et aux joints de grains dans un milieu semi-infini
3	<a href="#">Cox et Roy (1966)</a>	ZrFe	400 - 500	Analyse par réaction nucléaire	Diffusion dans un milieu semi-infini
4	<a href="#">Douglass (1962)</a>	$ZrO_{2-x}$ frittée	600 - 1000	Microphotométrie	Diffusion dans un milieu semi-infini
5	<a href="#">Debuigne et Lehr (1962)</a>	Zr	600 - 850	Thermo-gravimétrie / microdureté	Modèle de diffusion dans 2 milieux séparés par une interface mobile

TABLE 1.4 – Quelques expériences de mesures de coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de zirconium. Les numéros correspondent aux droites d'Arrhénius de la Figure 1.9.

### 1.3.5.2 Coefficients de diffusion dans le zirconium

[Ritchie et Atrens \(1976\)](#) ont compilé les données sur la diffusion de l'oxygène dans le  $\alpha$ -Zr provenant de la littérature. Le Tableau 1.5 recense quelques travaux dont les résultats ont été utilisés par [Ritchie et Atrens](#) pour mettre en évidence deux droites d'Arrhénius correspondant au coefficient de diffusion de l'oxygène par les sites interstitiels du Zr et par les joints de grains (voir Figure 1.10).

[Parise \(1996\)](#) a également déduit par régression des données de plusieurs auteurs une loi d'Arrhénius du coefficient de diffusion de l'oxygène en volume du Zr, représentée en pointillés noirs sur la Figure 1.10, et dont l'équation est la suivante ( $D_{volume}$  en  $cm^2/s$ ) :

$$D_{volume} = 0,594 \times \exp\left(-\frac{197237}{RT}\right) \quad (1.11)$$

### 1.3.6 Cinétique d'oxydation : le modèle de Wagner

[Wagner \(1933\)](#), et avant lui [Pilling et Bedworth \(1923\)](#), ont cherché à mettre en équation le problème de l'oxydation des métaux pour trouver une loi cinétique de croissance des couches d'oxyde. En observant que malgré la séparation du métal et du milieu oxydant par une couche d'oxyde, cette dernière continue de croître, ils concluent qu'un des réactifs (ou les deux) diffuse

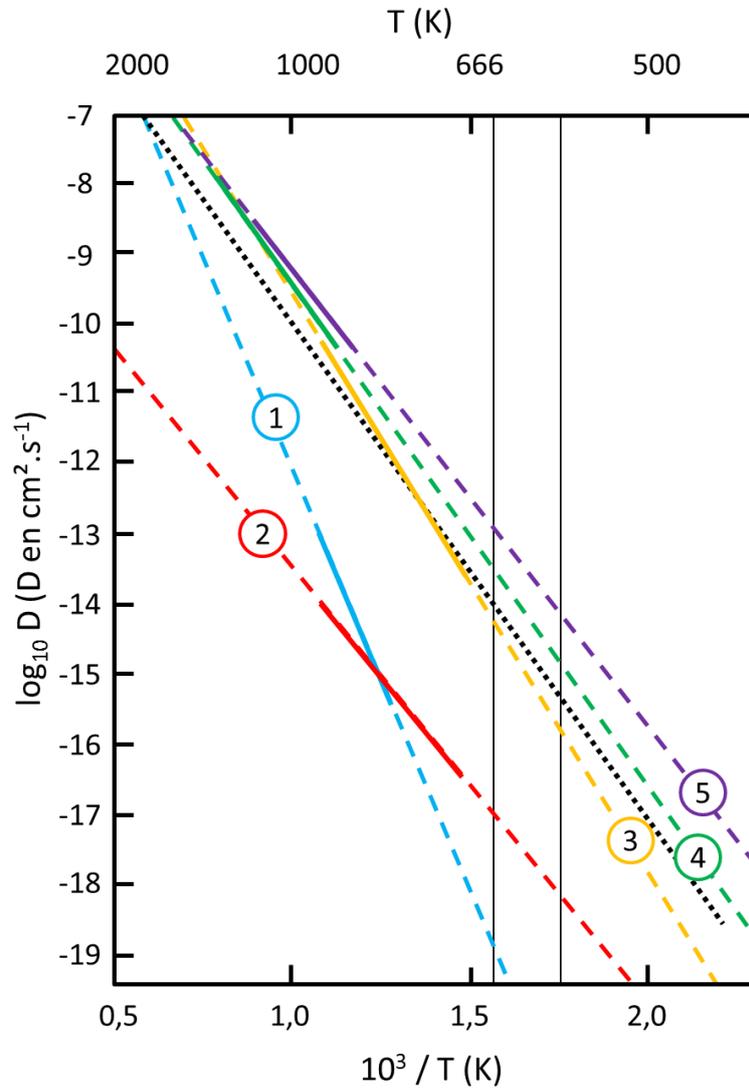


FIGURE 1.9 – Lois d’Arrhénius du coefficient de diffusion de l’oxygène dans la zircone. Les numéros correspondent aux informations décrites dans le Tableau 1.4. La droite en pointillés noirs correspond à la régression de Paris (1996). Les deux traits verticaux délimitent l’intervalle de température des conditions d’utilisation d’un REP.

à travers l’oxyde. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

1. la diffusion des réactifs à travers la couche d’oxyde est la seule étape limitante du processus d’oxydation,
2. les concentrations des réactifs aux interfaces de la couche d’oxyde sont indépendantes du temps,
3. l’équilibre thermodynamique aux interfaces de la couche d’oxyde est établi,
4. la totalité de l’oxygène mis en jeu dans la réaction se retrouve dans la couche d’oxyde formée,
5. électroneutralité locale partout sauf aux interfaces,

Référence	Alliage/ poudre	Temp. (°C)	Technique expérimentale	Modèle de diffusion
<a href="#">Mallet et Wilson (1959)</a>	Zircaloy-2 et Zircaloy-3	1000-1500	Interface mobile	Modèle de diffusion dans 2 milieux séparés par une interface mobile
<a href="#">De Paula e Silva et al. (1971)</a>	$\alpha$ -Zr	290-350	Vieillessement après déformation	Diffusion anisotrope
<a href="#">David et al. (1975)</a>	$\alpha$ -Zr	700-845	Analyse par réaction nucléaire	Modèle de diffusion dans 2 milieux séparés par une interface mobile
<a href="#">Pemsler (1958)</a>	Zirconium et alliages	400-585	Dissolution de film d'oxyde anodiquement déposé	Modèle de diffusion dans 2 milieux séparés par une interface mobile
<a href="#">Browne (1972)</a>	Zr-O-2,4%Hf	448	Friction interne	Diffusion anisotrope

TABLE 1.5 – Quelques expériences de mesures de coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium et ses alliages.

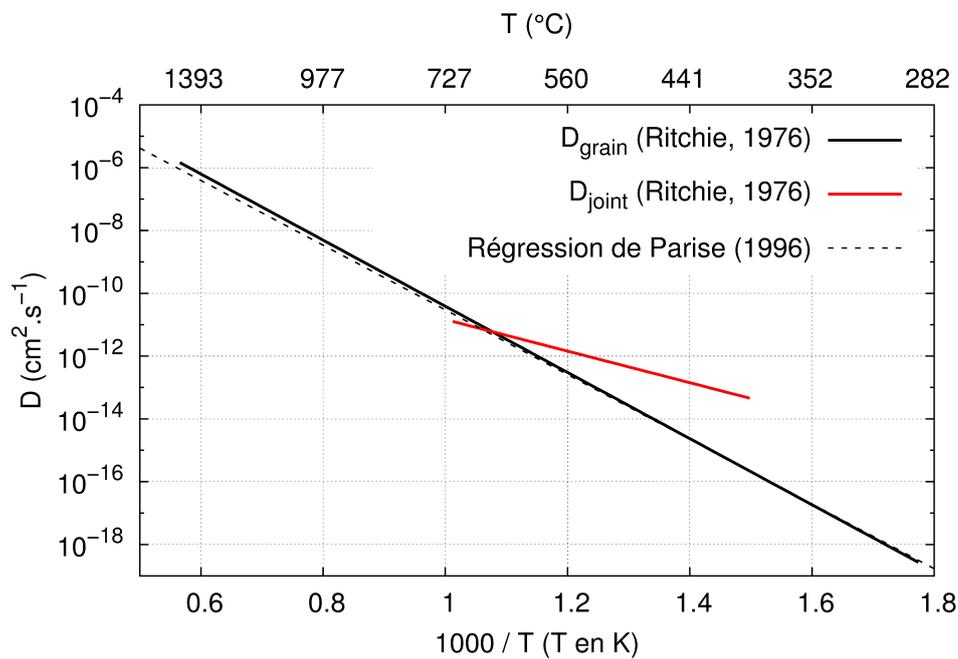


FIGURE 1.10 – Lois d'Arrhénius du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium provenant de la compilation des données de la littérature par Ritchie et Atrens (1976) et de Parise (1996).

6. pas de courant net.

Avec ces hypothèses, la vitesse d'oxydation est inversement proportionnelle à la longueur du chemin de diffusion, c'est à dire l'épaisseur d'oxyde  $X$  :

$$\frac{dX}{dt} = k' \times \frac{1}{X} \quad (1.12)$$

En intégrant l'Equation 1.12 on trouve que la cinétique d'oxydation est parabolique :

$$X^2 = k \times t \quad (1.13)$$

Concernant l'oxydation du zirconium qui suit une cinétique sous-parabolique voire même cubique en régime pré-transitoire (voir Figure 1.6 et Equation 1.2), au moins une des six conditions citées ci-dessus n'est pas vérifiée. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont essayé d'expliquer cet écart entre la théorie et la pratique. C'est l'objet de la section suivante.

### 1.3.7 Phénomènes susceptibles d'expliquer la différence entre les cinétiques d'oxydation théoriques et expérimentales

Au premier abord, les trois premières hypothèses avancées par le modèle de [Wagner](#) ne semblent pas improbables. En effet :

- la décroissance de la vitesse d'oxydation avec l'épaisseur d'oxyde est cohérent avec l'hypothèse de la diffusion de l'oxygène comme étape limitante de processus d'oxydation,
- les concentrations interfaciales sont déterminées par la thermodynamique du système et [Dawson et al. \(1968\)](#) ont montré qu'elles restent raisonnablement constantes.

La quatrième condition n'est effectivement pas respectée étant donnée que le zirconium peut dissoudre une quantité importante d'oxygène, même à température ambiante (voir Section 1.2.1). Cependant, d'après le modèle de [Danckwerts \(1950\)](#), qui traite le problème de la diffusion dans deux milieux séparés par une interface mobile, la prise en compte de la diffusion de l'oxygène dans le zirconium lors de son oxydation mène aussi à une cinétique parabolique. Pour expliquer l'écart à la théorie, un certain nombre d'auteurs ont tenté de modéliser la cinétique d'oxydation en introduisant d'autres paramètres influençant le flux d'oxygène à travers la couche d'oxyde. Par ajustement de ces paramètres, ces différentes approches conduisent toujours à une courbe

théorique satisfaisante pour la phase pré-transitoire. On peut classer ces approches en 4 grandes catégories :

- la variation de la part de la diffusion aux joints de grains via l'évolution morphologique des grains d'oxyde durant le processus ([Garcia, 1995](#)),
- l'effet des contraintes de croissance sur la diffusion ([Dollins et Jursich, 1983](#); [Evans et al., 1978](#)),
- la fissuration de la couche d'oxyde ([Dawson et al., 1968](#); [Tupin et al., 2003](#)),
- l'effet du champ électrique ([Eloff et al., 1993](#)).

#### 1.3.7.1 Effet de la variation des chemins de diffusion

Pour atteindre l'interface oxyde/métal, l'oxygène doit traverser la couche d'oxyde. Pour cela, il diffuse sous forme anionique en empruntant préférentiellement les joints de grains. En effet, ces défauts bidimensionnels représentent pour l'oxygène des courts-circuits de diffusion, comme l'ont montré [Cox et Pemsler \(1968\)](#). D'après les travaux de [Sabol et Dalgaard \(1975\)](#), la taille des grains de zircone évoluent durant l'oxydation. [Ploc \(1976\)](#) propose le processus d'évolution morphologique suivant :

1. L'oxyde germe à l'interface oxyde/métal, soit sous forme de composés amorphes, soit sous forme de petites cristallites.
2. L'oxyde cristallise pour former des grains équiaxes qui vont croître selon des orientations préférentielles pour minimiser l'énergie du système.
3. Les grains présentant une orientation favorable croissent et deviennent colonnaires.

Pendant la croissance et la réorientation des grains, la fraction volumique  $f$  de joints de grains diminue. La diffusion de l'oxygène à travers la couche de zircone est donc ralentie (voir Equation 1.7). [Garcia \(1995\)](#) a développé un modèle dynamique prenant en compte l'évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche de zircone en fonction de la cristallisation et de la croissance des grains. Il obtient que la cinétique en pré-transition passe d'un comportement parabolique à un comportement cubique au bout d'une centaine d'heure à 573 K.

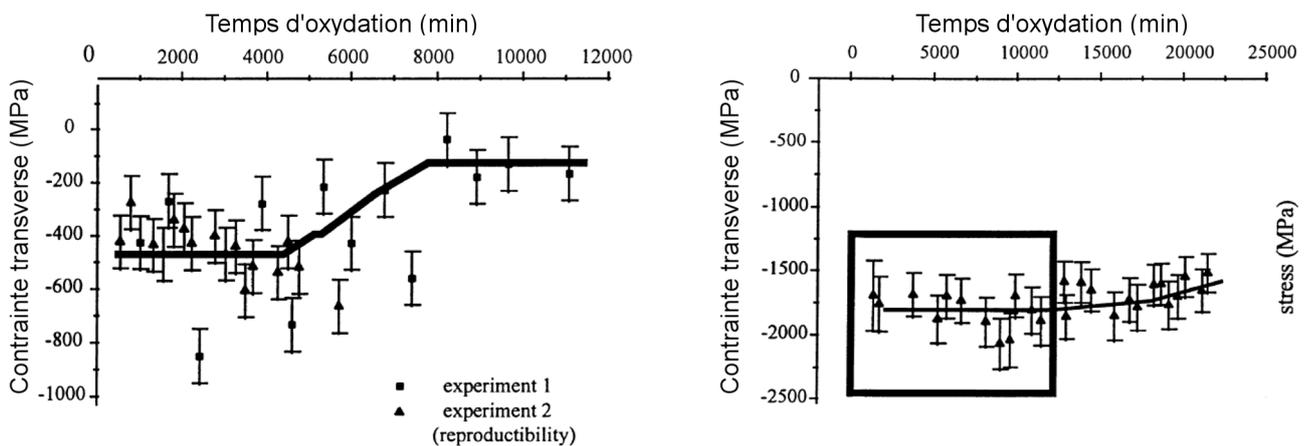
Pourtant, [Evans et al. \(1978\)](#) s'opposent à cette explication de la variation de la fraction volumique de joints de grains. En effet, ils rappellent que les dislocations et les sous-joints sont eux aussi des courts-circuits de diffusion pour l'oxygène et que ces défauts sont en quantité

suffisante pour maintenir la densité de courts-circuits de diffusion relativement constante. C'est pourquoi, ils proposent, ainsi que d'autres auteurs, une explication alternative au comportement sous-parabolique : la présence de contraintes de compression au sein de la couche d'oxyde.

### 1.3.7.2 Effet des contraintes de croissance

Pilling et Bedworth (1923) ont classé les oxydes en fonction de leur volume molaire et celui de leur métal initial. Ce rapport est appelé « Rapport de Pilling et Bedworth » (RPB). D'après leurs travaux, un RPB inférieur à 1 signifie que la couche d'oxyde sera soumise à des contraintes mécaniques de traction. A l'inverse, un RPB supérieur à 1 entraîne des contraintes de compression dans la couche. Ce dernier cas est le plus courant. Pour la zirconite, le calcul du RPB donne environ 1,55.

Pétigny et al. (2000) ont calculé le niveau de contraintes dans des couches de zirconite formées sur du Zircaloy-4 et du Zr-1NbO à 743 K, à partir de mesures par Diffraction des Rayons X (DRX) des déformations du réseau cristallin de l'oxyde. La Figure 1.11 montre l'évolution temporelle de la contrainte transverse au sens de croissance de l'oxyde. On remarque que les couches de zirconite sont effectivement dans un état mécanique de compression et que la contrainte varie entre -0,5 et -2 GPa environ selon le substrat.



(a) Oxyde formé sur Zircaloy-4.

(b) Oxyde formé sur Zr-1NbO.

FIGURE 1.11 – Evolution de la contrainte transverse au sens de croissance d'oxydes formés sur différents alliages de zirconium (d'après Pétigny et al. (2000)).

Des mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées par Godlewski et al. (2000) sur des films de zirconite formés sur Zircaloy-4 et Zr-1NbO. En calculant la contrainte en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux, un très fort gradient de contrainte est révélé dans

l'oxyde. Le graphe de la Figure 1.12 représente la contrainte en fonction de l'épaisseur d'oxyde à différentes durées d'oxydation (en pré-transition). On peut remarquer que la contrainte est maximale à l'interface oxyde/métal et est comprise entre -1 et -1,5 GPa. De plus, l'intensité de cette contrainte augmente dans le temps alors que les analyses DRX de Pétigny *et al.* (2000) montraient une relaxation de la contrainte.

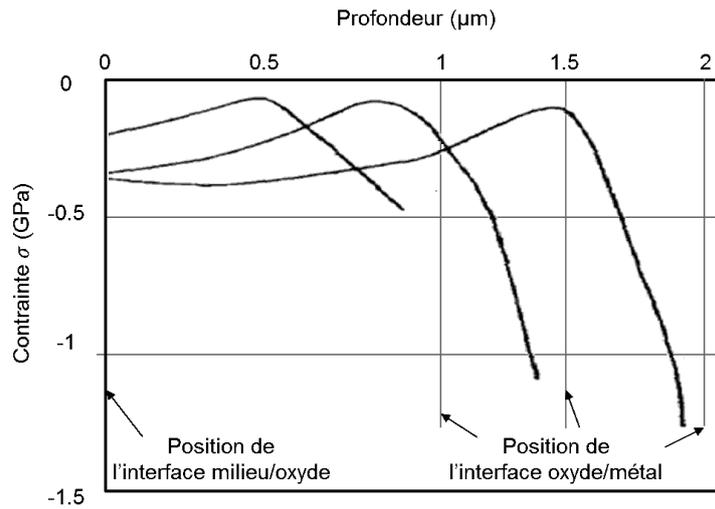


FIGURE 1.12 – Distribution spatiale de la contrainte à travers une couche de zircone formée par oxydation de Zircaloy-4 à 360 °C en eau pure à différents temps d'oxydation (25, 50 et 75 jours) d'après Godlewski *et al.* (2000).

Parise *et al.* (1998) ont calculé par la méthode des éléments finis la distribution de contraintes dans le système  $\text{Zr}/\text{ZrO}_2$ . Le métal est considéré comme un matériau élasto-viscoplastique isotrope et l'oxyde comme étant élastique isotrope transverse. Les deux couches sont considérées comme homogènes. Dans leur modèle, le tenseur de déformation totale  $\boldsymbol{\varepsilon}$  de l'oxyde est égale à la somme de la déformation élastique  $\boldsymbol{\varepsilon}^e$  et de la déformation  $\boldsymbol{\varepsilon}^{cph}$  provoquée par le changement de phase  $\text{Zr} \rightarrow \text{ZrO}_2$  :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^e + \boldsymbol{\varepsilon}^{cph} \quad (1.14)$$

Le tenseur  $\boldsymbol{\varepsilon}^{cph}$  traduit la transformation géométrique du système pendant l'oxydation. Il est supposé diagonal dans le repère tel que  $\underline{x}$  est perpendiculaire à l'interface métal/oxyde. Ses trois valeurs vérifient l'Equation 1.15 pour retrouver le RPB de la zircone :

$$(\varepsilon_{xx}^{cph} + 1)(\varepsilon_{yy}^{cph} + 1)(\varepsilon_{zz}^{cph} + 1) = RPB \quad (1.15)$$

La dilatation est supposée isotrope dans le plan de l'interface ( $\varepsilon_{yy}^{cph} = \varepsilon_{zz}^{cph}$ ), ce qui est cohérent avec une texture cristallographique de type fibre (voir Section 1.5.6). Pour obtenir les valeurs du tenseur  $\varepsilon$ , [Parise et al. \(1998\)](#) ont modélisé un essai de déflexion de lame par la méthode des éléments finis et ont utilisé une méthode d'identification inverse avec une courbe expérimentale donnant la déflexion en fonction de l'épaisseur d'oxyde à 450°C. Le tenseur d'expansion volumique ainsi déterminé est donné par l'Equation 1.16 :

$$\varepsilon^{cph} = \begin{pmatrix} 0,54 & 0 & 0 \\ 0 & 0,005 & 0 \\ 0 & 0 & 0,005 \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

Le calcul des contraintes de croissance dans la couche d'oxyde donne une valeur de -2 GPa dans les directions transverses et une contrainte négligeable dans le sens de croissance.

La couche d'oxyde est donc soumise à de fortes contraintes de compression avec un niveau de contrainte maximal à l'interface oxyde/métal. La contrainte hydrostatique et sa distribution à travers l'oxyde ont plusieurs effets, notamment la stabilisation de phase quadratique de la zirconne mais aussi, d'après [Evans et al. \(1978\)](#) :

- la modification des concentrations d'équilibre en oxygène et en lacunes aux interfaces de l'oxyde,
- l'altération de la migration aléatoire des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin de l'oxyde.

[Dollins et Jursich \(1983\)](#) ont développé un modèle d'oxydation du Zircaloy prenant en compte l'influence des contraintes sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zirconne. Pour cela, il considère qu'une contrainte hydrostatique de compression augmente la barrière énergétique pour les sauts atomiques lors de la diffusion, c'est-à-dire l'énergie d'activation du processus. Le coefficient de diffusion est alors une fonction de la contrainte hydrostatique (voir Annexe E) :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{\Omega_a}{kT} \sigma_H\right) \quad (1.17)$$

avec :

- $D_0$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans un oxyde libre de contrainte,
- $\sigma_H$  la contrainte hydrostatique définie comme le tiers de la trace du tenseur des contraintes :  

$$\sigma_H = \frac{1}{3} \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma}) \text{ (Pa) ,}$$
- $T$  la température (K),
- $k$  la constante de Boltzmann (J/K),
- $\Omega_a$  un volume d'activation ( $\text{m}^3$ ).

D'après [Dollins et Jursich \(1983\)](#), les simulations donnent des résultats en accord avec les données expérimentales (oxydations de Zircaloy-2 à 500 °C) pour une valeur de volume d'activation  $\Omega_a$  égale à 0,8 fois le volume atomique de l'oxygène,  $\Omega$ . En imposant une loi d'évolution de la contrainte hydrostatique avec l'épaisseur d'oxyde ajustée pour correspondre aux valeurs de contraintes mesurées expérimentalement (1,38 GPa quand  $X = 2 \mu\text{m}$ ) par [Draley et al. \(1964\)](#), ils obtiennent une cinétique d'oxydation à 316 °C qui dévie du comportement parabolique à partir d'une épaisseur d'environ 2  $\mu\text{m}$ .

[Evans et al. \(1978\)](#) ont établi un autre modèle en considérant l'effet du champ de contraintes sur le transport des lacunes. Pour ce faire, ils ont ajouté à l'équation du flux de lacunes une contribution du gradient de contraintes. En considérant une distribution de contrainte linéaire et un gradient négatif, ils montrent que la cinétique dévie d'un comportement parabolique vers un comportement sous-parabolique durant l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde au bout d'une dizaine d'heures à 773 K.

Un autre modèle considérant l'effet de gradient de contrainte a été développé par [Zhilyaev et Szpunar \(1999\)](#). La seconde équation de Fick est modifiée pour prendre en compte l'influence de la distribution de contrainte hydrostatique :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \nabla \cdot \nabla C + \frac{\Omega}{kT} \nabla \sigma_H \nabla C \right) \quad (1.18)$$

L'oxyde est séparé en deux sous-couches : la première, poreuse, est constituée d'un réseau connecté de fissures dues à la relaxation des contraintes de croissance ; la seconde, dense et protectrice, est soumise à un gradient linéaire de contrainte avec une contrainte maximale à l'interface oxyde/métal. En se basant sur leurs analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique, ils utilisent le fait qu'à un temps  $\tau_{cr}$  d'oxydation donné (déterminé à partir de

paramètres expérimentaux et de la contrainte à l'interface oxyde/métal), l'épaisseur de couche dense devient constante. Leurs calculs montrent que la cinétique d'oxydation devient sous-parabolique à partir du temps  $\tau_{cr}$ .

Le régime sous-parabolique de la cinétique d'oxydation résulte probablement de l'influence d'un ou plusieurs paramètres évoqués précédemment. Cependant, d'autres paramètres sont susceptibles, eux, d'accélérer la croissance de l'oxyde. C'est le cas par exemple de l'hydruration du gainage, que nous présentons dans la section suivante, ou bien de l'irradiation.

## 1.4 Influence de l'hydruration sur la cinétique d'oxydation

Comme expliqué dans la Section 1.1.4, une part de l'hydrogène mis en jeu lors de la réaction d'oxydation diffuse à travers la couche de zirconium et précipite dans le métal en phases fragiles d'hydrure de zirconium. En effet l'hydrogène a une très faible solubilité dans les alliages de zirconium : moins de 0,0001% massique, c'est-à-dire 1 ppm, à température ambiante et autour de 140 ppm à 360 °C dans le Zircaloy-4 (Kearns, 1967). Cette précipitation est préférentiellement localisée sous l'interface oxyde/métal, comme on peut le voir sur la Figure 1.1, p. 18. L'hydruration des gaines de combustible est une des hypothèses majeures permettant d'expliquer l'accélération marquée de l'oxydation du Zircaloy-4 en réacteur à partir de 35 GWj/t (Figure 1.6). Dans cette section, les différentes phases d'hydrures de zirconium sont présentées avant de recenser quelques travaux de la littérature mettant en évidence l'effet accélérateur de l'hydruration sur la vitesse d'oxydation. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses ont été avancées et, parmi celles-ci, seule celle de Bisor (2010) sera exposée par la suite.

### 1.4.1 Caractéristiques cristallographiques et morphologiques des hydrures de zirconium

Les hydrures de zirconium existent sous trois phases différentes dont la nature dépend de la composition chimique  $ZrH_x$  et aussi de la vitesse de refroidissement. Les caractéristiques de ces phases sont reportées dans le Tableau 1.6. Les hydrures observés dans les gaines en alliages de zirconium sont généralement de type  $\delta$  ( $ZrH_{1,66}$ ).

Phase	Composition	Structure cristallographique	Morphologie
$\delta$	ZrH <sub>1,66</sub>	Cubique ( $a = 0,4781$ nm)	Empilement de petites plaquettes
$\gamma$	ZrH <sub>1</sub>	Quadratique ( $a = 0,4596$ nm, $c = 0,4969$ nm, $c/a > 1$ )	Juxtaposition ordonnée de petites aiguilles
$\varepsilon$	ZrH <sub>2</sub>	Quadratique ( $a = 0,3520$ nm, $c = 0,4450$ nm, $c/a < 1$ )	-

TABLE 1.6 – Caractéristiques cristallographiques et morphologiques des hydrures de zirconium (Daum *et al.*, 2009).

### 1.4.2 Augmentation de la vitesse d'oxydation

La cinétique d'hydruration du Zircaloy-4 est étroitement liée à la cinétique d'oxydation. En effet, en reportant l'évolution de la prise d'hydrogène avec celle de l'épaisseur de zircone (formée en conditions REP), Thomazet *et al.* (2005) a montré que la prise d'hydrogène par le matériau variait linéairement avec l'épaisseur d'oxyde.

Plusieurs auteurs ont constaté l'effet accélérateur de l'hydruration sur la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium. Pour ce faire, ils chargent des échantillons en hydrogène avant de les oxyder en autoclave et comparent les cinétiques d'oxydation avec des échantillons témoins avec une très faible teneur en hydrogène. Deux méthodes de chargement en hydrogène sont généralement utilisées :

- **Chargement par voie gazeuse** : technique qui consiste à placer l'échantillon dans un four sous atmosphère gazeuse hydrogénée puis à le refroidir suffisamment lentement en vue d'y faire précipiter la phase hydrure  $\delta$  de manière homogène dans le volume du matériau.
- **Chargement par voie cathodique** : réalisé dans une cellule électrochimique contenant une solution désaérée d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En polarisant cathodiquement l'échantillon et en imposant un courant entre l'anode et la cathode, le zirconium est réduit et se transforme en hydrure de zirconium à la surface de l'échantillon.

Le Tableau 1.7 recense différentes expériences de corrosion et leur conclusion sur l'augmentation de la vitesse d'oxydation due à l'hydruration. Prenons pour exemple Bisor (2010) qui a

pré-hydruré par voie cathodique des échantillons de Zircaloy-4 avant de les oxyder en autoclave en conditions représentatives REP. Comme l'illustre la Figure 1.13, l'hydrure est formé sur une épaisseur relativement régulière et est présent uniquement en surface du métal. Il s'agit d'une phase quasi-massive d'hydrure  $\delta$ . La Figure 1.14 montre les cinétiques d'oxydation obtenues pour des échantillons vierges d'hydrogène et d'autres pré-hydrurés à 300 et 640 ppm. On constate une augmentation de la vitesse d'oxydation avec la teneur en hydrogène et une transition cinétique se produisant à une épaisseur critique plus faible (pour l'échantillon pré-hydruré à 640 ppm).

Référence	Chargement en H	Milieu oxydant	Augmentation du gain de masse
<a href="#">Garde (1991)</a>	Voie gazeuse (600 ppm)	En autoclave sous eau (360 °C)	× 1,7 après 122 jours d'oxydation.
<a href="#">Kido (1993)</a>	Voie gazeuse (3000 ppm)	En autoclave sous eau (360 °C, 190 bars)	× 2,2 après 350 jours d'oxydation.
<a href="#">Blat et Noel (1996); Blat et al. (2000)</a>	Voie cathodique (555 ppm)	En autoclave sous vapeur d'eau (400 °C, 10 bars)	× 2,3 après 60 jours d'oxydation.
<a href="#">Fayette et Ali (2003)</a>	Voie cathodique (<540 ppm)	En autoclave sous eau (340-360 °C) + Li + B	× 1,6 après 750 jours d'oxydation.
<a href="#">Bisor (2010)</a> <a href="#">Tupin et al. (2015)</a>	Voie cathodique (300 - 640 ppm)	En autoclave sous eau (360 °C, 187 bars) + 2 ppm Li, 1000 ppm B	× 1,8-3,8 après 14 jours d'oxydation.

TABLE 1.7 – Quelques expériences d'hydruration-oxydation du Zircaloy-4 mettant en évidence l'effet néfaste des hydrures vis-à-vis de l'oxydation du zirconium.

### 1.4.3 Hypothèses concernant l'effet de l'hydruration sur l'oxydation du Zr

Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer la relation entre l'accélération de la cinétique d'oxydation et la précipitation massive d'hydrure de zirconium sous l'interface oxyde/métal. [Kim et al. \(1994\)](#) pensent que l'oxydation des hydrures est plus rapide que celle de la matrice  $\alpha$ -Zr. Ils supposent aussi une dégradation de la couche d'oxyde dense et protectrice proche de l'interface oxyde/métal. Cette dégradation serait provoquée par la formation de pores, de mâcles et de microfissures provoquée par la transformation de la zircone  $\beta$  en zircone  $\alpha$ ; transformation déclenchée par la relaxation des contraintes de compression dans l'oxyde, en réponse au relâchement des contraintes de traction dans le métal permis par la présence des hydrures.

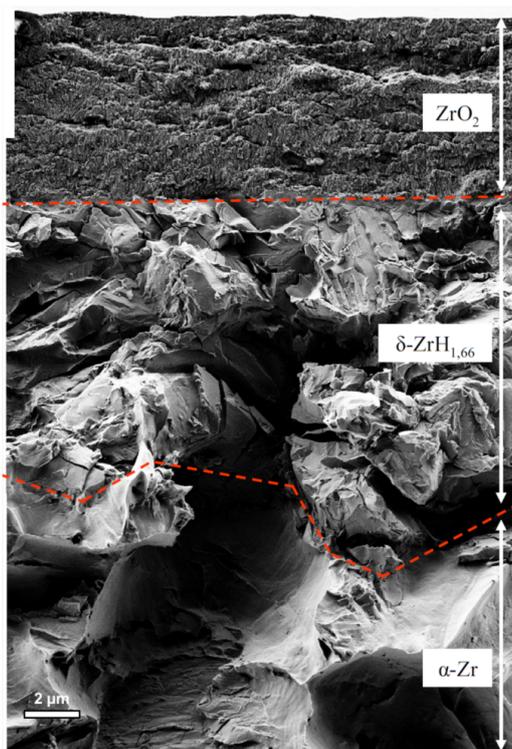


FIGURE 1.13 – Fractographie d'une couche d'oxyde formée sur un échantillon pré-hydruré de Zircaloy-4 à 360 °C en eau primaire (Bisor, 2010).

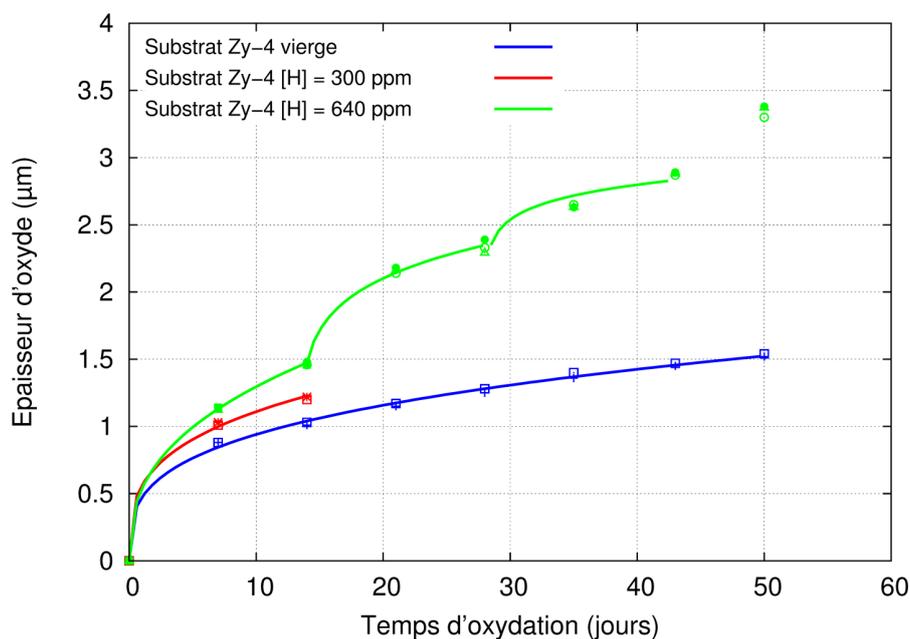
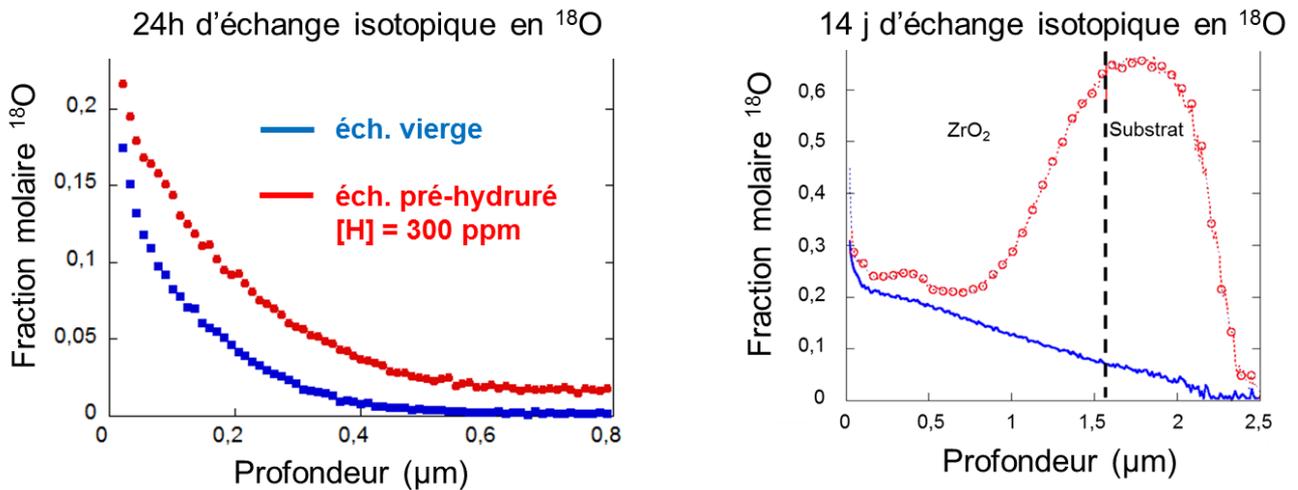


FIGURE 1.14 – Cinétiques d'oxydation du Zircaloy-4 vierge et pré-hydruré (Bisor, 2010).

Blat et Noel (1996) supposent eux aussi une modification de la couche barrière mais davantage au niveau de ses propriétés de transport et de sa morphologie. Pour Garde (1991), c'est la rupture des hydrures présents sous l'interface interne qui est responsable de la dégradation de la couche barrière, provoquant une perte de cohérence entre le réseau de l'oxyde et celui du métal.

Fayette et Ali (2003), eux, invoquent le contrôle de la croissance de l'oxyde par la diffusion des lacunes, dont la concentration, régie par l'interface oxyde/métal, dépend probablement de la quantité d'hydrures dans le métal.

Concentrons nous sur l'hypothèse de Bisor (2010) car elle sera à l'origine de nos investigations par la suite (Chapitre 3). Elle propose de considérer que les joints de grains de l'oxyde formé sur ses échantillons pré-hydrurés ont des propriétés de transport différentes par rapport à ceux de l'oxyde formé sur Zircaloy-4 vierge. En effet, en pratiquant des oxydations sous  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  puis sous eau enrichie en isotope  $^{18}\text{O}$ , elle a obtenu deux résultats exposés sur la Figure 1.15.



(a) Temps courts d'exposition isotopique d'une couche d'environ  $1,2 \mu\text{m}$  de zircone formée sur différents substrats.

(b) Temps longs : l'isotope contribue à la croissance de l'oxyde.

FIGURE 1.15 – Profils de diffusion de l'isotope  $^{18}\text{O}$  dans des couches de zircone formées sur Zircaloy-4 vierge d'hydrogène (en bleu) et pré-hydruré (en rouge) obtenus par Bisor (2010) en SIMS.

D'une part, pour des temps courts d'exposition isotopique (24 heures), elle observe que la profondeur de pénétration de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  est plus élevée dans la zircone formée à partir de l'hydrure de zirconium (Figure 1.15a). N'observant aucune différence de concentration de surface entre les échantillons vierges et pré-hydrurés, la différence de vitesse d'oxydation proviendrait d'un coefficient de diffusion de l'oxygène plus important dans la zircone formée sur  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$ . Il apparaît que le coefficient de diffusion apparent de  $^{18}\text{O}$  est effectivement 1,8 plus élevé pour les éprouvettes pré-hydrurées, valeur en accord avec la valeur de 1,8 pour l'augmentation de la vitesse d'oxydation (voir Tableau 1.7).

D'autre part, pour des temps longs d'exposition isotopique (14 jours), [Bisor](#) observe pour les deux types d'échantillons, une diffusion préférentielle de l'oxygène <sup>18</sup>O via les courts-circuits compte tenu de la faible concentration superficielle en <sup>18</sup>O, environ 20% par rapport à <sup>16</sup>O+<sup>18</sup>O, et surtout de l'accumulation de l'isotope à l'interface oxyde/métal pour l'hydruré (voir Figure 1.15b). De plus, la vitesse de diffusion via les courts-circuits (notamment les joints de grains de ZrO<sub>2</sub>) est beaucoup plus importante pour les éprouvettes pré-hydrurées, ainsi qu'en témoigne, pour un même temps d'exposition, l'oxyde nouvellement formé à l'interface interne, composé en majorité d'oxygène 18.

En d'autres termes, le produit  $fD_{jdg}$  de l'Equation 1.7 (p. 26) est plus grand pour l'oxygène diffusant dans la zircone formée sur la phase hydrurée. Selon [Bisor](#), cette différence ne proviendrait pas d'une fraction volumique  $f$  de joints de grains plus élevée dans cet oxyde. En effet, elle n'observe pas, à l'échelle du MEB et du MET, de différence significative entre les microstructures des couches formées sur les deux types de substrats : la taille et l'orientation des grains colonnaires de zircone sont similaires. Cependant, la densité de micro-fissures est nettement plus élevée dans l'oxyde formée sur la phase hydrure comparativement au matériau de référence ([Tupin et al., 2015](#)).

Finalement, elle émet l'hypothèse de désorientations entre grains adjacents plus importantes pour la zircone formée à partir d'hydrure de zirconium, ce qui offre ainsi un espace intergranulaire plus grand pour la diffusion de l'oxygène à travers les joints de grains et/ou une énergie de migration plus faible. A titre d'illustration, la Figure 1.16 montre l'arrangement atomique dans le joint de deux grains (a) faiblement et (b) fortement désorientés entre eux. Il est clair que l'espace interatomique varie en fonction de l'angle de désorientation entre deux grains.

L'hydruration du métal n'est donc pas favorable vis-à-vis de la résistance à l'oxydation des gaines. Ce paramètre s'ajoute à la liste des phénomènes susceptibles d'influer sur le comportement en corrosion du Zircaloy-4.

## 1.5 Description morphologique du système ZrO<sub>2</sub>/Zr

La morphologie de la couche corrodée est complexe : elle est composée de plusieurs sous-couches et de plusieurs phases de ZrO<sub>2</sub> et de Zr. Dans la littérature, on trouve un grand nombre de travaux qui la décrivent et tentent de comprendre les mécanismes qui pilotent sa

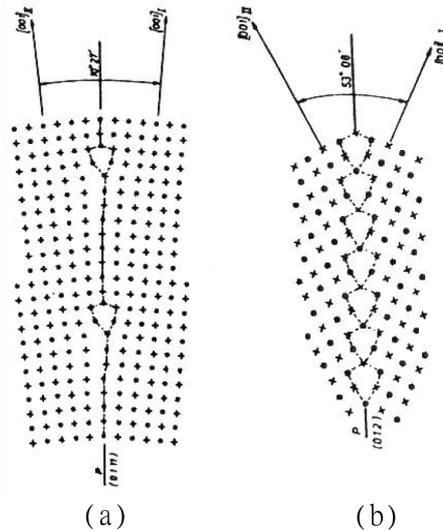
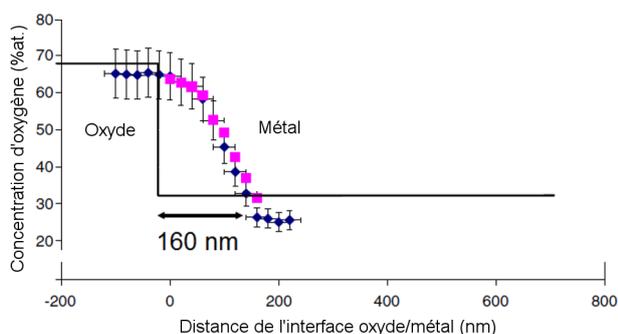


FIGURE 1.16 – Disposition atomique dans le joint de deux grains (a) faiblement et (b) fortement désorientés entre eux (Sainfort, 1984).

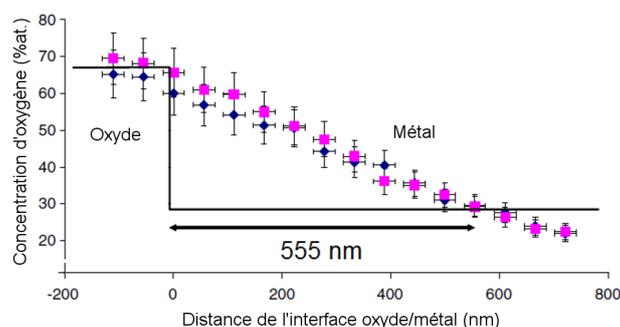
formation et sa déstabilisation lors de la transition cinétique. Une étude non-exhaustive des données de la littérature sur le sujet est présentée ici. Pour commencer, nous présentons les mesures de distribution de l'oxygène dans le système, qui ont permis de mettre en évidence certaines phases en présence. Puis, la macrostructure et la microstructure de l'oxyde, ainsi que les différentes phases en présence sont décrites. Les différentes informations sont alors résumées dans la représentation schématique de la Figure 1.26, p. 52. Nous parlons ensuite de la texture cristallographique des couches de zircon et enfin, le mécanisme de croissance proposé par Motta et al. (2005) est présenté.

### 1.5.1 Distribution de l'oxygène dans le système

Le profil d'oxygène dans le système  $ZrO_2/Zr$  peut être obtenu expérimentalement par différentes techniques. Yilmazbayhan et al. (2006) ont utilisé la spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS). Selon l'alliage de zirconium, ils observent une interface oxyde/métal plus ou moins épaisse. En effet, sur la Figure 1.17 tirée de leurs travaux, on constate que la concentration en oxygène descend progressivement de 66,7 à 29 at.% sur quelques centaines de nanomètres (160 nm sur le Zr-2,5Nb et 555 nm pour le Zircaloy-4). Pour eux, cette lente diminution de la concentration en oxygène entre les phases oxyde et métal est caractéristique de la présence d'une phase de sous-oxyde.



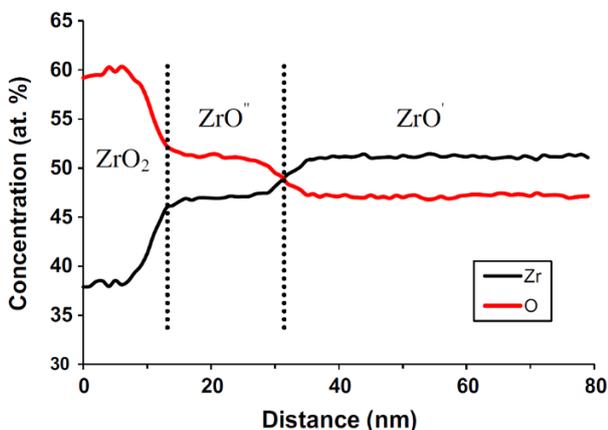
(a) Oxyde formé sur Zr-2,5Nb.



(b) Oxyde formé sur Zircaloy-4.

FIGURE 1.17 – Profils d'oxygène à l'interface oxyde/métal mettant en évidence la présence d'un sous-oxyde (d'après les analyses EDS de [Yilmazbayhan et al. \(2006\)](#)).

[Ni et al. \(2012\)](#) ont réalisé des analyses très fines par sonde atomique tomographique (SAT) et montrent que le sous-oxyde est composé de deux sous-zones : une zone  $ZrO''$  plus riche en oxygène qu'en zirconium et une zone  $ZrO'$  plus riche en zirconium qu'en oxygène (voir Figure 1.18a) Ils observent néanmoins des zones où l'oxyde est directement en contact avec le métal (voir Figure 1.18b), notamment dans les zones où le front d'oxydation est particulièrement avancée.



(a) Mise en évidence des sous-zones du sous-oxyde.

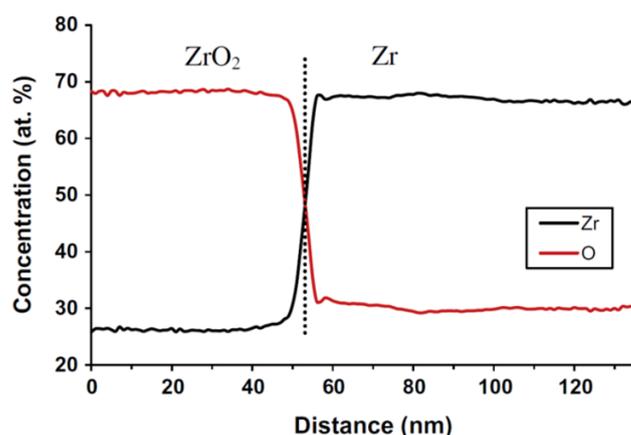
(b) Interface franche entre  $ZrO_2$  et Zr.

FIGURE 1.18 – Profils d'oxygène et de zirconium à l'interface oxyde/métal obtenu pour l'alliage ZIRLO (d'après les analyses SAT de [Ni et al. \(2012\)](#)).

Le rôle du sous-oxyde reste encore à éclaircir mais [Hu et al. \(2015\)](#) suggèrent que sa présence est à relier avec une bonne résistance à l'oxydation. En effet, le sous-oxyde est observé dans les zones de retard à l'oxydation. De plus, d'après [de Gabory et al. \(2015\)](#), cette phase est présente en pré-transition mais elle disparaît après la transition cinétique, où l'oxydation du Zr accélère.

Bisor (2010) indique que la présence de sous-oxyde ( $Zr_3O$  en l'occurrence) est favorisée lors de l'oxydation d'un substrat hydruré. En effet, le système  $Zr_3O/ZrH_2$  a un rapport de Pilling et Bedworth (RPB) de 0,96 contre 1,45 pour le système  $ZrO_2/ZrH_2$ . L'hydrure de zirconium s'oxydant plus rapidement qu'un substrat vierge d'hydrogène, la présence d'un sous-oxyde ne peut, dans ce cas, être relié à une bonne résistance à l'oxydation.

### 1.5.2 Macrostructure de la couche

Le cliché MEB d'une couche d'oxyde de  $1,8 \mu\text{m}$  d'épaisseur présenté en Figure 1.19 montre que l'interface interne présente des ondulations. Sur cette figure, la période vaut environ  $1,2 \mu\text{m}$  et l'amplitude est proche de  $500 \text{ nm}$ . L'avancée de l'oxyde dans le métal n'est donc pas uniforme : on parle de zones d'avancée ou de retard à l'oxydation. D'après Parise (1996), les ondulations sont irrégulières, tant en période qu'en amplitude, mais semblent s'amplifier avec l'augmentation de l'épaisseur. D'après Bossis *et al.* (2001), l'amplitude des ondulations augmente jusqu'à un maximum durant la phase de pré-transition et chute directement après la transition.

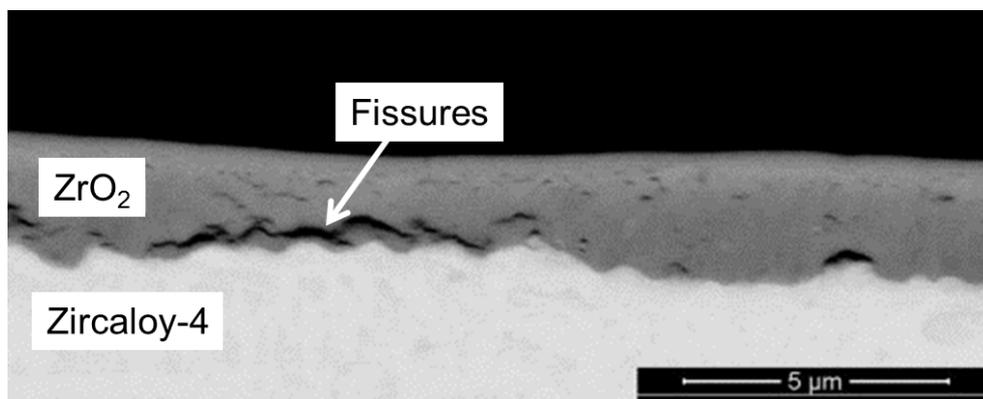


FIGURE 1.19 – Cliché MEB d'une couche d'oxyde d'environ  $1,8 \mu\text{m}$  formée sur Zircaloy-4. Les ondulations de l'interface interne ont une amplitude d'environ  $1,2 \mu\text{m}$  et une période d'environ  $500 \text{ nm}$  (d'après Platt *et al.* (2014)).

Le but de ces ondulations d'interface interne serait de minimiser l'énergie mécanique totale du système oxyde/métal. En effet, comme expliqué dans les Sections 1.3.7.2, la croissance de la zircone s'accompagne de fortes contraintes de compression dans l'oxyde et de contraintes de traction dans le métal. L'amplification des ondulations viendrait de l'état mécanique induit par les ondulations elles-mêmes. En effet, Bossis *et al.* (2001), se basant sur les calculs mécaniques de Parise *et al.* (1998), explique que le flux d'oxygène dans les zones de retard à l'oxydation (soumises à une contrainte hydrostatique de compression élevée freinant la diffusion) est infé-

rieur au flux d'oxygène dans les zones d'avancée du front.

L'ondulation de l'interface interne est souvent mis en lien avec la fissuration latérale de l'oxyde. En effet, les fissures parallèles à l'interface interne se situent préférentiellement dans les zones de retard à l'oxydation (voir Figure 1.19). Des calculs mécaniques réalisés par [Parise et al.](#) montrent effectivement que l'ondulation de l'interface induit, dans l'oxyde, une contrainte de traction perpendiculaire à l'interface dans les zones de retard à l'oxydation, susceptibles d'expliquer la fissuration de la zircone dans ces zones.

### 1.5.3 Microstructure de la couche

Les travaux de [Motta et al. \(2005\)](#) et de [Yilmazbayhan et al. \(2006\)](#) ont montré que la couche d'oxyde a une structure stratifiée de grains colonnaires et équiaxes ; les grains colonnaires étant prédominants dans la partie interne de l'oxyde et les grains équiaxes aux interfaces interne et externe. Les grains colonnaires, associés à la zircone monoclinique, font entre 100 et 500 nm de haut et ont un diamètre compris entre 10 et 50 nm. Les grains équiaxes, composés de zircone quadratique, font entre 5 et 20 nm de diamètre. Sur la Figure 1.20, on peut voir la morphologie des grains d'oxyde formé après la transition cinétique sur Zircaloy-4 oxydé pendant 90 jours à 360 °C en eau pure. D'après [de Gabory et al. \(2015\)](#), l'épaisseur formée en post-transition (800 nm) a la même microstructure que l'oxyde formé en pré-transition. On peut également observer que la couche formée pendant la transition est composée de grains équiaxes.

### 1.5.4 Phases constitutives

#### 1.5.4.1 Dans l'oxyde

La Figure 1.21 montre la cartographie de phases d'une couche d'oxyde d'un alliage Zr-1Nb formée à 360 °C en conditions représentatives REP. On observe que l'oxyde est constitué majoritairement de zircone monoclinique ( $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>) mais d'autres travaux ont mis en évidence une proportion non négligeable de zircone quadratique ( $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>), localisée essentiellement à l'interface interne. [Yilmazbayhan et al. \(2006\)](#) rapportent avoir observé périodiquement la présence de  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> dans l'épaisseur d'oxyde. La présence de zircone quadratique, qui ne devrait pas exister aux températures étudiées, est induite selon [Godlewski et al. \(2000\)](#) par la présence de fortes contraintes de compression à l'interface interne (voir Section 1.3.7.2), ainsi que par la

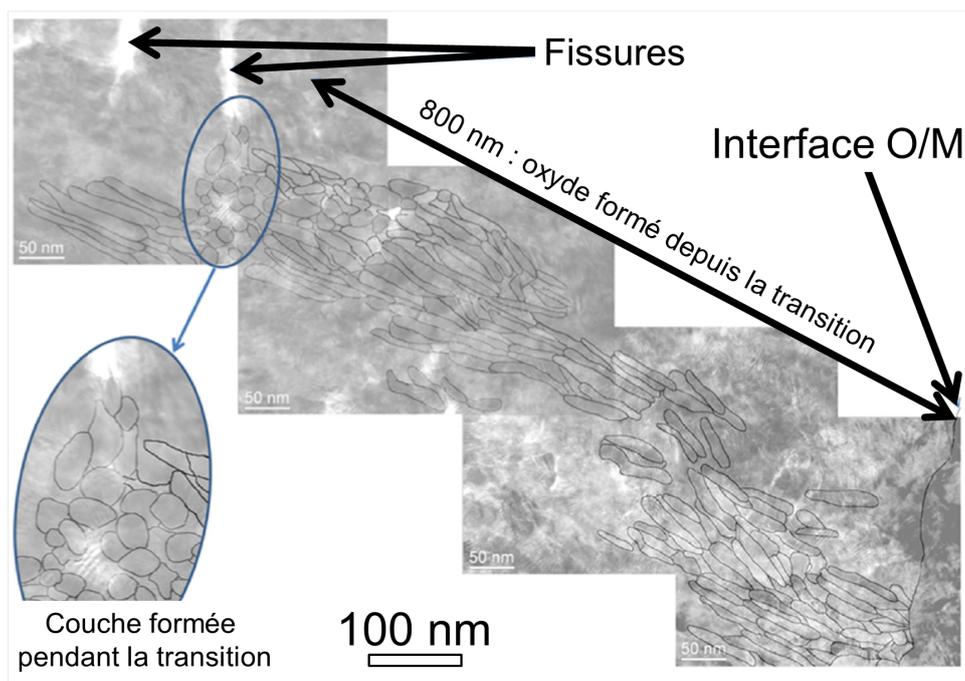


FIGURE 1.20 – Assemblage de plusieurs clichés MET montrant la morphologie des grains d’oxyde formé sur Zircaloy-4 à 360 °C en eau pure, après la transition cinétique. On remarque que la couche formée pendant la transition est formée de grains équiaxes (de Gabory *et al.*, 2015).

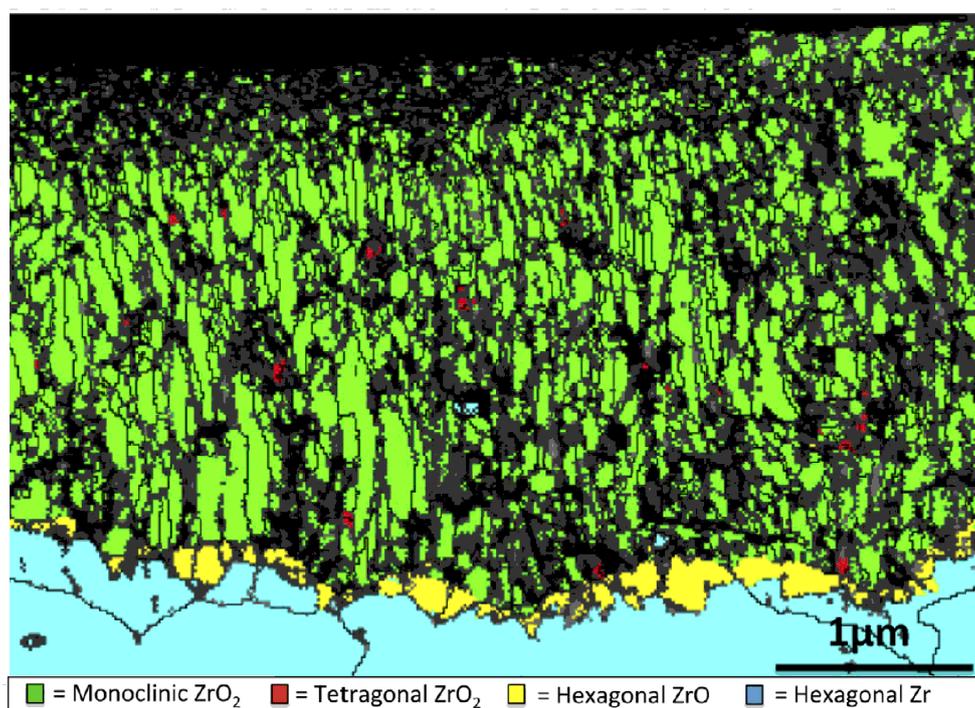


FIGURE 1.21 – Cartographie de phases réalisée par t-EBSD sur une couche d’oxyde d’un alliage Zr-1Nb formée à 360 °C en conditions représentatives REP. Les zones noires sont non-indexées (d’après Hu *et al.* (2015)).

petite taille des grains, selon [Yilmazbayhan et al. \(2006\)](#)

La proportion de phase quadratique est difficile à mesurer. Les valeurs rapportées sont très faibles (entre 1 et 3%) lorsqu'on les mesure sur les lames minces ([Hu et al., 2015](#); [Garner et al., 2014](#)). Étant donné que la préparation de ce type d'échantillon engendre la relaxation des contraintes et que cette phase est en grande partie stabilisée par l'état mécanique de compression, on est en droit de penser que cette valeur de fraction de phase est sous-estimée. Les valeurs mesurées par DRX et Raman (techniques qui conservent l'état mécanique) sont plus importantes. Elles varient entre 4 et 15% en moyenne dans l'intégralité de l'oxyde selon les mesures DRX de [Pétigny et al. \(2000\)](#) avec une forte concentration de phase quadratique à l'interface oxyde/métal (entre 40 et 80%) selon les mesures Raman de [Godlewski et al. \(2000\)](#). [Lin et al. \(2004\)](#), qui attribuent un rôle protecteur de la phase quadratique vis-à-vis de l'oxydation, observe une diminution de la fraction moyenne de  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> en fonction du temps d'oxydation (voir Figure 1.22). [Garner et al. \(2014\)](#) associe cette diminution à la transformation continue des grains de  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> en  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>.

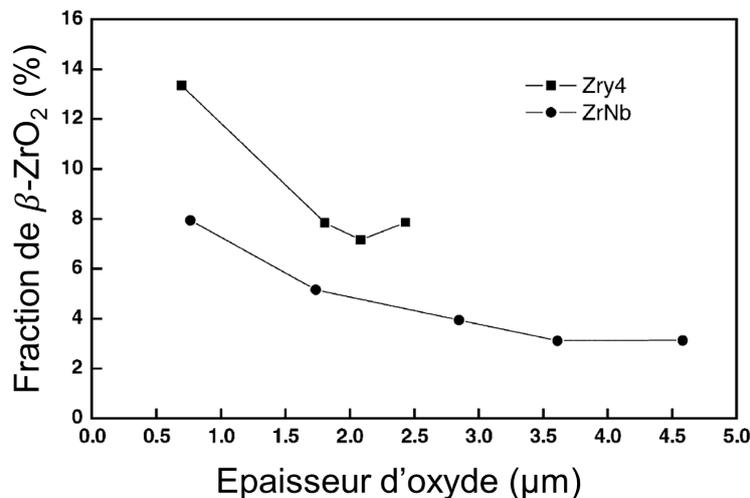
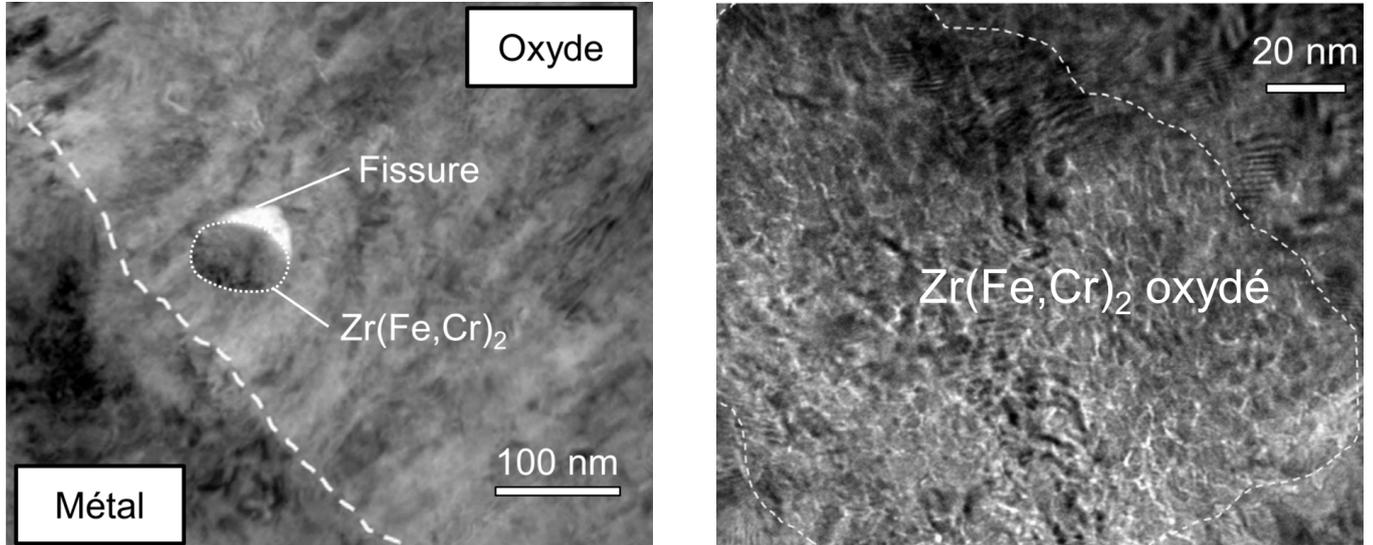


FIGURE 1.22 – Fraction volumique moyenne de phase quadratique en fonction du temps d'oxydation (caractérisé ici par l'épaisseur d'oxyde) pour du Zircaloy-4 et du Zr-2.5Nb (obtenu par DRX par [Lin et al. \(2004\)](#)).

Dans l'oxyde, on retrouve également des précipités de phase secondaire, initialement présents dans le métal, qui contiennent des éléments d'alliage. Par exemple, dans le Zircaloy-4, le fer et le chrome forment avec le zirconium des phases de Laves Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>. L'état métallique ou oxydé de ces précipités dépend de leur position dans la couche d'oxyde ([Pêcheur, 1993](#)). Près de l'interface oxyde/métal, les précipités sont encore à l'état métallique (Figure 1.23a).

A plus d'un micromètre de l'interface interne, la majorité des précipités est oxydée. Comme l'observent [de Gabory et al. \(2015\)](#), ces précipités sont constitués de grains équiaxes de  $\beta\text{-ZrO}_2$  (Figure 1.23b) stabilisée par les éléments d'alliage, la petite taille des grains (10 nm environ) et la contrainte générée par l'expansion volumique retardée. Le chrome est réparti uniformément dans le précipité et le fer est soit observé en périphérie, soit dissout dans la zircone environnante.



(a) Précipité  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  à l'état métallique dans l'oxyde formé sur Zircaloy-4, proche de l'interface interne.

(b) Grains équiaxes de zircone quadratique dans un précipité de  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  oxydé, observé à 800 nm de l'interface interne.

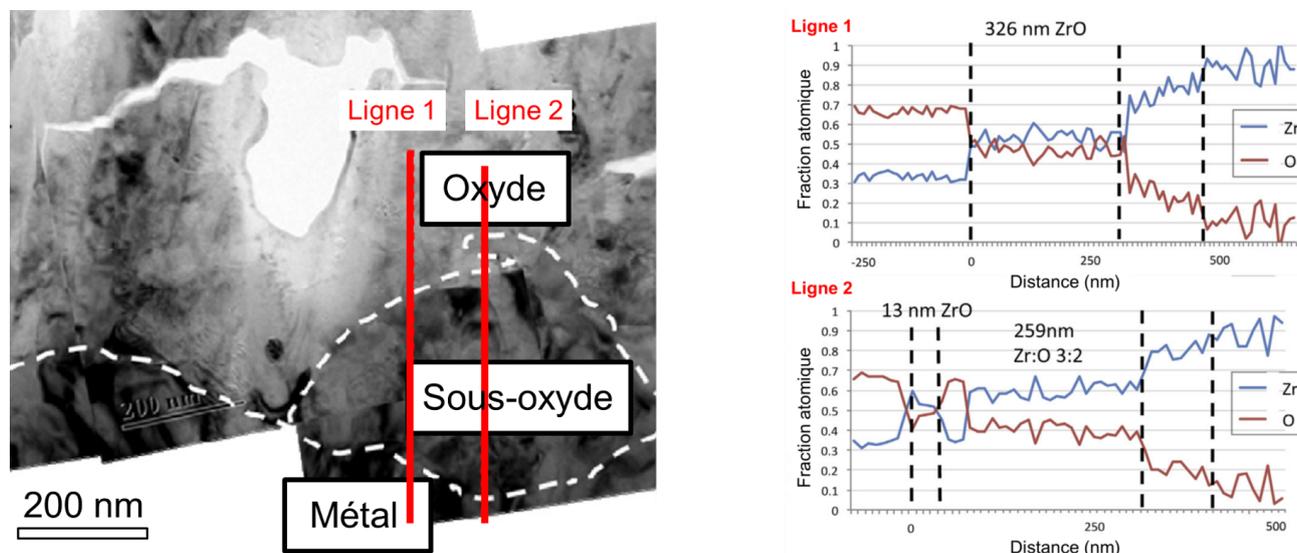
FIGURE 1.23 – Clichés MET de précipités de phases secondaires dans l'oxyde de Zircaloy-4 obtenus par [de Gabory et al. \(2015\)](#).

#### 1.5.4.2 Dans le sous-oxyde

Comme présenté dans la Section 1.5.1, certains auteurs ont rapporté la présence d'une phase intermédiaire à l'interface interne, dans les zones de retard à l'oxydation (voir Figure 1.24). De structure complexe, avec une stœchiométrie différente de celles de la couche d'oxyde et du métal sous-jacent, cette région est riche en oxygène (40 à 50%) et est identifiée comme la phase de sous-oxyde  $\text{ZrO}$ . Selon [Ni et al. \(2012\)](#), le sous-oxyde est un mélange de plusieurs phases :

- $\alpha\text{-ZrO}_2$ ,
- $\beta\text{-ZrO}_2$
- $\omega\text{-Zr}$  (distorsion de  $\alpha\text{-Zr}$  due à une haute concentration d'oxygène en solution solide),
- $\alpha\text{-Zr}$ ,
- $\text{Zr}_3\text{O}$  (oxygène en insertion dans une maille rhomboédrique d'atomes zirconium),

ainsi que d'autres phases non-identifiées. [de Gabory et al. \(2015\)](#) observent sur des lames minces de Zircaloy-4 et de ZIRLO oxydés à 360 °C les deux sous-zones identifiées par [Ni et al. \(2012\)](#) comme ZrO'' et ZrO'. La première, ZrO'', est constituée d'une phase ZrO cubique ( $a = 0,46258 \text{ nm}$ ) contenant entre 45 et 55% d'oxygène. L'épaisseur observée de cette sous-couche est de 60 à 75 nm en stade pré-transitoire et de 5 à 10 nm après transition. La continuité de ZrO'' est interrompue à certains endroits par des grains de Zr<sub>3</sub>O rhomboédriques de 80 à 100 nm de long. La seconde, ZrO', serait constituée de  $\omega$ -Zr contenant entre 30 et 35% d'oxygène. Cette sous-couche n'est observée qu'en stade pré-transitoire et mesure 150 à 200 nm d'épaisseur.



(a) Cliché MET du sous-oxyde, situé à l'interface interne dans une zone de retard à l'oxydation. Les lignes rouges correspondent aux analyses EELS de la Figure 1.24b.

(b) Profils de concentration de l'oxygène et du zirconium obtenus par Spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) qui montre que la zone entourée en pointillés sur la Figure 1.24a a une stœchiométrie différente du métal et de l'oxyde et est donc bien identifiée comme la phase intermédiaire de sous-oxyde.

FIGURE 1.24 – Phase intermédiaire de sous-oxyde (d'après [Hu et al. \(2015\)](#)).

### 1.5.4.3 Dans le métal

Comme prédit par le diagramme de phase de la Figure 1.3 (p. 19) et comme on peut l'observer sur la Figure 1.21, le zirconium est dans sa structure hexagonale  $\alpha$ -Zr. Des précipités intermétalliques, formés avec les éléments d'alliage, sont aussi observés. Selon [de Gabory et al. \(2015\)](#), qui a caractérisé au MET des couches d'oxyde formées sur Zircaloy-4 (voir Figure 1.25a), les précipités équiaxes Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> (de rayon compris entre 100 et 250 nm) ont une structure hexagonale de phase de Laves.

Près de l'interface oxyde/métal sont observés des hydrures de zirconium (Figure 1.25b). Ces phases, de forme allongée (150 à 300 nm de long et 40 à 60 nm d'épaisseur d'après [de Gabory et al.](#)) sont identifiées comme étant des hydrures  $\delta$  (voir Section 1.4.1).

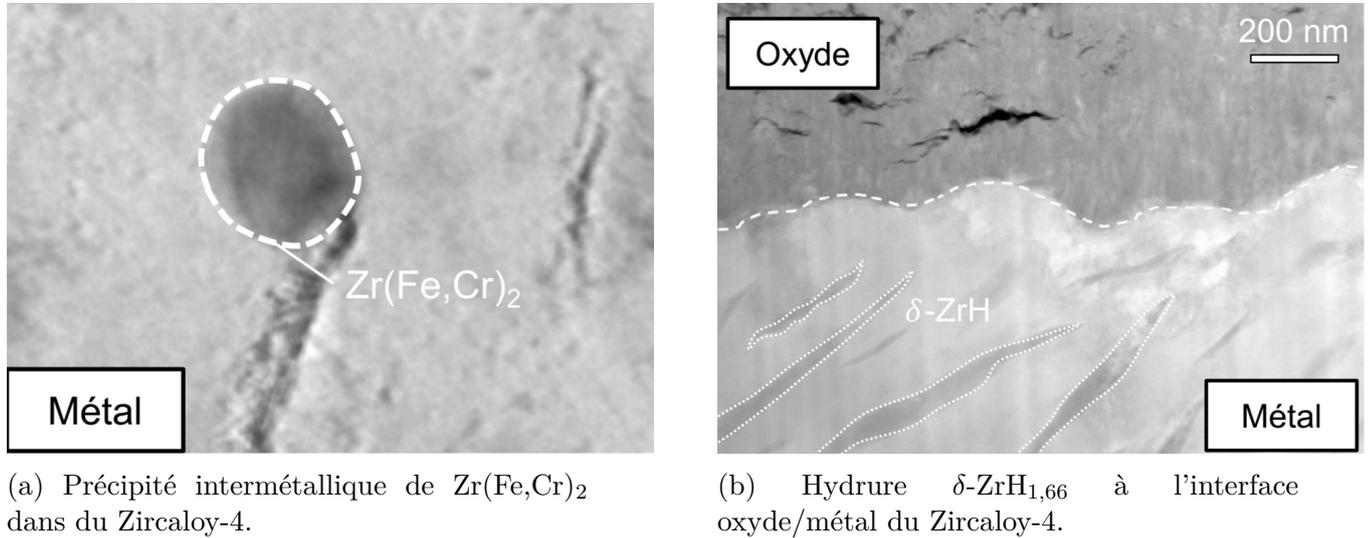


FIGURE 1.25 – Clichés MET effectués dans le métal par [de Gabory et al.](#) (2015)

### 1.5.5 Représentation schématique

Le schéma présenté en Figure 1.26, réalisé à partir des différentes observations citées ci-dessus, permet de rendre compte de la complexité morphologique des couches de corrosion du zirconium (en pré-transition). On y retrouve les grains colonnaires de zircone monoclinique, les grains équiaxes de zircone quadratique et les précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  à l'état métallique ou oxydé. Une fissure latérale localisée dans une zone de retard à l'oxydation est représentée. L'interface interne est ondulée : elle est franche dans la zone d'avancée du front d'oxydation alors que le métal et l'oxyde sont séparés par le sous-oxyde dans la zone de retard du front. Les différentes zones du sous-oxyde sont indiquées. Enfin, dans le métal proche de l'interface, les hydrures de zirconium de forme allongée sont représentés.

### 1.5.6 Texture cristallographique des couches de zircone

Les films d'oxyde qui se développent sur les alliages de zirconium sont fortement texturés. D'après [Lin et al.](#) (2004), la texture cristallographique de l'oxyde dépend de celle du substrat sur lequel il s'est développé, mais reste la même durant le processus d'oxydation. Plusieurs auteurs ([Lin et al.](#), 2004; [Yilmazbayhan et al.](#), 2006; [Pétigny et al.](#), 2000) ont mesuré la texture

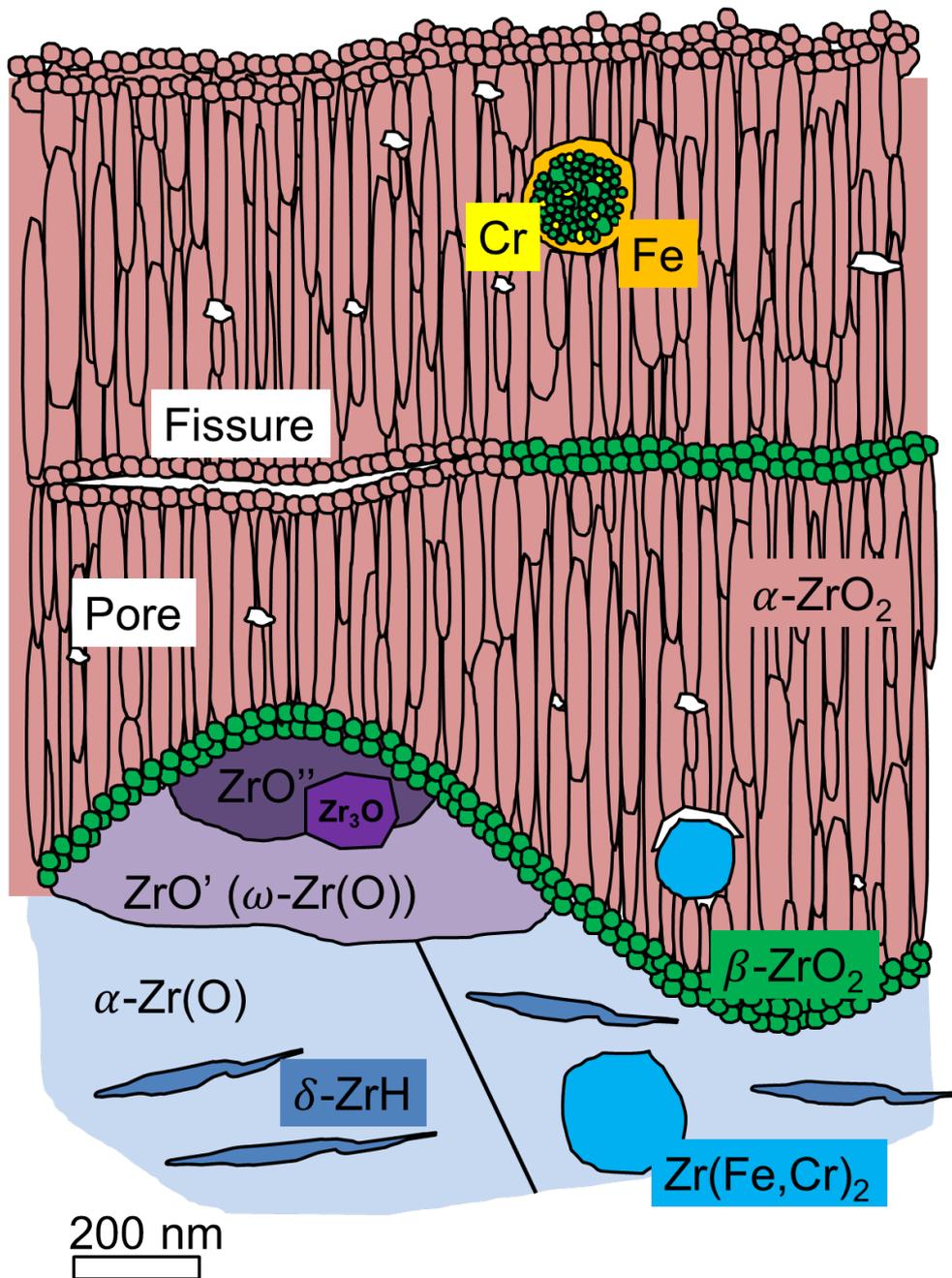


FIGURE 1.26 – Présentation schématique de la morphologie de la couche de zircone et du substrat.

cristallographique de la zircone monoclinique développée sur différents alliages de zirconium. La plupart des résultats montrent que le plan  $(10\bar{m})$  avec  $m = 2, 3, 4, 6$  est parallèle à l'interface oxyde/métal (voir Figure 1.27).

Garner *et al.* (2014) ont réalisé une cartographie d'orientations cristallines sur une lame mince prélevée sur un oxyde de Zircaloy-4 (106 jours d'oxydation à 350 °C, 2,1  $\mu\text{m}$ ) en section transverse. Sur la Figure 1.28 issue de leurs travaux, on peut voir la microstructure de la

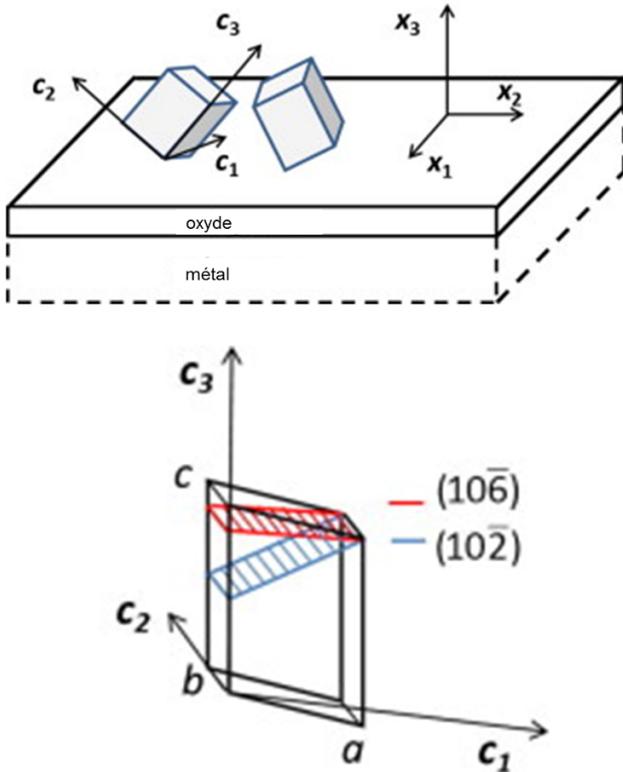


FIGURE 1.27 – Texture cristallographique de la zircone monoclinique (d’après [Berdin et al. \(2015\)](#)).

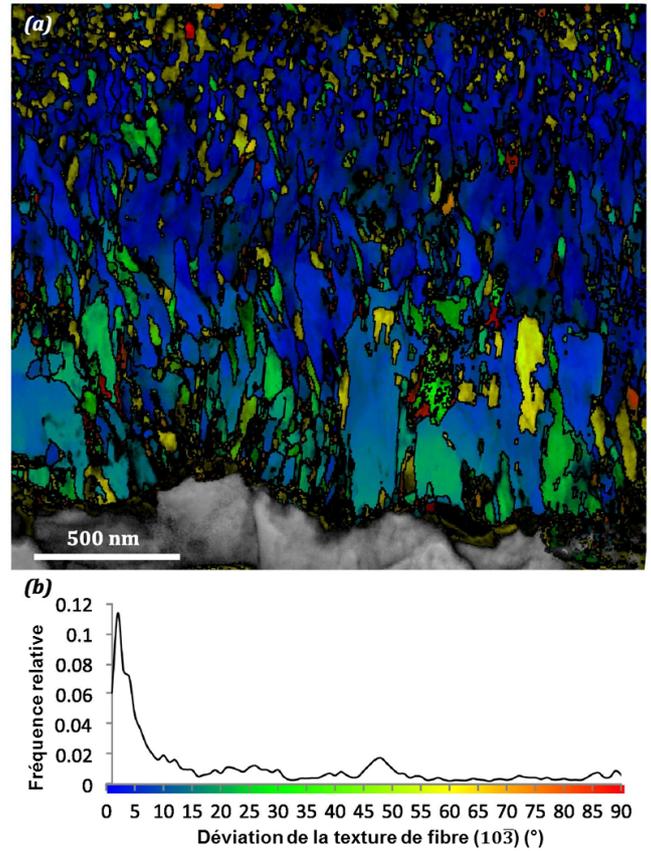


FIGURE 1.28 – Cartographie d’orientations cristallines obtenue par [Garner et al. \(2014\)](#) sur une lame mince de zircone. Le code couleur rend compte de la déviation de chaque grain à la texture de fibre  $(10\bar{3})$ .

couche d’oxyde mais aussi la texture à travers le code couleur. Le graphe qui accompagne la figure montre que la majorité des grains de  $\alpha\text{-ZrO}_2$  est orientée dans le sens de la texture de fibre  $(10\bar{3})$ .

### 1.5.7 Evolution microstructurale de la couche en cours de croissance

En utilisant la technique de caractérisation par Diffraction des Rayons X au rayonnement synchrotron, [Motta et al. \(2005\)](#) ont réussi à proposer un mécanisme complet d’évolution microstructurale permettant de décrire la croissance de couche de zircone sur les alliages de zirconium. La Figure 1.29 illustre le mécanisme proposé, dont voici les étapes :

- (a) Formation de grains équiaxes de zircone quadratique métastable en raison de la petite taille des grains et des contraintes de compression dues au rapport de Pilling et Bedworth. D’après [Garner et al. \(2014\)](#), cette premier couche d’oxyde montre une large gamme d’orientations cristallines, un haut niveau de porosité et croît très rapidement.

- 
- (b) Les grains de  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> favorablement orientés continuent de croître et deviennent colonnaires. A partir d'une taille critique, ces grains se transforment en zircone monoclinique. Les autres grains de  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> restent incorporés à l'oxyde. La fraction volumique de joints de grains et les désorientations entre grains diminuent, ce qui peut provoquer un ralentissement de la cinétique d'oxydation.
- (c) A partir d'une certaine longueur, les grains colonnaires de  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> ne peuvent plus croître, freinés par l'accumulation de contraintes locales dues aux désaccords cristallins entre grains voisins. De nouveaux grains se forment donc à leur extrémité, se cristallisant dans la structure quadratique rendue possible grâce, encore, à leur taille réduite. Les nouveaux grains, favorablement orientés, vont alors, aux aussi, croître, devenir colonnaires et se transformer en  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>.
- (d) L'accumulation de contraintes va provoquer la fissuration de la couche d'oxyde. C'est à ce moment qu'intervient la transition cinétique. Le milieu oxydant pénétrerait profondément dans la couche d'oxyde via un réseau de fissures et de pores interconnectés. Il y a formation rapide d'une couche de grains équiaxes, avec une forte teneur en zircone quadratique (comme observé par [de Gabory et al. \(2015\)](#)).
- (e) et (f) Le cycle de croissance recommence périodiquement.

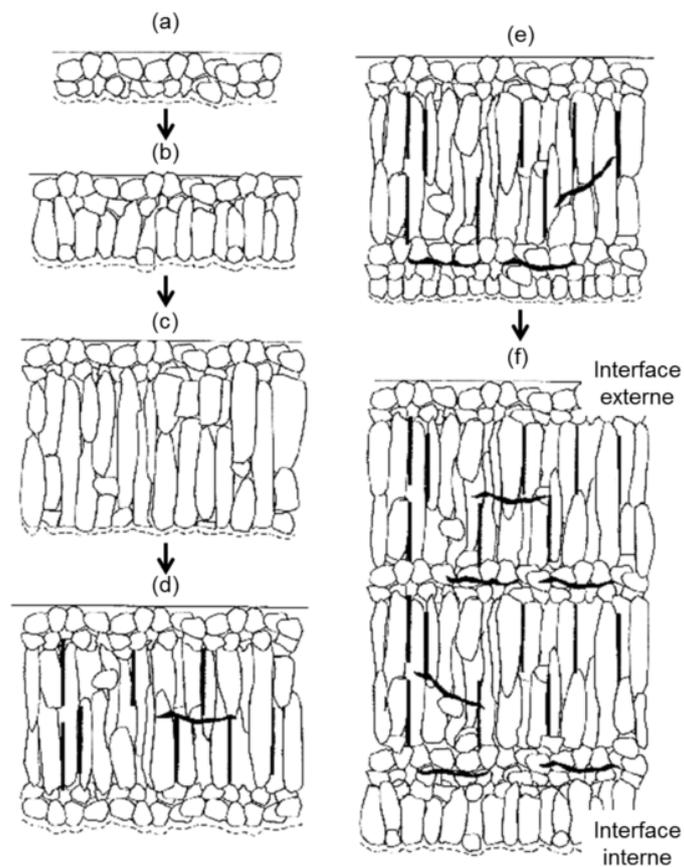


FIGURE 1.29 – Les principales étapes du mécanisme de croissance de la zircone proposé par [Motta et al. \(2005\)](#). Le sens de croissance de l'oxyde est indiqué par les flèches.

## 1.6 État de l'art de la modélisation numérique de l'oxydation des alliages de zirconium

Dans la Section 1.3 (p. 21), nous avons introduit l'écart que présente la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium avec celle que prévoit le modèle de Wagner. En effet, le modèle prévoit une croissance parabolique de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps alors que les points expérimentaux montrent une évolution sous-parabolique, voire cubique. Comme présenté dans la Section 1.3.7 (p. 31), plusieurs phénomènes pourraient expliquer cet écart entre la théorie et l'expérience, notamment la variation des chemins de diffusion de l'oxygène pendant la croissance de la couche, l'influence des contraintes de croissance ou bien la fissuration.

Plusieurs auteurs ont eu recours à la simulation numérique pour comprendre l'influence de ces différents paramètres sur la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium. La simulation numérique repose sur la mise en œuvre de modèles théoriques. Pour l'oxydation du zirconium, qui est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde (voir Section 1.3.2, p. 23), on utilise en général les lois de Fick, présentées dans la Section 1.3.3. Pour des cas simplifiés de diffusion, il existe bien évidemment des solutions analytiques aux équations aux dérivées partielles qu'introduisent ces lois. Il en existe également pour des cas plus complexes, tel que le modèle de Debuigne (1966) qui traite de la diffusion de type Fick dans deux milieux séparées par une interface mobile.

Cependant, la simulation numérique devient nécessaire lorsque les modèles deviennent plus élaborés : paramètres qui varient dans le temps ou en fonction d'autres paramètres, couplage multi-physiques (mécanique, thermique, etc). Différentes méthodes numériques sont utilisées pour résoudre les équations de la diffusion. Comme nous le verrons par la suite, les méthodes de discrétisation, telles que la méthode des différences finies (MDF) ou des éléments finis (MEF), sont souvent utilisées. Ces méthodes sont présentées en Annexe A.

Pour notre part, nous avons utilisé le code de calcul par éléments finis Cast3M pour résoudre, entre autres, les équations de la diffusion. Dans cette section, nous présentons, dans un premier temps, le problème que pose la mobilité de l'interface oxyde/métal dans la méthode des éléments finis. Dans un second temps, sont présentées les solutions par certains auteurs pour résoudre ce problème.

### 1.6.1 Problème de l'interface oxyde/métal et solutions potentielles

La méthode des éléments finis consiste à calculer une solution approchée d'un problème variationnel. L'idée de base consiste à résoudre le problème dans un espace de dimension finie  $\mathcal{M}$ . La construction de  $\mathcal{M}$  repose sur la notion géométrique de maillage (voir Figure 1.30), qui est un ensemble de sous-domaines, appelés éléments, décomposants  $\Omega$ . Ces éléments sont de forme et de taille arbitraires. Suivant le type d'éléments utilisé, un certain nombre de points, appelés noeuds, est défini dans chaque élément du maillage. Le champ solution du problème est alors composé des solutions nodales  $C_i$  en chaque noeud  $i$ . Le problème continu devient un problème discret.

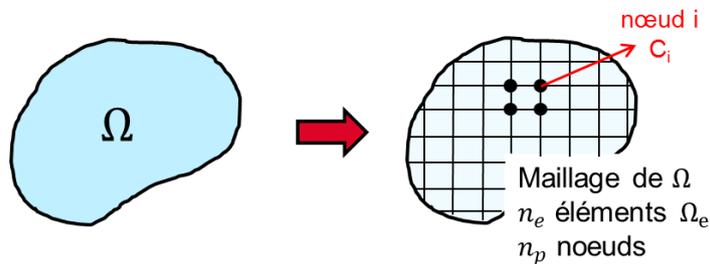


FIGURE 1.30 – Décomposition du domaine  $\Omega$  en sous-domaines  $\Omega_e$ , appelés éléments, définissant les noeuds  $i$ , lieux d'interpolation du champ solution.

Chaque type d'élément est associé à des fonctions d'interpolation continues et dérivables par morceaux. Le champ solution du problème va être approché à l'aide des fonctions d'interpolation. L'approximation d'une fonction  $C(\underline{x}, t)$  (en l'occurrence le champ de concentration) sur un domaine géométrique discrétisé par un maillage comportant  $n$  noeuds s'effectue comme une combinaison linéaire des fonctions d'interpolation  $N_i(\underline{x})$  :

$$C(\underline{x}, t) = \sum_{i=1}^n C_i(t) N_i(\underline{x}) \quad (1.19)$$

avec :

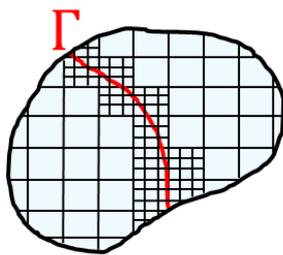
- $C_i(t)$  la valeur de la solution au noeud  $i$  et au temps  $t$  (en régime stationnaire  $C_i(t) = C_i$ ),
- $N_i(\underline{x})$  la fonction d'interpolation au noeud  $i$ .

Pour un problème de diffusion dans deux milieux séparés par une interface mobile, comme celui présenté à la Section 1.3.4, il y a discontinuité de concentration et de propriétés à l'interface.

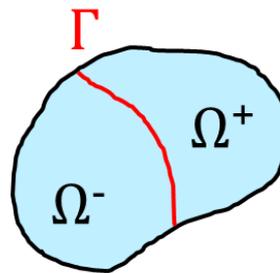
Dans la méthode des éléments finis standards, les fonctions d'interpolation  $N_i$  ne permettent pas de décrire ces discontinuités. La MEF a donc été adaptée pour pouvoir résoudre ce problème. Pour les problèmes avec des interfaces mobiles, il existe plusieurs méthodes de suivi de front (*front tracking* en anglais) que nous présentons brièvement dans cette section.

### 1.6.1.1 Maillage évolutif

Les méthodes de maillage évolutif permettent d'adapter la densité du maillage dans les zones où il est utile de représenter au mieux les processus physiques. Ainsi le maillage est raffiné aux interfaces des différentes phases où il existe des discontinuités de solutions (voir Figure 1.31a). L'adaptation du maillage peut être réalisée, soit en ajoutant et en retirant des noeuds au cours des pas de temps, soit en relocalisant les noeuds dans les zones souhaitées (Dutil *et al.*, 2011).



(a) Maillage du domaine biphasé  $\Omega$  avec une densité plus importante aux abords de l'interface  $\Gamma$ .



(b) Définition du domaine biphasé  $\Omega$  avec une fonction *level set*.

FIGURE 1.31 – Solutions possibles pour le suivi de l'interface mobile  $\Gamma$ .

### 1.6.1.2 X-FEM et *level set*

Les méthodes de courbes de niveau (ou *level set method*) permettent de représenter une interface mobile  $\Gamma$  dans un domaine  $\Omega$ . L'idée est de définir une fonction distance (ou « *level set* ») qui vaut 0 à l'interface, qui est positive dans une phase et négative dans l'autre (voir Figure 1.31b). La valeur de la *level set* indique la distance signée à l'interface. La plupart du temps, cette méthode est utilisée avec des éléments finis étendus - ou *eXtended Finite Element Method* (X-FEM) - développés pour améliorer la convergence de la MEF en présence de singularité. En effet, les X-FEM sont dotés de fonctions d'interpolation permettant de décrire une discontinuité tout en respectant les conditions aux limites.

Ces deux méthodes - remaillage ou X-FEM - sont surtout utilisées pour la modélisation de la fissuration ou du changement de phase en température. Ces méthodes demandent beaucoup de ressources informatiques, que ce soit pour raffiner le maillage au cours du calcul ou l'utilisation de X-FEM. C'est pourquoi les simulations existantes de l'oxydation des alliages de zirconium reposent sur la MEF standard ou la MDF.

## 1.6.2 Modèles d'interface franche

Nous présentons d'abord le modèle du code EKINOX, basé sur la MDF, puis celui développé par Favergeon (2001) qui utilise la MEF standard.

### 1.6.2.1 Code EKINOX

EKINOX (Estimation KINetics OXidation, développé au CEA) est un code à une dimension utilisant la méthode des différences finies explicites (en temps) comme algorithme d'intégration (Desgranges *et al.*, 2004; Bertrand, 2006). Pour plus de détails sur la MDF et les schémas numériques, voir Annexe A. Le modèle se présente comme un domaine de taille finie et variable modélisant un métal recouvert par une épaisseur d'oxyde initiale, le tout discrétisé en  $N_s$  tranches d'épaisseurs initiales égales (voir Figure 1.32).

Dans le domaine, la diffusion des espèces chimiques (le métal  $M$  et ses lacunes  $V_M$ , l'oxygène  $O$  et ses lacunes  $V_O$ ) est prise en compte à travers le calcul explicite des flux de lacunes. La concentration de chaque espèce  $k$  est considérée uniforme dans chaque tranche  $N_i$ . De plus, la somme des concentrations d'une espèce chimique et de ses lacunes est égale à 1 (condition d'occupation totale des sites). Les interfaces sont soumises à des conditions aux limites sur les concentrations et leurs déplacements sont calculés selon la loi de Stefan :

$$(C_i^k - C_{i+1}^k) \frac{dX}{dt} = D_{i+1}^k \left( \frac{\partial C_{i+1}^k}{\partial x} \right)_{N_{i+1}} - D_i^k \left( \frac{\partial C_i^k}{\partial x} \right)_{N_i} \quad (1.20)$$

avec  $\frac{dX}{dt}$  la vitesse de l'interface considérée. Les valeurs indicées  $i$  et  $i + 1$  sont respectivement celles de la tranche à gauche et de celles de la tranche à droite de l'interface.

EKINOX permet de calculer des profils de concentration et des cinétiques d'oxydation en unidirectionnel. Par exemple, Corvalàn-Moya *et al.* (2010) ont simulé l'oxydation à haute température (1200 °C) d'une gaine en alliage de zirconium lors d'un accident de perte de réfrigérant

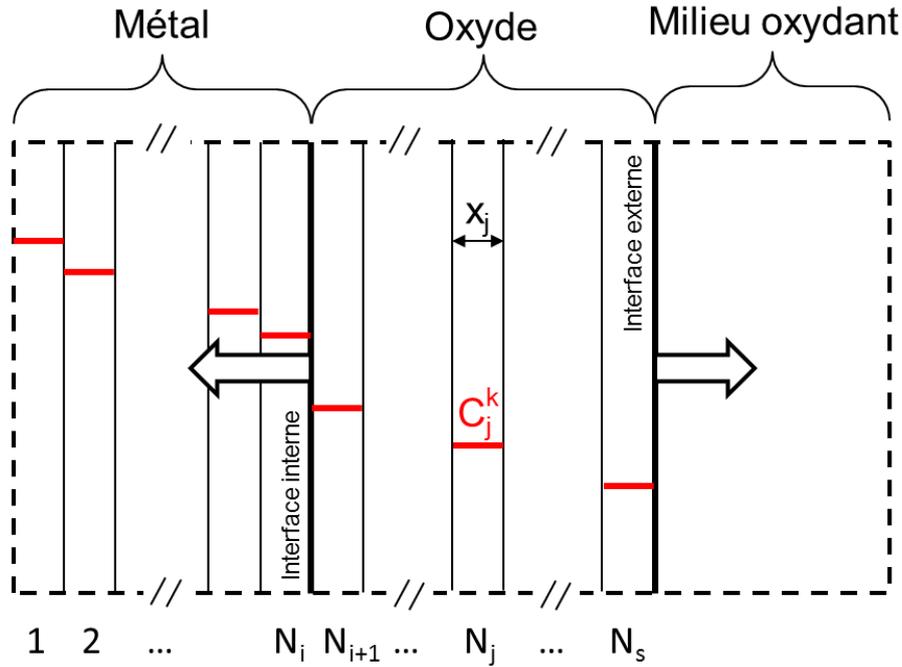


FIGURE 1.32 – Représentation graphique de la discrétisation spatiale du code EKINOX. Les traits rouges représentent les concentrations de l'espèce  $k$ , uniformes dans chaque tranche  $N_i$ .

primaire (APRP). La diffusion a lieu dans trois phases différentes : l'oxyde, la phase  $\alpha$ -Zr et la phase ex- $\beta$ -Zr apparue pendant l'accroissement de température du réacteur. Ils ont ainsi pu estimer le temps critique au-delà duquel a lieu la transition ductile-fragile de la gaine en calculant le temps que met l'oxygène à atteindre une certaine concentration dans la phase ex- $\beta$ -Zr.

Dans les mêmes conditions accidentelles, [Mazeres et al. \(2013\)](#) ont utilisé le code EKINOX pour prendre en compte l'effet de l'hydrogène sur les limites de solubilité de l'oxygène dans les différentes phases du système étudié précédemment par [Corvalán-Moya et al.](#) En comparant les profils de diffusion de l'oxygène calculés par EKINOX avec ceux obtenus expérimentalement, ils ont montré que l'hydrogène aurait un effet principalement thermodynamique à l'interface  $\alpha$ -Zr(O)/ $\beta$ -Zr. Cependant, au-delà d'une certaine teneur en hydrogène, leur modèle ne reproduit plus les cinétiques expérimentales, ce qui pourrait être expliqué par une influence de l'hydrogène sur la diffusion de l'oxygène ou bien par un effet thermodynamique mixte de l'hydrogène et des éléments d'alliage (Fe et Cr) qui ont tendance à ségréger à l'interface  $\alpha$ -Zr(O)/ $\beta$ -Zr.

### 1.6.2.2 Modèle de Favergeon

[Favergeon \(2001\)](#) a utilisé la méthode des éléments finis pour développer un modèle mécano-

chimique de l'oxydation du zirconium dans les premiers instants. Son modèle tient compte de l'anisotropie mécanique et cristallographique du métal et de la variation des tenseurs d'élasticité et d'expansion chimique avec la concentration d'oxygène dans le métal. Pour décrire l'influence des contraintes sur la diffusion de l'oxygène dans le métal, le formalisme de Larché et Cahn (1982) est utilisé. Ce formalisme est basé sur la notion de « potentiel de diffusion », qui est une généralisation du potentiel chimique prenant en compte les contraintes. Le flux d'oxygène, obtenu à partir de ce potentiel de diffusion, est donc une fonction de la concentration  $C$  et des composantes du tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  (en notation d'Einstein) :

$$\underline{J} = -D\underline{\nabla}c - \frac{DV_0}{RT}\underline{\nabla} \left( \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl},T} \cdot \sigma_{kl} \cdot \sigma_{ij} + \eta_{ij} \sigma_{ij} \right) C \quad (1.21)$$

avec :

- $D$  le coefficient de diffusion de l'oxygène considéré comme isotrope,
- $V_0$  le volume molaire du solide dans l'état standard,
- $S_{ijkl}$  la composante du tenseur des souplesses telle que la composante du tenseur des déformations  $\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}$ ,
- $\eta_{ij}$  le coefficient d'expansion chimique tel que  $\eta_{ij} = \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial c}_{\sigma_{kl},T}$ .

Les variations des coefficients d'expansion chimique  $\eta_{ij}$  avec la teneur en oxygène sont issues des travaux de Boisot et Béranger (1969). Les courbes de variations des coefficients du tenseur des modules d'élasticité ( $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1}$ ) en fonction de la concentration en oxygène sont issues des travaux de Fischer et Renken (1964) et de Tremblay et Roy (1973).

Pour résoudre les équations de son modèle, Favergeon utilise le code de calcul Cast3M. Le domaine utilisé est un parallélépipède rectangle dont la fibre neutre est portée par l'axe  $\underline{z}$ . Un flux d'oxygène est imposé sur la section gauche du parallélépipède. L'oxygène est supposé ne diffuser que selon la direction  $\underline{z}$ . L'évolution de l'oxydation se déroule comme suit :

- (a) Dissolution de l'oxygène dans le métal jusqu'à saturation à l'interface externe (Figure 1.33a).
- (b) Lorsque le premier élément (de taille  $\Delta z$ ) est en partie saturé (un de ses noeuds a atteint la saturation), la totalité de l'élément est alors transformé en oxyde (Figure 1.33b). Les propriétés de l'oxyde y sont affectées : coefficient de diffusion, comportement mécanique et répartition de l'oxygène (concentrations imposées).

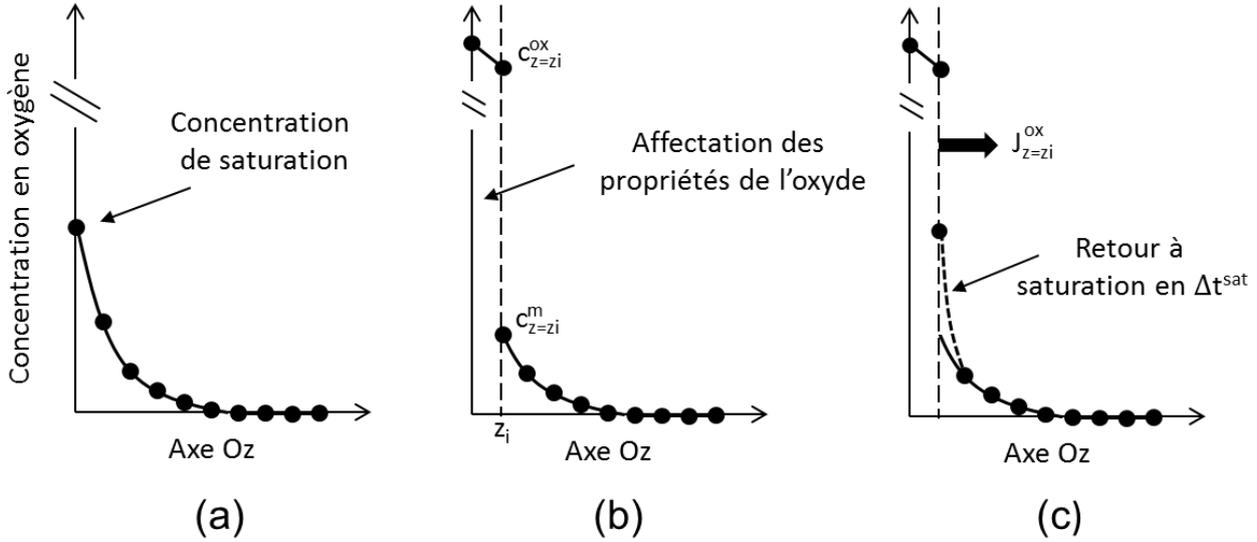


FIGURE 1.33 – Modèle de Favergeon : étapes d'oxydation d'un élément.

(c) Etant donné que la transformation d'une épaisseur  $\Delta z$  ne peut être instantanée, il faut déterminer un temps  $t_1$  au bout duquel l'élément en question sera réellement transformé :

- (1) En  $z = z_i$  (interface interne), la diffusion dans le métal continue mais on y impose le flux  $J_{z=z_i}^{ox}$  provenant du gradient d'oxygène dans l'oxyde.
- (2) L'interface interne met un temps  $\Delta t^{sat}$  pour revenir à saturation (Figure 1.33c).
- (3) On calcule à chaque pas de temps la vitesse effective  $v_{eff}^p$  qu'aurait l'interface interne si la position effective de cette dernière était bien  $z = z_i$  :

$$v_{eff}^p = \frac{\Delta z}{\Delta t^{sat} + p\Delta t} \quad (1.22)$$

avec  $p$  le numéro d'itération et  $\Delta t$  le pas de temps.

- (d) On calcule en parallèle la vitesse  $v_{cm}$  de l'interface telle que la conservation de la masse soit respectée à travers l'interface :

$$v_{cm} = \frac{J_{z=z_i}^{ox} - J_{z=z_i}^{metal}}{C_{z=z_i}^{ox} - C_{z=z_i}^{metal}} \quad (1.23)$$

- (e) Lorsque  $v_{eff}^p = v_{cm}$  (voir Figure 1.34), l'épaisseur  $\Delta z$  est oxydée.

A la fin de cette étape, le calcul fournit un couple  $(t_1, z_i)$  avec  $t_1 = \Delta t^{sat} + p\Delta t$  et  $z_i$  l'épaisseur de l'oxyde. Puis le prochain élément se transforme en oxyde et ainsi de suite.

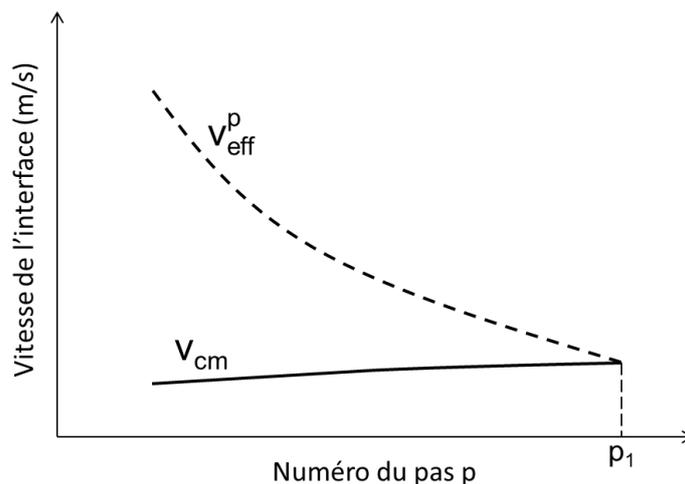


FIGURE 1.34 – Modèle de Favergeon : évolution de la vitesse effective de l'interface et de celle permettant de respecter la conservation de la matière en fonction du numéro du pas de temps. Lorsque ces deux vitesses sont égales, l'épaisseur  $\Delta z$  est oxydée.

L'étude de Favergeon souligne l'influence importante de la solution solide Zr-O sous-jacente à la couche d'oxyde sur les vitesses d'oxydation : plus le métal dissout d'oxygène, plus la vitesse d'oxydation est faible (voir Figure 1.35a et b). De plus, le comportement mécanique anisotrope du zirconium et le couplage diffusion/contraintes font que pour deux textures différentes du métal, la quantité d'oxygène dissoute est plus ou moins importante. Le modèle de Favergeon met également en évidence la présence de fortes contraintes de compression dans le métal à proximité de l'interface interne (voir Figure 1.35c et d) dues à la dissolution de l'oxygène. Il montre que ces contraintes peuvent expliquer la présence de la phase  $\omega$ -Zr (voir Section 1.5.4.2, p. 49). De plus, les gradients de contraintes obtenus à cette interface varient en fonction de l'orientation du métal et agissent globalement sur la vitesse d'oxydation.

### 1.6.3 Modèle d'interface diffuse

Pour résoudre le problème de la discontinuité de propriétés à l'interface mobile, on peut envisager de remplacer l'interface franche par une zone de transition plus ou moins épaisse. Dans cette « interface diffuse », dont le mouvement est régi par une équation cinétique, ni les propriétés, ni la concentration, ne varient de manière brutale.

#### 1.6.3.1 Méthode de champ de phase

La méthode de champ de phase propose de remplacer l'interface franche séparant deux phases par une interface d'épaisseur non-nulle, dite « interface diffuse ». Les différentes phases

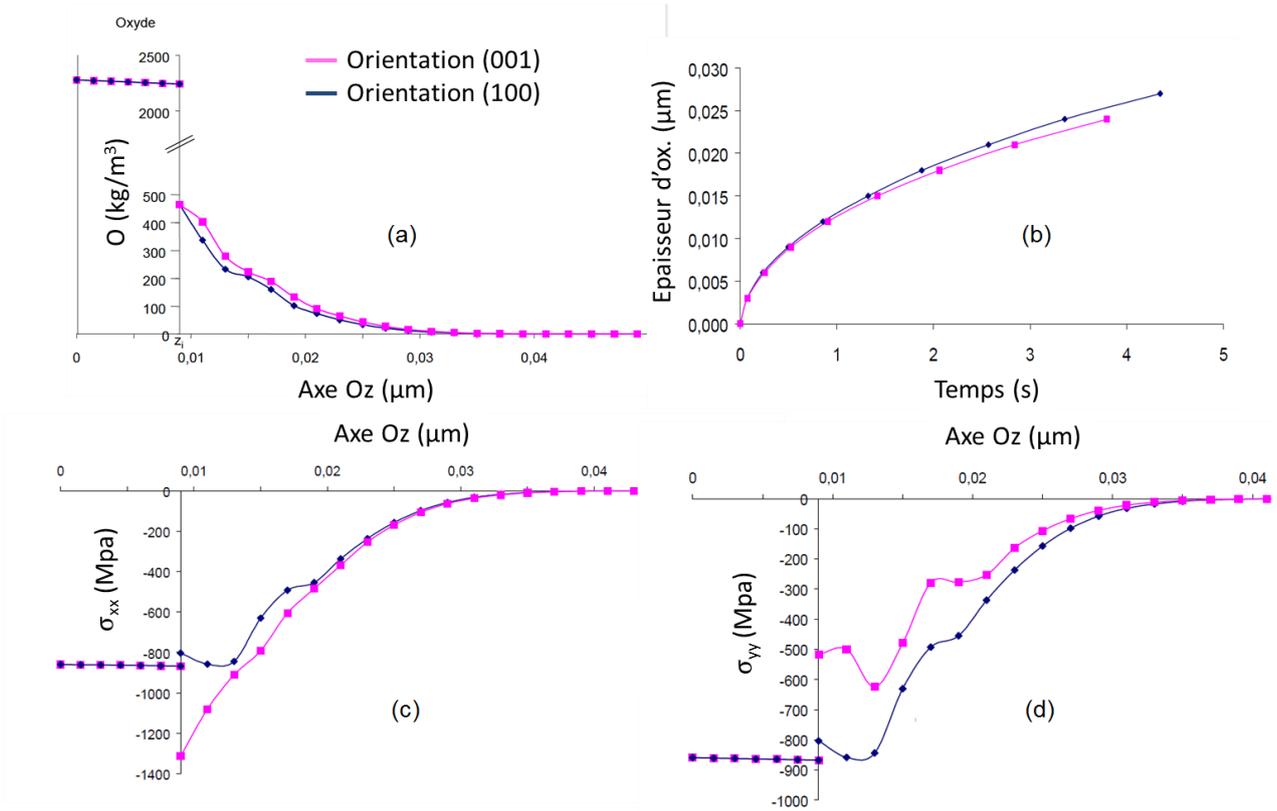


FIGURE 1.35 – Résultats du modèle de Favergeon (2001) pour deux textures du métal différentes : (a) profils de diffusion de l'oxygène dans le système  $\text{ZrO}_2/\text{Zr}$ , (b) cinétiques d'oxydation, (c) Profils de contraintes  $\sigma_{xx}$  et (d)  $\sigma_{yy}$  (transverses par rapport à la direction de croissance).

du système sont définies grâce à un paramètre  $\phi$ . Par exemple, pour un système biphasé,  $\phi = 0$  dans la phase 1,  $\phi = 1$  dans la phase 2 et  $\phi \in ]0; 1[$  dans la zone séparant les deux phases (interface diffuse). Le mouvement de l'interface est décrit par un ensemble d'équations cinétiques définissant l'évolution temporelle du champ de phase  $\phi$ . Les paramètres matériaux sont définis dans chaque phase et doivent être homogénéisés dans la zone d'interface diffuse où les deux phases coexistent. Pour cela, il existe plusieurs modèles d'homogénéisation qui consistent à remplacer un milieu hétérogène par un milieu homogène possédant les propriétés physiques apparentes du milieu.

La méthode de champ de phase est aujourd'hui beaucoup utilisée pour résoudre toutes sortes de problèmes d'évolution de microstructure. Elle a pour avantage de pouvoir être appliquée à des microstructures tridimensionnelles complexes. Les équations de champ de phase peuvent être résolues par diverses méthodes numériques. Cependant lorsqu'il s'agit de résoudre des problèmes avec conditions aux limites à géométrie finie quelconque, la méthode des éléments

finis est particulièrement bien adaptée. Nous finirons donc cette section en citant les travaux de [Ammar \(2010\)](#) appliqué à la diffusion-corrosion.

### 1.6.3.2 Modèle de Ammar

Durant ses travaux de thèse, [Ammar \(2010\)](#) a développé une formulation éléments finis des équations de champ de phase pour alliages binaires. Son modèle, implémenté dans le code de calcul ZeBuLon, est basé sur l'Equation 1.24, dite de Landau-Ginzburg, qui décrit l'évolution temporelle et spatiale du paramètre  $\phi$ , et l'équation de diffusion 1.25 qui relie l'évolution temporelle du champ de concentration  $C$  au gradient de potentiel chimique et au coefficient d'Onsager  $L(\phi)$ .

$$\alpha \Delta \phi - \beta \dot{\phi} - \frac{\partial f}{\partial \phi} = 0 \quad (1.24)$$

avec :

- $\alpha$  et  $\beta$  des paramètres matériaux,
- $f = f(c, \phi, \nabla \phi)$  la fonctionnelle d'énergie libre de Helmotz.

$$\dot{C} = -\nabla \cdot (-L(\phi) \nabla \mu) = -\nabla \cdot \left( -L(\phi) \nabla \frac{\partial f}{\partial C} \right) \quad (1.25)$$

avec :

- $L(\phi)$  le coefficient d'Onsager,
- $\mu$  le potentiel chimique de l'espèce diffusante.

[Ammar](#) a appliqué son modèle de champ de phase à l'étude de la croissance d'une couche de zircone à 350 °C. Dans un premier temps, il a utilisé une géométrie unidimensionnelle de longueur 1  $\mu\text{m}$  (1000 éléments) avec un profil initial de  $\phi$  et de  $c$  en tangente hyperbolique correspondant à une couche initiale de zircone épaisse de 84 nm. Le coefficient d'Onsager  $L(\phi)$  est homogénéisé par une interpolation des coefficients de diffusion  $D_1$  et  $D_2$  de l'oxygène dans chaque phase par l'intermédiaire d'une fonction polynomiale  $h(\phi)$  :

$$L(\phi) = \frac{h(\phi)D_1}{k_1} + \frac{(1 - h(\phi))D_2}{k_2} \quad (1.26)$$

avec :

- $k_1$  et  $k_2$  des coefficients qui permettent de raccorder le modèle à la loi de Fick dans la phase métallique et la phase oxyde,
- $h(\phi) = \phi^2(3 - 2\phi)$  choisie d'après la littérature,
- $D_1 = 1,722 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>/s, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans Zr,
- $D_2 = 6,368 \cdot 10^{-18}$  m<sup>2</sup>/s, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans ZrO<sub>2</sub>.

les valeurs de  $D_1$  et de  $D_2$  étant tirées de la thèse de [Parise \(1996\)](#). Le graphe de la Figure 1.36 présente la variation du coefficient d'Onsager  $L$  en fonction du paramètre  $\phi$ . Cette courbe a été obtenue avec des valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  égales à 1. On peut remarquer qu'avec ce choix de modèle d'homogénéisation, les propriétés de diffusion de l'oxygène dans l'interface oxyde/métal varient continument.

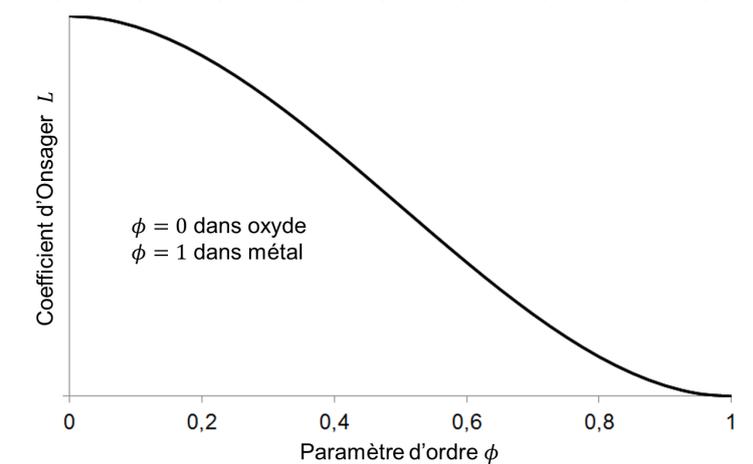


FIGURE 1.36 – Variation du coefficient d'Onsager  $L(\phi)$  obtenue avec l'équation 1.26 et  $k_1 = k_2 = 1$ .

La Figure 1.37 présente l'évolution du profil de concentration d'oxygène obtenue par [Ammar](#) avec son modèle de champ de phase. A l'interface externe, la concentration d'oxygène a été initialement choisie légèrement supérieure à la stœchiométrie pour accélérer la réaction d'oxydation. De plus, le métal contient initialement de l'oxygène dissout mais n'est pas saturé. Sur la Figure 1.38 est présentée la cinétique d'oxydation obtenue avec ce modèle. L'interface étant diffuse, l'auteur a défini l'épaisseur d'oxyde à  $\phi = 0,5$ . La croissance de l'oxyde suit une cinétique parabolique et s'écarte peu à peu des points expérimentaux obtenus par [Parise \(1996\)](#). En effet, les régressions effectuées par [Parise](#) sur ses courbes cinétiques expérimentales donnent

des lois sous-paraboliques.

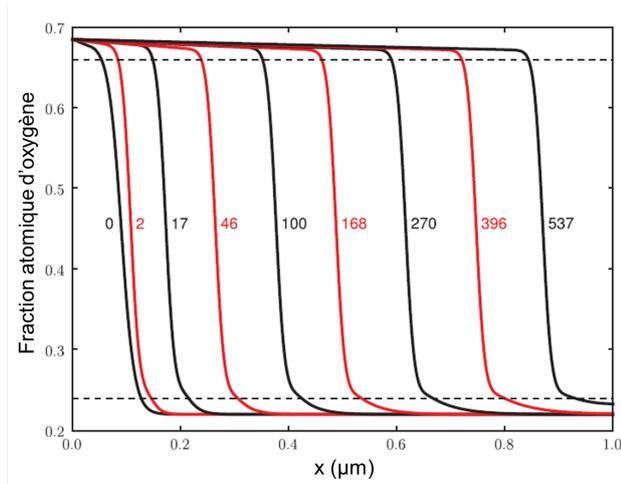


FIGURE 1.37 – Modèle de champ de phase 1D de Ammar (2010) : évolution du profil de concentration en oxygène.

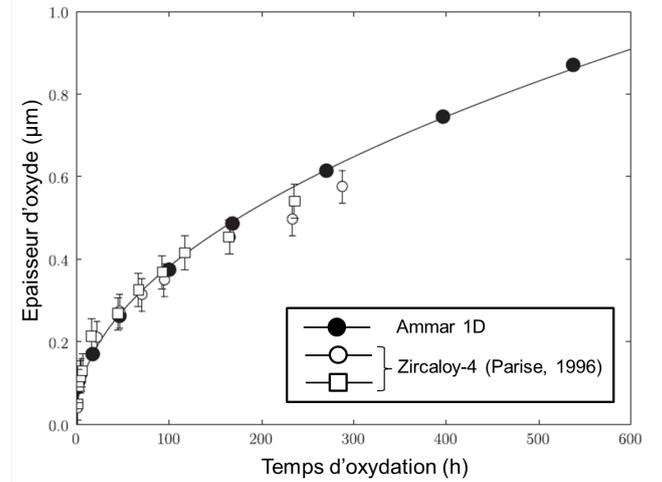


FIGURE 1.38 – Cinétique d’oxydation obtenue avec le modèle de champ de phase 1D de Ammar (2010) et comparée avec les expériences de Paris (1996).

Dans sa thèse, Ammar a aussi simulé la croissance d’une couche d’oxyde ondulée en imposant différentes rugosités d’interface. Pour cela, il a initialement imposé à  $\phi$  un profil en sinus sur une géométrie 2D. Dans tous les cas, il observe la disparition des ondulations au bout de 1000 secondes, ce qui est très rapide au regard de la vitesse de croissance de l’oxyde.

## 1.7 Synthèse de l’étude bibliographique

Dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée, le gainage du combustible nucléaire est réalisé en alliage de zirconium. En conditions d’utilisation normale, le gainage est attaqué par l’eau du circuit primaire (320 °C, 150 bars). Sa corrosion se traduit par l’oxydation du zirconium (formation de zircone) et la précipitation de phases fragiles d’hydrures de zirconium à l’interface oxyde/métal après diffusion de l’hydrogène à travers la couche de zircone. La corrosion endommage les propriétés mécaniques des gaines dont l’intégrité doit être préservée compte tenu de son rôle de première barrière de confinement des produits de fission.

La corrosion des alliages de zirconium est étudiée depuis une soixantaine d’années. Dans les conditions étudiées, l’oxydation de ces matériaux est composée de trois stades cinétiques. Notre étude se focalise sur le régime pré-transitoire. Durant ce stade, qui dure environ jusqu’à une épaisseur d’oxyde de 2  $\mu\text{m}$ , la cinétique d’oxydation peut être ajustée avec une loi puissance.

Les résultats d'ajustement donnent des lois sous-paraboliques, voire cubiques.

Les gaines en alliage de zirconium sont naturellement recouvertes d'un film d'oxyde natif de quelques nanomètres. En effet, la zircone est stable à température ambiante. L'oxydation du zirconium est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde, du milieu oxydant vers le métal sous-jacent. Le zirconium peut dissoudre jusqu'à 29 % at. d'oxygène avant de se transformer en zircone.

La diffusion de l'oxygène est modélisée par les lois de Fick dont le moteur est la présence d'un gradient d'oxygène. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone est sujet à de nombreuses incertitudes. En revanche, il est connu que l'oxygène diffuse de préférence par les joints de grains d'oxyde plutôt que dans le volume des grains via les lacunes d'oxygène.

La mise en équations du problème de l'oxydation des métaux dont l'étape limitante est la diffusion prévoit une cinétique d'oxydation parabolique. L'écart entre la théorie et l'expérience est expliqué par plusieurs phénomènes liés à l'oxydation du zirconium, notamment la présence de contraintes de croissance au sein de l'oxyde. En effet, le système  $ZrO_2/Zr$  a un RPB d'environ 1,55. Les contraintes de compression mesurées au sein de l'oxyde sont de l'ordre du gigapascal et ont une distribution hétérogène, avec une contrainte de compression maximale à l'interface oxyde/métal. L'influence des contraintes de croissance peut être prise en compte dans les équations de Fick de différentes manières : soit en agissant directement sur le coefficient de diffusion, soit en ajoutant un terme de flux fonction du gradient de contraintes.

L'hydruration a un effet accélérateur sur la cinétique d'oxydation. Les expériences de [Bisor \(2010\)](#) ont montré qu'un hydrure de zirconium massif s'oxyde environ deux fois plus rapidement que le Zircaloy-4 en raison d'un coefficient de diffusion apparent de l'oxygène deux fois plus élevé dans la zircone formé sur hydrure. Ne distinguant pas de différence microstructurale entre les deux couches d'oxyde, elle a fait l'hypothèse que les grains d'oxyde formé sur substrat hydruré sont davantage désorientés les uns des autres, offrant *a priori* un espace intergranulaire plus important pour la diffusion aux joints de grains.

La couche d'oxyde a une morphologie très complexe. Elle est composée en majorité de zircone monoclinique et d'un faible pourcentage de zircone quadratique. Les grains de zircone monoclinique sont colonnaires, avec un diamètre de l'ordre de 50 nm et une longueur d'une centaine

de nanomètres. Les couches de zirconium sont fortement texturées et présentent une texture de fibre avec les plans  $(10\bar{m})$ ,  $m = 2,3,4,6$ , parallèles à l'interface oxyde/métal. Les gradients de concentrations d'oxygène mesurés à travers l'oxyde sont faibles. A notre connaissance, la sous-stœchiométrie de la zirconium à l'interface oxyde/métal n'a jamais été estimée.

L'interface oxyde/métal a également une structure complexe. Son caractère ondulé est dû à des zones de retard et d'avancée de l'oxydation. Les zones de retard sont liées à la présence d'une phase de sous-oxyde dont le rôle est encore à déterminer. Ces zones s'étendent sur plusieurs centaines de nanomètres de profondeur. Les zones d'avancée de l'oxydation sont liées à une interface nette entre l'oxyde et le métal.

Le choix de simuler l'oxydation avec la méthode des éléments finis nécessite de résoudre le problème de la discontinuité de propriétés physiques à l'interface oxyde/métal. Pour lever cette difficulté, les méthodes de remaillage ou de courbe de niveau avec éléments finis étendus sont envisageables mais demandent d'importantes ressources informatiques. En revanche, un modèle basé sur la méthode de champ de phase semble plus adéquat.

# Chapitre 2

## Approche macroscopique

La cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 se divise en 3 phases (voir Chapitre 1, Figure 1.7). Chacune de ces phases soulève depuis longtemps plusieurs interrogations mais notre étude se concentre sur la première : la phase pré-transitoire. Durant la phase pré-transitoire, l'oxyde formé est relativement protecteur contre les attaques du milieu extérieur. La croissance de l'oxyde est interne, en d'autres termes, l'oxygène diffuse à travers la couche d'oxyde, de l'interface externe vers l'interface interne, jusqu'au métal sous-jacent (voir Chapitre 1, Section 1.3.2) et transforme le zirconium en zircone. Ce processus de dégradation sera appelé par la suite la « diffusion-corrosion ». Pour traverser la couche, l'oxygène, sous forme anionique ( $O^{2-}$ ), emprunte de préférence les courts-circuits de diffusion que sont les joints de grains mais diffuse aussi dans le volume des grains via les lacunes du réseau de l'oxyde.

D'après le modèle théorique de l'oxydation limitée par la diffusion d'espèces chargées (Wagner, 1933), la croissance de l'oxyde suit une loi parabolique. Or, les expériences d'oxydation des alliages de zirconium montrent que la cinétique suit plutôt un régime sous-parabolique proche d'une loi cubique dans le cas du Zircaloy-4. Plusieurs phénomènes liés à l'oxydation du zirconium pourraient expliquer cet écart entre la théorie et l'expérience. Dans ce chapitre, nous utilisons la simulation numérique comme outil d'investigation de l'effet des contraintes de croissance sur la cinétique d'oxydation. Pour cela, nous simulons la croissance de la zircone sur du Zircaloy-4, en tenant compte de deux contributions de l'état mécanique sur la diffusion de l'oxygène : l'effet des contraintes sur le coefficient de diffusion et le couplage entre le flux d'espèce et le gradient de contrainte. Dans ce travail, nous considérons la couche d'oxyde comme un milieu homogène (approche macroscopique), ce qui est une hypothèse forte au vu de la microstructure complexe de la couche (voir Figure 1.26 du Chapitre 1).

Dans un premier temps, il est donc nécessaire de développer des outils numériques permettant de modéliser la diffusion dans deux milieux séparés par une interface mobile. Les développements numériques ont été réalisés avec Cast3M, le code de calcul par éléments finis développé au CEA par le Service d'Etudes Mécaniques et Thermiques (SEMT). Cast3M est un logiciel « boîte à outils » de modélisation par éléments finis. Ce code est à l'origine prévu pour résoudre des problèmes de thermo-mécanique et de mécanique des fluides. Modéliser la diffusion-corrosion avec Cast3M permettra d'enrichir ce code d'un modèle mécano-chimique.

Comme expliqué dans la Section 1.6, il existe plusieurs solutions pour modéliser un problème avec interface mobile, plus ou moins coûteuses en temps de développement et en ressources numériques. Le modèle de diffusion a été implémenté dans Cast3M en 2013 et ne s'utilise pour l'instant qu'avec des éléments finis standards. Le recours à la méthode des éléments finis étendus (X-FEM) n'a donc pas été retenu. De plus, nous avons choisi de travailler avec un maillage fixe et de ne pas adapter le maillage au déplacement de l'interface car cela nécessite des opérations de transport ou de projection de champs, sources d'erreurs numériques qu'il n'est pas toujours facile de maîtriser. Nous proposons donc un premier modèle inspiré de la méthode de champ de phase (interface diffuse), puis un autre modèle basé sur un algorithme original permettant de limiter l'épaisseur de l'interface (interface franche).

Ce chapitre présente ces deux modélisations numériques, les équations de couplage entre la diffusion et la mécanique et les résultats de simulations de l'influence de la mécanique sur la cinétique de corrosion.

## 2.1 Modélisation de la diffusion-corrosion

### 2.1.1 Mise en équations

Nous cherchons à modéliser le phénomène d'oxydation d'un métal, en l'occurrence un alliage de zirconium, le Zircaloy-4. Ce phénomène peut être décrit comme un problème de diffusion dans deux milieux séparés par une interface mobile. L'espèce diffusante est l'oxygène, les deux milieux sont respectivement la zircone et le Zircaloy-4. La mobilité de l'interface est pilotée par la transformation du métal en oxyde lorsque la concentration en oxygène dans le métal atteint la limite de solubilité.

### 2.1.1.1 Problème de diffusion

La formulation locale du problème de diffusion  $\mathcal{P}_d$  est la suivante : soit un domaine  $\Omega$  composé initialement de Zr, dans lequel diffuse l'oxygène provenant du milieu extérieur. La diffusion, en l'absence de contraintes, est modélisée par la première équation de Fick (ici en fraction atomique) :

$$\underline{J} = -D\underline{\nabla}C(t, x) \quad (2.1)$$

avec :

- $t$  le temps (s),
- $x$  la position (m),
- $\underline{J}$  la vitesse de diffusion de l'oxygène (m/s),
- $C(t, x)$  la fraction atomique d'oxygène,
- $D = D(t, x)$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans  $\Omega$  (m<sup>2</sup>/s).

Le coefficient de diffusion dépend de la phase dans laquelle l'oxygène diffuse. On considère que cette diffusion est isotrope.

On cherche à calculer l'évolution spatiale et temporelle de la fraction atomique d'oxygène dans le domaine  $\Omega$  en tenant compte des conditions initiales et aux limites :

$$(\mathcal{P}_d) : \quad \forall (t, x) \in \mathbb{R}^+ \times \Omega, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -\underline{\nabla} \cdot \underline{J} \quad \text{et} \quad \begin{cases} C(0, x) = C^0 \\ C(t, x) = C^I \quad \forall x \in \partial\Omega_C, \\ \underline{J} = \underline{J}^I \quad \forall x \in \partial\Omega_J \end{cases} \quad (2.2)$$

avec :

- $C^0$  la fraction atomique initiale,
- $C^I$  la fraction atomique imposée sur la partie  $\partial\Omega_C$  du contour de  $\Omega$ ,
- $\underline{J}^I$  (en m/s) la vitesse de diffusion de l'oxygène imposée sur la partie  $\partial\Omega_J$  du contour de  $\Omega$ .

### 2.1.1.2 Problème mécanique

La transformation du métal en oxyde entraîne une expansion volumique (voir Chapitre 1 Section 1.3.7.2). Cette expansion volumique est en général contrariée et induit des contraintes. Nous devons donc également résoudre l'équation de la statique dans  $\Omega^{ox}$ , la partie oxydée du domaine. Le problème mécanique s'écrit :

$$(\mathcal{P}_m) : \quad \rho \ddot{\underline{u}} = \nabla \cdot \underline{\sigma} + \underline{f} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \underline{u}(0, x) = \underline{u}^0 \\ \underline{u}(t, x) = \underline{u}^I \quad \forall x \in \partial\Omega_u, \\ \underline{\sigma} \cdot \underline{n} = \underline{f}^I \quad \forall x \in \partial\Omega_\sigma \end{cases} \quad (2.3)$$

avec :

- $\underline{u}$  le champ de déplacements dû à l'expansion volumique de la transformation du Zr en  $\text{ZrO}_2$ ,
- $\underline{u}^0$  le déplacement initial,
- $\underline{u}^I$  le déplacement imposé sur  $\partial\Omega_u$ ,
- $\underline{\sigma}$  le tenseur des contraintes,
- $\underline{f}$  les forces extérieures à  $\Omega$ ,
- $\underline{\sigma} \cdot \underline{n} = \underline{f}^I$  la contrainte imposée sur la partie  $\partial\Omega_\sigma$  de normale  $\underline{n}$  du contour.

Le tenseur des contraintes est déterminé à l'aide du tenseur  $\underline{\Lambda}$  des modules élastiques du milieu et du tenseur des déformations élastiques  $\underline{\varepsilon}^e$ .

$$\underline{\sigma} = \underline{\Lambda} : \underline{\varepsilon}^e \quad (2.4)$$

On fait l'hypothèse usuelle de partition des déformations :

$$\underline{\varepsilon}^{tot} = \underline{\varepsilon}^e + \underline{\varepsilon}^{ox} + \underline{\varepsilon}^{th} + \underline{\varepsilon}^{vp} \quad (2.5)$$

avec :

- $\underline{\varepsilon}^{tot}$  une mesure des déformations totales,

- $\underline{\varepsilon}^{ox}$  les déformations dues à l'expansion volumique de l'oxyde,
- $\underline{\varepsilon}^{th}$  les déformations thermiques, que l'on néglige en faisant l'hypothèse d'une transformation isothermique,
- $\underline{\varepsilon}^{vp}$  les déformations visco-plastiques que l'on néglige dans ce travail.

### 2.1.1.3 Problème de l'interface mobile

La concentration subit une discontinuité au passage de l'interface oxyde/métal (voir Chapitre 1, Figure 1.8). A cette interface, la fraction atomique d'oxygène vaut :

- $C(t, x_B) = \frac{2-\chi}{3}$  dans l'oxyde ( $\chi$  étant l'écart à la stoechiométrie),
- $C(t, x_C) = C_s$  dans le métal.

Le problème ne peut pas être correctement représenté par les éléments finis standards car ils ne comportent pas de fonction d'interpolation permettant de décrire une discontinuité. Pour lever cette difficulté, nous introduisons une zone de transition entre le métal et l'oxyde, appelée « zone de mélange » ou ZM. Pour suivre l'évolution de cette zone de mélange, nous avons recouru à une fonction de phase, comme dans la méthode de champ de phase. Cette fonction de phase, notée  $\varphi$ , est définie comme le rapport de la quantité de zirconium  $n_{Zr}^{ox}$  utilisée dans l'oxyde (en moles) sur la quantité totale de zirconium  $n_{Zr}^t$  :

$$\varphi = \frac{n_{Zr}^{ox}}{n_{Zr}^t} \quad (2.6)$$

On peut exprimer la fonction indicatrice  $\varphi$  en fonction de la fraction atomique d'oxygène  $C$ , de la sous-stoechiométrie  $\chi$  et de la limite de solubilité  $C_s$  (voir Annexe B) :

$$\varphi(C) = \frac{C - C_s}{(3C_s - 2)C + 2 - \chi - 3C_s + C_s\chi} \quad (2.7)$$

La nature de la phase est donc fonction de la fraction atomique d'oxygène via la fonction indicatrice  $\varphi$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi = 0 \text{ dans le métal, } \forall C \in [0 ; C_s] \\ 0 < \varphi < 1 \text{ dans la zone de mélange, } \forall C \in ]C_s ; \frac{2-\chi}{3}[ \\ \varphi = 1 \text{ dans l'oxyde, } \forall C \in [\frac{2-\chi}{3} ; \frac{2}{3}] \end{array} \right. \quad (2.8)$$

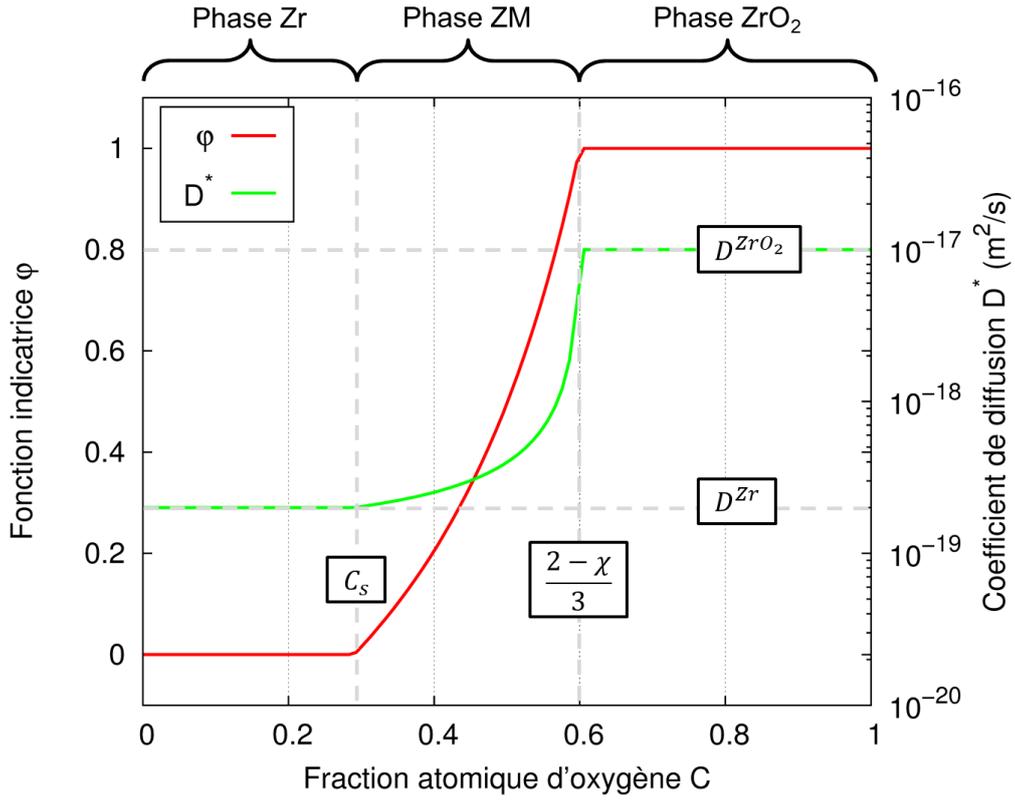


FIGURE 2.1 – Evolution de la fonction de phase  $\varphi$  et du coefficient de diffusion  $D^*$  avec la fraction atomique d'oxygène  $C$  : représentations graphiques de l'Equation 2.7 avec  $C_s = 0,29$  et  $\chi = 0,2$  (courbe rouge) et de l'Equation 2.10 (courbe verte) avec  $D^{Zr} = 2.10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $D^{ZrO_2} = 1.10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ .

La Figure 2.1 montre le graphe d'évolution de  $\varphi$  en fonction de  $C$ .

Finalement, le système modélisé est triphasique : il est composé des phases Zr, ZM et  $ZrO_2$  dont les coefficients de diffusion de l'oxygène sont respectivement  $D^{Zr}$ ,  $D^*$  et  $D^{ZrO_2}$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ). Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zone de mélange peut être estimé par des modèles d'homogénéisation :

$$D^* = f_v^{ox} D^{ZrO_2} + (1 - f_v^{ox}) D^{Zr} \quad (2.9)$$

ou bien,

$$D^* = \frac{1}{\frac{f_v^{ox}}{D^{ZrO_2}} + \frac{1 - f_v^{ox}}{D^{Zr}}} \quad (2.10)$$

avec  $f_v^{ox}$  la fraction volumique d'oxyde, qui est fonction de  $\varphi$  (voir Annexe C pour les détails) :

$$f_v^{ox} = \frac{\frac{M^{ox}}{\rho^{ox}} \varphi}{\frac{M^{ox}}{\rho^{ox}} + \frac{M^{Zr(O)}}{\rho^{Zr(O)}} \frac{1 - \varphi}{1 - C_s}} \quad (2.11)$$

- $M^{ox}$  la masse molaire (kg/mol) de la zircone,
- $M^{Zr(O)}$  la masse molaire (kg/mol) du zirconium (saturé en oxygène),
- $\rho^{ox}$  la masse volumique (kg/m<sup>3</sup>) de la zircone,
- $\rho^{Zr(O)}$  la masse volumique (kg/m<sup>3</sup>) du zirconium (saturé en oxygène).

L'Equation 2.9 correspond à l'homogénéisation d'un milieu composé de tranches d'oxyde et de métal en parallèle, tandis que l'Equation 2.10 correspond à des tranches en série (voir Figure 2.2). Dans notre application, la zone de mélange est composée de tranches d'oxyde et de métal en série. Le coefficient de diffusion de l'oxygène  $D^*$  dans cette phase est donc homogénéisé en faisant la moyenne harmonique des diffusivités  $D^{Zr}$  et  $D^{ZrO_2}$ , pondérée par la fraction volumique d'oxyde (Equation 2.10).

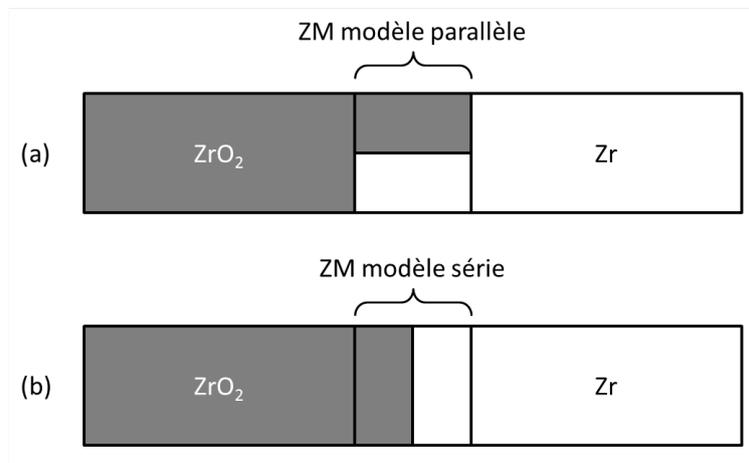


FIGURE 2.2 – Deux modèles d'homogénéisation de la zone de mélange : (a) tranches d'oxyde et de métal en parallèle, (b) en série.

En ce qui concerne l'expansion volumique  $\epsilon^*$  de la zone de mélange, on considère qu'elle varie linéairement avec la fonction de phase  $\varphi$  :

$$\epsilon^* = \varphi \times \epsilon^{ox} \quad (2.12)$$

### 2.1.2 Formulation éléments finis

Pour les deux modélisations réalisées dans ce travail, nous avons utilisé les équations de Fick pour simuler la diffusion de l'oxygène. La méthode des éléments finis permet de discrétiser les équations du problème de diffusion. Le domaine  $\Omega$  est subdivisé en  $n_e$  éléments finis constituant alors un maillage  $\mathcal{M}$  de  $n_p$  noeuds. La formulation discrète  $\mathcal{P}_{EF_1}$  du problème de diffusion peut s'écrire (voir Annexe A, Section A.1) :

$$(\mathcal{P}_{EF_1}) : \quad \mathbf{M}\dot{\underline{C}} + \mathbf{K}\underline{C} = \underline{Q} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \underline{C} = \underline{C}^0 \text{ à } t = 0 \\ \underline{C} = \underline{C}^I \text{ sur } \partial\Omega_C \end{cases} \quad (2.13)$$

avec :

- $\underline{C}$  le vecteur des concentrations nodales à l'instant  $t$ ,
- $\dot{\underline{C}}$  sa dérivée temporelle,
- $\underline{C}^0$  le vecteur des concentrations à l'instant  $t = 0$ ,
- $\underline{C}^I$  le vecteur constitué des composantes  $C_k^I$ , les concentrations imposées sur le contour  $\partial\Omega_C$  du domaine,
- $\mathbf{M}$  la matrice de capacité,
- $\mathbf{K}$  la matrice de diffusivité dans laquelle est intégré le champ de coefficient de diffusion  $D$ ,
- $\underline{Q}$  le vecteur second membre égal au flux nodal  $\underline{J}^I$  imposé sur le bord  $\partial\Omega_J$  du domaine.

Le code de calcul Cast3M utilise les multiplicateurs de Lagrange pour expliciter les conditions de concentrations imposées dans le système matriciel. Ces multiplicateurs correspondent aux flux de réaction  $-\lambda_k$  qu'il faut appliquer pour obtenir les composantes  $C_k^I$  aux noeuds considérés. De ce fait, si  $n_p^I$  est le nombre de noeuds où l'on impose une concentration  $C_k^I$  avec  $k \in \{1, n_p^I\}$ , alors il existe  $n_p^I$  inconnues réelles  $\lambda_k$  telles que le problème  $\mathcal{P}_{EF_1}$  soit strictement équivalent au problème  $\mathcal{P}_{EF_2}$  suivant :

$$(\mathcal{P}_{EF_2}) : \quad \underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{M} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix}}_{\hat{\mathbf{M}}} \underbrace{\begin{pmatrix} \dot{\underline{C}} \\ \underline{\lambda} \end{pmatrix}}_{\hat{\underline{C}}} + \underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{K} & \mathbf{B}^T \\ \mathbf{B} & \mathbf{0} \end{bmatrix}}_{\hat{\mathbf{K}}} \underbrace{\begin{pmatrix} \underline{C} \\ \underline{\lambda} \end{pmatrix}}_{\hat{\underline{C}}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \underline{Q} \\ \underline{C}^I \end{pmatrix}}_{\hat{\underline{Q}}} \quad \text{et} \quad \underline{C} = \underline{C}^0, \text{ à } t = 0 \quad (2.14)$$

avec :

- $\underline{\lambda}$  le vecteur des multiplicateurs de Lagrange,
- $\mathbf{B}$  la matrice des relations linéaires des concentrations imposées sur le bord  $\partial\Omega_C$  :

$$\mathbf{B}\underline{C} = \underline{C}^I \quad (2.15)$$

Dans le cas où l'on impose la condition  $\underline{C} = \underline{C}^I$  sur  $\partial\Omega_C$ , la matrice  $\mathbf{B}$  est égale à la matrice identité sur les noeuds de  $\partial\Omega_C$ .

La discrétisation en temps est réalisée en subdivisant en  $n$  pas de temps de taille  $\Delta t$  la durée du calcul. On suppose que la concentration varie linéairement au cours d'un pas de temps :

$$\underline{\dot{C}} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C^{t+\Delta t} - C^t}{(t + \Delta t) - t} \quad (2.16)$$

avec :

- $\underline{C}^t$  le vecteur des concentrations à l'instant  $t$ ,
- $\underline{C}^{t+\Delta t}$  le vecteur des concentrations à l'instant  $t + \Delta t$ .

L'intégration temporelle du problème  $\mathcal{P}_{EF_2}$  est effectué suivant une  $\theta$ -méthode avec  $\theta = 1$  (voir Annexe A, Section A.2). Le schéma d'intégration est donc implicite : chaque terme de l'Equation 2.14 est évalué à l'instant  $t + \Delta t$ . Le problème  $\mathcal{P}_{EF_2}$  devient donc le problème  $\mathcal{P}_{EF_3}$  qui est un système matriciel linéaire exprimant  $\underline{C}^{t+\Delta t}$  en fonction de  $\underline{C}^t$  :

$$(\mathcal{P}_{EF_3}) : \underbrace{\left[ \hat{\mathbf{M}}^{t+\Delta t} + \Delta t \hat{\mathbf{K}}^{t+\Delta t} \right]}_{\hat{\underline{\alpha}}^{t+\Delta t}} \hat{\underline{C}}^{t+\Delta t} = \underbrace{\hat{\mathbf{M}}^{t+\Delta t} \hat{\underline{C}}^t + \Delta t \hat{\underline{Q}}^{t+\Delta t}}_{\hat{\underline{\beta}}^{t+\Delta t}} \quad \text{et} \quad \underline{C} = \underline{C}^0, \text{ à } t = 0 \quad (2.17)$$

Si le champ de coefficient de diffusion dépend de la solution  $\hat{\underline{C}}^{t+\Delta t}$ , la matrice de diffusivité  $\mathbf{K}$  est calculée à chaque itération de la boucle de résolution.

### 2.1.3 Algorithme de résolution

Mis à part la description de l'interface, les deux modélisations présentées dans la suite utilisent le même algorithme de résolution. La Figure 2.3 montre les grandes étapes de la boucle de résolution du problème de diffusion-corrosion sur un pas de temps. A chaque pas de temps, on commence par résoudre le problème de diffusion  $\mathcal{P}_{EF_3}$ . Supposons la solution  $\underline{C}^t$  connue à l'instant  $t$ . On cherche la solution  $\underline{C}^{t+\Delta t}$ . La boucle de résolution de la diffusion (en rouge sur la Figure 2.3) effectue plusieurs itérations pour calculer la solution à l'instant  $t + \Delta t$  avec une précision  $\delta$  donnée. Le critère de convergence est défini comme l'écart relatif maximal en valeur absolue des champs de concentrations de deux itérations successives,  $\underline{C}_i^{t+\Delta t}$  et  $\underline{C}_{i+1}^{t+\Delta t}$ . Lorsque cet écart est inférieur à  $\delta$  (pris égal à  $10^{-7}$ ), on considère que le calcul de la solution à l'instant  $t + \Delta t$  a convergé :

$$\frac{\max |\underline{C}_{i+1}^{t+\Delta t} - \underline{C}_i^{t+\Delta t}|}{\max |\underline{C}_i^{t+\Delta t}|} < \delta \quad (2.18)$$

A chaque itération, la fonction de phase  $\underline{\varphi}_{i+1}^{t+\Delta t}$  est mise à jour avec la solution de l'itération courante  $\underline{C}_{i+1}^{t+\Delta t}$  (avec l'Equation 2.7), permettant ainsi de calculer le nouveau champ de coefficient de diffusion  $\underline{D}_{i+1}^{t+\Delta t}$  (avec l'Equation 2.10). On peut ainsi suivre l'avancée de la phase oxyde sur la phase métallique et mettre à jour les propriétés de diffusion de l'oxygène dans les trois milieux.

L'état de diffusion à l'instant  $t + \Delta t$  étant connu, on résout l'équation de la statique pour prendre en compte l'expansion volumique des éléments oxydés (en vert sur la Figure 2.3). Dans Cast3M, c'est la méthode de minimisation du résidu qui est utilisée pour la résolution des problèmes mécaniques non-linéaires. Cette méthode est également itérative jusqu'à convergence. A la fin de cette étape, on obtient l'état mécanique du système à l'instant  $t + \Delta t$  : champ de déplacements  $\underline{u}^{t+\Delta t}$  et champ de contraintes  $\underline{\sigma}^{t+\Delta t}$ . Le calcul de diffusion-corrosion est effectué en grands déplacements, les nœuds du maillage subissant un déplacement sont donc déplacés dans la configuration de fin de pas avant de commencer le calcul de la solution du pas de temps suivant. L'hypothèse des déformations planes est utilisée pour la résolution mécanique.

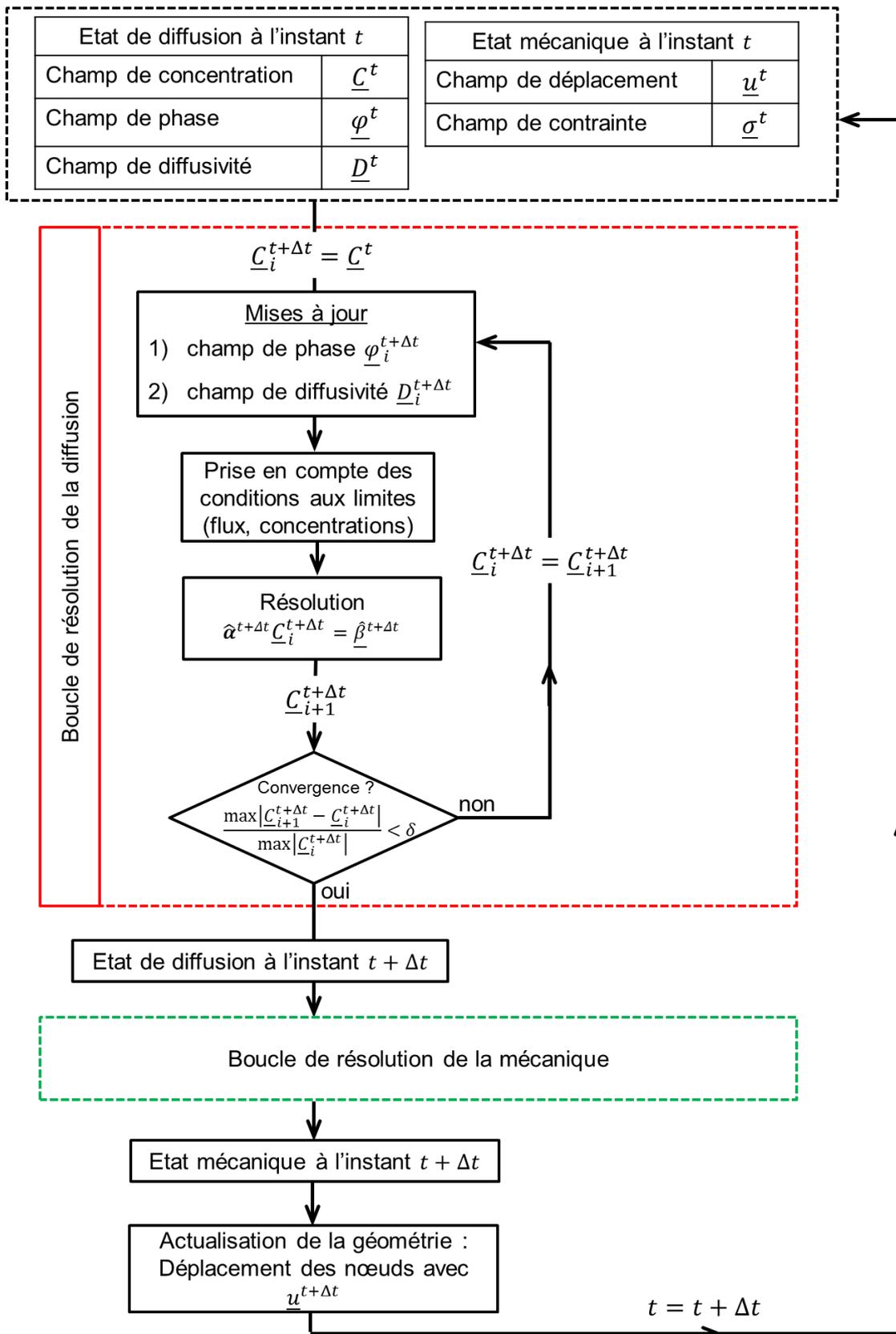


FIGURE 2.3 – Algorithme de résolution du problème de diffusion-corrosion avec Cast3M.

## 2.2 Modèle d'interface diffuse : application numérique

### 2.2.1 Géométrie du domaine et discrétisation spatiale

Soit une base orthonormée  $(\underline{i}, \underline{j})$ . On considère un domaine  $\Omega$  rectangulaire de dimensions initiales  $L \times \ell$  dans lequel va diffuser l'oxygène. La longueur  $L$  est portée par la direction  $\underline{i}$  et la largeur  $\ell$  par  $\underline{j}$ . Le maillage  $\mathcal{M}$  de  $\Omega$  est régulier, il est constitué de  $n_e$  éléments quadrangles à 4 noeuds dans la longueur  $L$  et de 1 élément dans la largeur  $\ell$ . Le domaine  $\Omega$  et son maillage  $\mathcal{M}$  sont représentés sur la Figure 2.4. On prend  $L = 6 \mu\text{m}$  pour simuler la diffusion dans un milieu semi-infini. La largeur vaut  $\ell = 15,5 \text{ nm}$ . On divise la longueur en  $n_e = 600$  éléments.

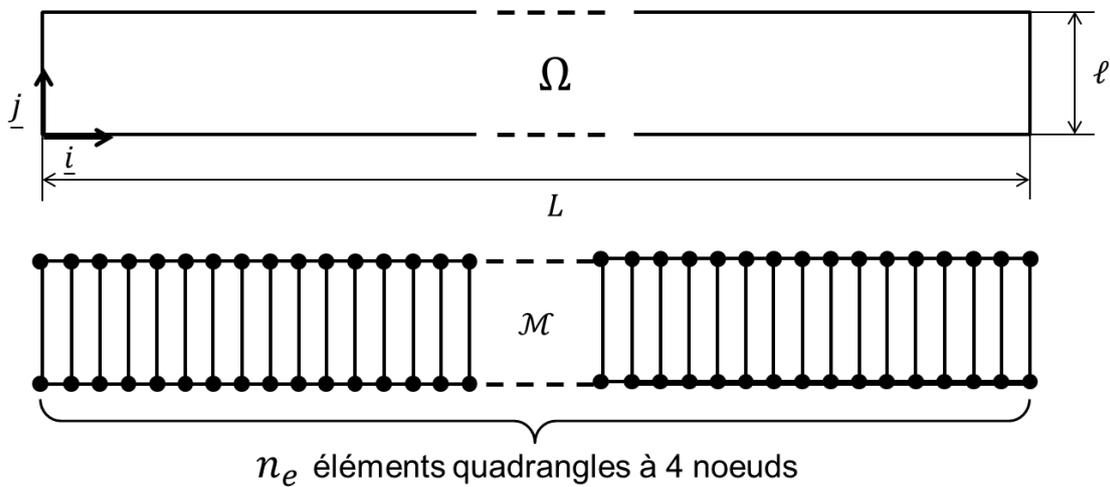


FIGURE 2.4 – Géométrie et maillage  $\mathcal{M}$  du domaine  $\Omega$ .

### 2.2.2 Discrétisation temporelle

Nous allons comparer les cinétiques d'oxydation simulées avec celles qu'a obtenues expérimentalement [Bisor \(2010\)](#) pour des plaquettes de Zircaloy-4 placées pendant 50 jours en conditions représentatives de celles des REP<sup>1</sup>. La durée de la simulation est donc fixée à  $t_f = 50$  jours. Avec le modèle d'interface diffuse, le temps doit être discrétisé finement au début du calcul, lors de la transformation des premiers éléments en oxyde et des changements de propriétés qui en découlent (coefficient de diffusion de l'oxygène, expansion volumique). Les 5 premières heures d'oxydation sont donc discrétisées en pas  $\Delta t_1$  de 225 secondes ( $80 \Delta t_1$ ), les 19 heures suivantes en pas  $\Delta t_2$  de 10 minutes ( $114 \Delta t_2$ ). Les jours suivants peuvent être divisés plus

1. Conditions représentatives REP : eau déionisée avec 2 ppm de lithium et 1000 ppm de bore, 360 °C, 187 bars.

grossièrement avec un pas  $\Delta t_3$  de 30 minutes ( $2352 \Delta t_3$ ). Au total, les 50 jours de simulations sont divisés en 2546 pas de temps.

### 2.2.3 Propriétés physiques

Dans cette section, nous présentons les valeurs des paramètres physiques utilisées dans nos simulations. A la fin de la section, le Tableau 2.1 fait un récapitulatif des valeurs adoptées pour les simulations.

#### 2.2.3.1 Propriétés chimiques

Dans la littérature, les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone sont très dispersées : elles vont de  $10^{-19}$  à  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s (voir Figure 1.9, p. 29). Les mesures de ce paramètre dépendent de la technique et du modèle utilisés pour analyser les résultats. Pour le modèle de diffusion-corrosion, nous avons choisi la valeur de  $D^{ZrO_2} = 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s parmi les plus grandes valeurs proposées par Cox et Pemsler (1968). Cette valeur correspond au coefficient de diffusion moyen des valeurs comprises entre  $10^{-14}$  et  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s. Nous supposons que cette valeur est la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans un oxyde non-contraint.

Lorsque le rapport entre  $D^{ZrO_2}$  et  $D^{Zr}$  est trop important, l'algorithme utilisé pour le calcul diverge. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal a donc été choisi égal à  $2.10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s pour assurer la convergence du calcul de diffusion-corrosion. Cette valeur est éloignée de celle de  $3.10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/s obtenue avec l'Equation 1.11 de Parise avec  $T = 360$  °C. Cependant, ce choix a peu de conséquence compte tenu du contrôle cinétique par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde (voir Chapitre 1, Section 1.3.2.1). Les paramètres déterminant sont donc le coefficient  $D^{ZrO_2}$  et le paramètre  $\chi$ .

Le paramètre  $\chi$  fixe la sous-stœchiométrie de l'oxyde à l'interface interne et donc, la concentration  $c_v^{int}$  en lacunes d'oxygène à cette interface. A notre connaissance, la valeur de  $c_v^{int}$  n'a jamais été estimée expérimentalement et n'est pas connue à cette température. Avec le coefficient  $D^{ZrO_2}$  considéré, la valeur de  $\chi = 0,2$  a donc été retenue pour simuler des cinétiques d'oxydation conformes à l'expérience. Cette valeur de  $\chi$  donne assurément une fraction molaire de lacunes d'oxygène à cette interface surélevée par rapport à la réalité :

$$C_v^{int} = \frac{\chi}{3} = 6,67 \% \quad (2.19)$$

ce qui correspond à une concentration volumique de :

$$c_v^{int} = \left( \frac{\rho^{ZrO_2}}{M^{ZrO_2}} \right) \chi = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \quad (2.20)$$

avec :

- $\rho^{ZrO_2} = 5,6 \text{ g/cm}^3$ , la masse volumique de la zircone,
- $M^{ZrO_2} = 123 \text{ g/mol}$ , la masse molaire de la zircone.

Le coefficient de diffusion  $D^*$  de l'oxygène dans la zone de mélange varie avec la fraction atomique d'oxygène selon l'Equation 2.10, dans laquelle  $f_v^{ox}$  est fonction de  $\varphi$  et donc de  $C$ . La représentation graphique de  $D^*$  dans le modèle d'interface diffuse est montrée sur la Figure 2.1 p. 75, avec les valeurs de  $D^{Zr}$  et de  $D^{ZrO_2}$  choisies ci-dessus.

La limite  $C_s$  de saturation du Zircaloy-4 en oxygène est fixée à 0,29 (voir Chapitre 1, Section 1.2.1).

### 2.2.3.2 Propriétés mécaniques

Dans notre modélisation, seuls les éléments oxydés ou en cours d'oxydation subissent une expansion volumique. Il faut donc définir les caractéristiques mécaniques de la zircone. Pour simplifier les calculs, on considère que la zircone est un matériau isotrope. Avec la notation de Voigt et la convention utilisé dans Cast3M (2,3  $\rightarrow$  6 et 1,2  $\rightarrow$  4), la loi de comportement mécanique est de la forme :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{pmatrix}}_{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \underbrace{\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{12} \\ \gamma_{13} \\ \gamma_{23} \end{pmatrix}}_{\underline{\varepsilon}_e} \quad (2.21)$$

avec :

$$\text{— } \lambda = \frac{E\nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)},$$

- $\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}$ ,
- $\gamma_{ij} = 2\varepsilon_{ij}$ ,

$E$  et  $\nu$  étant respectivement le module de Young (Pa) et le coefficient de Poisson de la zircone. Les valeurs de  $E$  et de  $\nu$  utilisées sont respectivement 200 GPa et 0,3 (voir Chapitre 1, Tableau 1.3). Les conditions aux limites appliquées au modèle font que la partie métallique ne se déforme pas. Nous avons donc, pour simplifier, attribué les propriétés mécaniques de l'oxyde à tout le domaine.

## 2.2.4 Conditions initiales

Initialement, le domaine  $\Omega$  n'est composé que de Zircaloy-4. La fonction  $\varphi$  vaut donc 0 partout. A  $t = 0$ , la fraction atomique d'oxygène est  $\underline{C}^0 = \underline{0}$  et le champ de déplacement est  $\underline{u}^0 = \underline{0}$ .

## 2.2.5 Conditions aux limites

### 2.2.5.1 Flux d'oxygène imposé

A  $t > 0$ , un flux d'oxygène  $\underline{J}^I$  est imposé sur le bord  $\partial\Omega_J$  du domaine (voir Figure 2.5). La valeur de ce flux est calculée de façon à n'influencer la cinétique d'oxydation qu'au cours de la croissance des 100 premiers nanomètres :

$$\underline{J}^I = -D^{ZrO_2} \left( \frac{C_B - C_A}{X^0} \right) \underline{i} \quad (2.22)$$

avec :

- $C_A$  la fraction atomique d'oxygène à l'interface externe de l'oxyde,  $C_A = \frac{2}{3}$ ,
- $C_B$  la fraction atomique d'oxygène à l'interface interne,  $C_B = \frac{2 - \chi}{3}$
- $X^0$  l'épaisseur d'action du flux imposé,  $X^0 = 100$  nm.

L'expression 2.22 fixe une vitesse d'oxydation constante au cours de la formation des 100 premiers nanomètres, ce qui revient à considérer une étape limitante de réaction d'interface.

Sur le reste du contour de  $\Omega$ , le flux d'oxygène est nul.

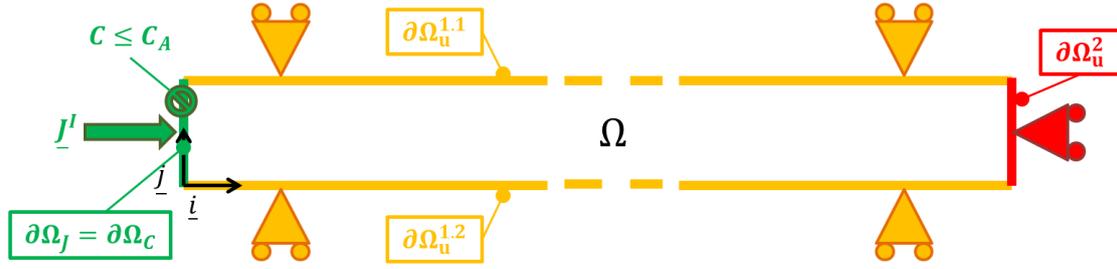


FIGURE 2.5 – Conditions aux limites du modèle de diffusion-corrosion à interface diffuse.

### 2.2.5.2 Concentration d'oxygène imposée

Sur le bord  $\partial\Omega_C = \partial\Omega_J$ , qui est en fait l'interface externe, on suppose que la fraction atomique d'oxygène ne peut dépasser la stœchiométrie de la zircone. On impose donc la condition suivante :

$$C \leq C_A \quad \text{sur } \partial\Omega_C \quad (2.23)$$

### 2.2.5.3 Déformations imposées

Les éléments oxydés ou en cours d'oxydation ( $\varphi > 0$ ) subissent des déformations  $\underline{\varepsilon}^{ox}$  de changement de phase qui donnent lieu à une expansion volumique de l'oxyde. Les composantes du vecteur  $\underline{\varepsilon}^{ox}$  sont prises égales à celles du tenseur de Parise (voir Chapitre 1, Equation 1.16) :

$$\underline{\varepsilon}^{ox} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^{ox} \\ \varepsilon_{22}^{ox} \\ \varepsilon_{33}^{ox} \\ \varepsilon_{12}^{ox} \\ \varepsilon_{13}^{ox} \\ \varepsilon_{23}^{ox} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,54 \\ 0,005 \\ 0,005 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

avec  $\varepsilon_{11}^{ox}$  portée par la direction  $\underline{i}$  de croissance de l'oxyde. Cette déformation est imposée à chaque élément oxydé. Le domaine soumis à cette condition aux limites est donc mis à jour à chaque itération pour prendre en compte les éléments dont la fonction de phase  $\varphi$  est passée à 1 au cours de l'itération.

### 2.2.5.4 Déplacements imposés

L'expansion volumique de l'oxyde est empêchée dans les directions transverses à la croissance par le métal sous-jacent. Cela se traduit par une condition de déplacement nul suivant  $\underline{j}$  sur le contour  $\partial\Omega_u^1 = \partial\Omega_u^{1.1} + \partial\Omega_u^{1.2}$  (voir Figure 2.5). De plus, il faut bloquer les déplacements suivant  $\underline{i}$  pour empêcher tout mouvement de corps rigide sur  $\partial\Omega_u^2$ . En définitive, on impose les conditions en déplacement suivantes :

$$\begin{cases} u_y = 0 & \text{sur } \partial\Omega_u^1 = \partial\Omega_u^{1.1} + \partial\Omega_u^{1.2}, \\ u_x = 0 & \text{sur } \partial\Omega_u^2, \end{cases} \quad (2.25)$$

### 2.2.5.5 Synthèse des paramètres

Paramètre		Valeur	Désignation
Géométrie	$L$	6 $\mu\text{m}$	Longueur du domaine $\Omega$ .
	$\ell$	15,5 nm	Largeur du domaine $\Omega$ .
	$n_e$	600 éléments	Nombre d'éléments quadrangles à 4 nœuds dans la longueur.
Temps	$t_f$	50 jours	Durée de l'oxydation simulée.
	$\Delta t_1$	225 s	Pas de temps pour $0 \leq t \leq 5$ heures.
	$\Delta t_2$	10 min	Pas de temps pour $5 < t \leq 24$ heures.
	$\Delta t_3$	30 min	Pas de temps pour $1 < t \leq t_f$ jours.
Diffusion	$D^{ZrO_2}$	$1.10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone ( $= 50 \times D^{Zr}$ ).
	$D^{Zr}$	$2.10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Zircaloy-4.
	$C_s$	0,29	Limite de saturation du Zr en O.
	$\chi$	0,2	Sous-stœchiométrie de l'oxyde à l'interface interne.
Méca.	$E$	200 GPa	Module de Young de la zircone.
	$\nu$	0,3	Coefficient de Poisson de la zircone.

TABLE 2.1 – Paramètres du modèle de diffusion-corrosion à interface diffuse.

### 2.2.6 Résultats de simulation

La Figure 2.6 présente le champ de concentration d'oxygène, en fraction atomique à différents instants de la simulation :  $t = 1, 5, 15, 30$  et  $50$  jours. L'oxyde est représenté en rouge sur la figure. On observe l'effet important de l'expansion volumique de l'oxyde sur la taille du

domaine. On vérifie bien que pour une profondeur de pénétration donnée, la surface externe de l'oxyde se déplace d'environ la moitié de cette profondeur. En 50 jours, la longueur du domaine passe typiquement de 6 à 7,6  $\mu\text{m}$ .

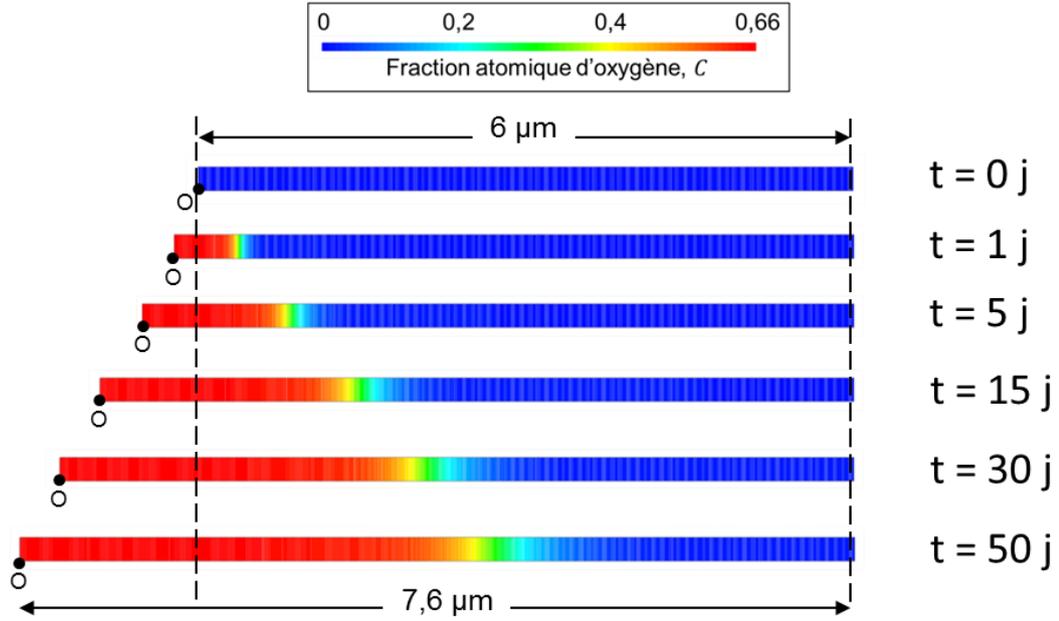


FIGURE 2.6 – Evolution du champ de concentration de l'oxygène (en fraction atomique) dans le domaine à différents instants de la simulation avec le modèle d'interface diffuse.

Sur la Figure 2.7 sont tracés les profils de fraction atomique d'oxygène correspondant aux instants précédents, ainsi que les profils de la fonction de phase  $\varphi$ . On peut calculer la prise de masse (en  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) de chaque phase de la manière suivante :

— pour l'oxyde :

$$\frac{\Delta m^{ox}}{S} = \int_{\varphi=1} 2 \frac{M^O}{M^{ox}} \rho^{ox} dx \quad (2.26)$$

— pour la zone de mélange :

$$\frac{\Delta m^*}{S} = \int_{0 < \varphi < 1} \left( 2 \frac{M^O}{M^{ox}} \rho^{ox} f_v^{ox}(x) \right) dx + \int_{0 < \varphi < 1} \left( \frac{C_s}{1 - C_s} \frac{M^O}{M^{Zr(O)}} \rho^{Zr(O)} (1 - f_v^{ox}(x)) \right) dx \quad (2.27)$$

— pour le métal :

$$\frac{\Delta m^{Zr}}{S} = \int_{\varphi=1} \frac{C}{1-C} \frac{M^O}{M^{Zr(O)}} \rho^{Zr(O)} dx \quad (2.28)$$

Les valeurs des masses volumiques et molaires utilisées pour le calcul sont données dans le Tableau 2.2.

Paramètre	Valeurs	Désignation
$M^O$	16 g/mol	Masse atomique de l'oxygène.
$M^{Zr}$	91 g/mol	Masse atomique du zirconium.
$M^{Zr(O)}$	97 g/mol	Masse molaire du zirconium saturé en oxygène.
$M^{ox}$	123 g/mol	Masse molaire de la zircone.
$\rho^{Zr(O)}$	6,8 g/cm <sup>3</sup>	Masse volumique du zirconium saturé en oxygène.
$\rho^{ox}$	5,6 g/cm <sup>3</sup>	Masse volumique de la zircone.

TABLE 2.2 – Valeurs des masses volumiques et molaires utilisées pour le calcul des prises de masse.

Les prises de masse des phases  $ZrO_2$ , ZM et Zr sont représentées en fonction du temps sur la Figure 2.8. Au cours du temps, la majeure partie de l'oxygène est stockée dans l'oxyde mais aussi une part croissante dans la ZM. Cette dernière devient en effet de plus en plus large au cours du temps. A 50 jours d'oxydation, la zone de mélange atteint 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

La cinétique d'oxydation dépend donc de la prise en compte ou non de la zone de mélange. On peut aussi décider de ne considérer qu'une partie de la ZM dans le calcul de l'épaisseur corrodée. La Figure 2.9 montre les épaisseurs de corrosion obtenues avec différentes valeurs de  $\varphi$  considérée comme l'emplacement de l'interface oxyde/métal.

Les cinétiques d'évolution des épaisseurs  $X_0$ ,  $X_{25}$ ,  $X_{50}$ ,  $X_{75}$ ,  $X_{100}$ , définies dans l'exemple de la Figure 2.9, sont tracées sur la Figure 2.10 avec, pour comparaison, la cinétique d'oxydation du modèle analytique (voir Chapitre 1, Section 1.3.6) rappelée ici :

$$X^2 = k \times t \quad (2.29)$$

avec :

$$k = 2D^{ZrO_2} c_v^{int} V^{ZrO_2} \quad (2.30)$$

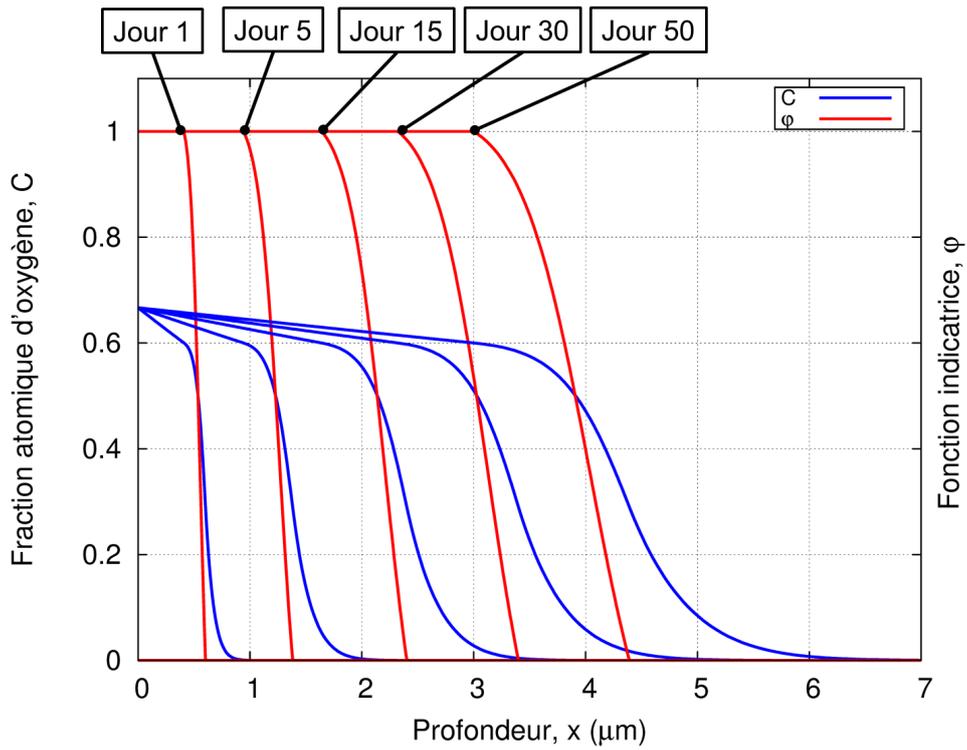


FIGURE 2.7 – Profils de la fraction atomique d’oxygène et de la fonction de phase à différents instants de la simulation de l’oxydation du Zircaloy-4 avec le modèle d’interface diffuse.

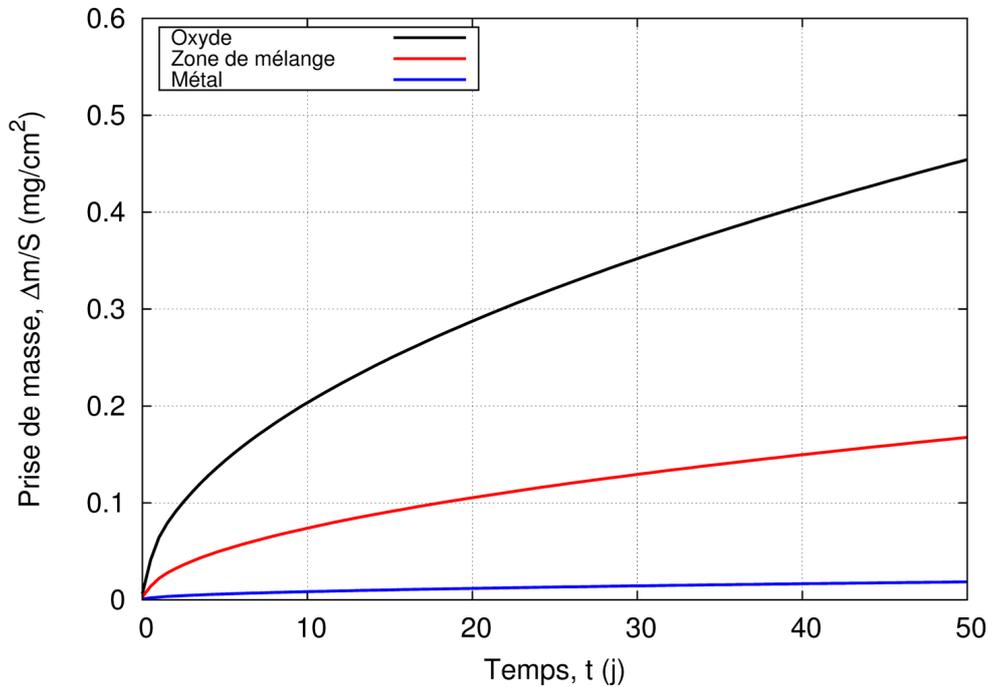


FIGURE 2.8 – Prise de masse des phases  $ZrO_2$ , ZM et Zr.

et  $V^{ZrO_2} = 21,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , le volume molaire de la zircone. La valeur de  $c_v^{int}$  est celle obtenue avec  $\chi = 0,2$  (voir Equation 2.20). Cette expression de la constante parabolique  $k$  est obtenue

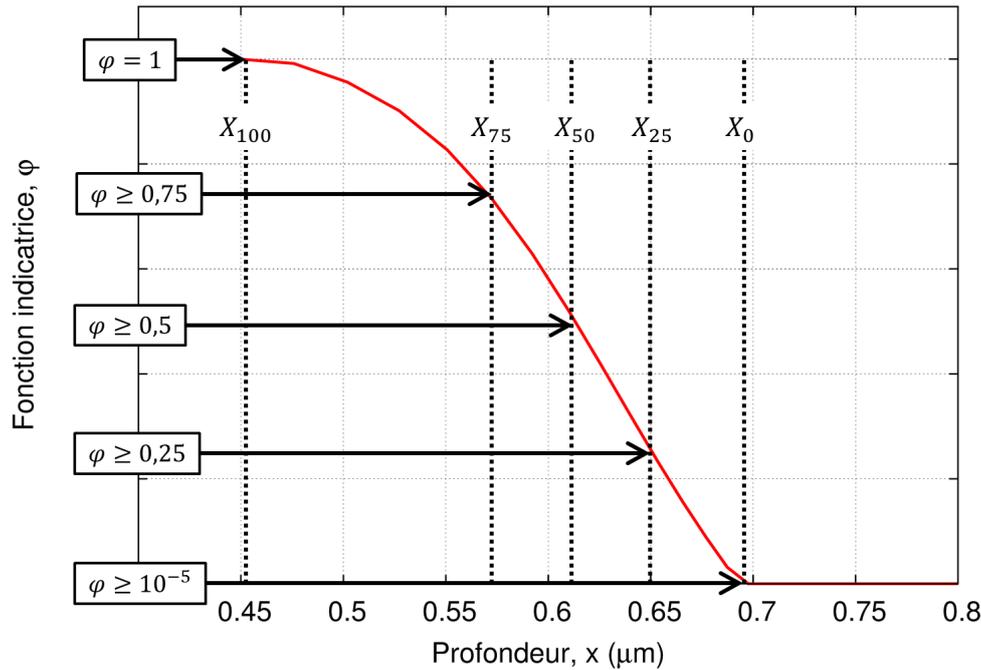


FIGURE 2.9 – Exemples d'épaisseurs de corrosion obtenues en choisissant différentes valeurs de  $\varphi$  pour localiser l'interface oxyde/métal. Les épaisseurs  $X_0$ ,  $X_{25}$ ,  $X_{50}$ ,  $X_{75}$ ,  $X_{100}$  sont respectivement obtenues avec les valeurs  $\varphi = 10^{-5}$ , 0,25 0,50 0,75 et 1. Exemple réalisé avec le profil de  $\varphi$  à  $t = 1$  jour.

nue en utilisant la première loi de Fick. Les calculs sont détaillés dans l'Annexe D. Rappelons que ce modèle considère que la totalité de l'oxygène est utilisée pour former l'oxyde et qu'il n'y a donc pas de dissolution de l'oxygène dans le métal. L'épaisseur calculée par le modèle à interface diffuse doit donc être légèrement plus faible que celle du modèle analytique. Sur la Figure 2.10, on peut constater que les cinétiques  $X_{75}$  à  $X_0$  sont soit aussi rapides que le modèle, soit davantage. On peut donc en déduire que l'interface oxyde/métal se situe entre  $\varphi = 0,75$  et  $\varphi = 1$ .

Le modèle de diffusion-corrosion repose sur les lois de Fick, la cinétique d'oxydation calculée doit donc être parabolique ( $X \propto \sqrt{t}$ ). Les cinétiques de la Figure 2.24 ont été ajustées avec une loi puissance ( $X(t) = at^b$ ). Le Tableau 2.3 regroupe les paramètres  $a$  et  $b$  obtenus avec le logiciel Gnuplot. On trouve un régime parabolique pour chaque courbe.

La taille de la zone de mélange est soumise à discussion. La largeur de zone de mélange obtenue avec le modèle pourrait représenter la concentration d'oxygène moyenne à l'interface, calculée sur un certain volume d'oxyde. Dans ce cas, la littérature montre que la transition entre

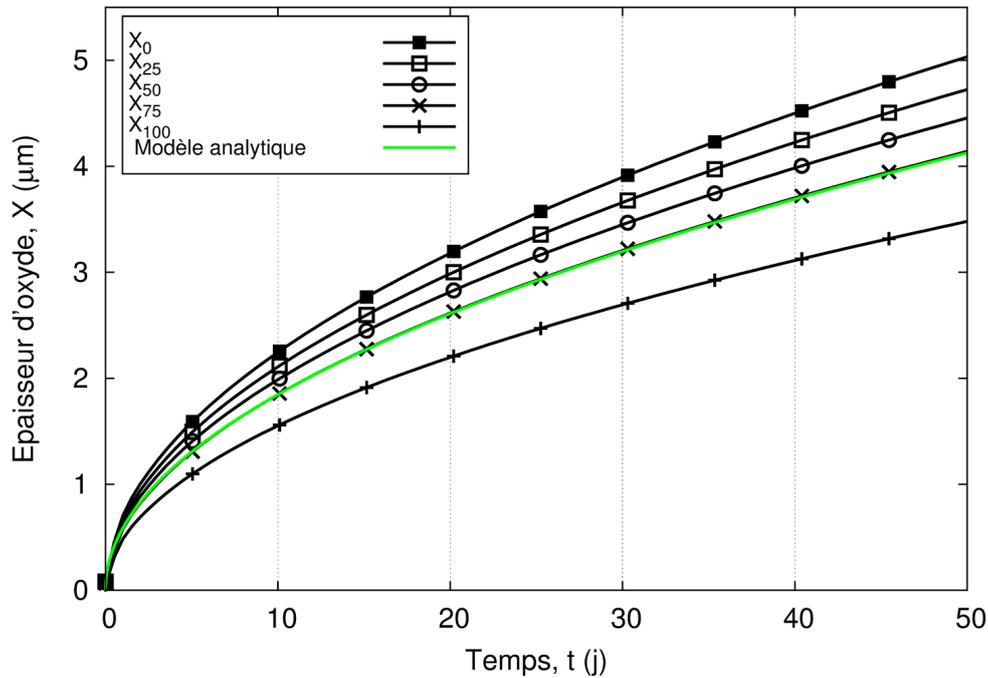


FIGURE 2.10 – Cinétiques d'évolution des épaisseurs  $X_0$  à  $X_{100}$  définies dans la Figure 2.9 et cinétique d'oxydation obtenue avec le modèle analytique.

$X_i$	$X = a \times t^b$
$X_{100}$	$X = 0,48 \times t^{0.5}$
$X_{75}$	$X = 0,58 \times t^{0.5}$
$X_{50}$	$X = 0,62 \times t^{0.5}$
$X_{25}$	$X = 0,66 \times t^{0.5}$
$X_0$	$X = 0,70 \times t^{0.5}$

TABLE 2.3 – Ajustement des cinétiques d'oxydation avec une loi puissance.

oxyde et métal est effectivement assez large (Yilmazbayhan et al., 2006). Cependant, ce modèle ne permet pas de contrôler cette largeur et elle évolue au cours du temps jusqu'à des valeurs peu réalistes ( $1 \mu\text{m}$  au bout de 50 jours d'oxydation). Il nous a donc semblé nécessaire de limiter l'épaisseur de la zone de mélange. Pour cela, nous avons développé une autre modélisation de la diffusion-corrosion, que nous avons appelé « modèle d'interface franche ».

## 2.3 Modèle d'interface franche

Le modèle de diffusion-corrosion à interface franche a été développé afin de limiter et contrôler l'étendue de la zone de mélange séparant la partie oxydée de la partie métallique. Le modèle

d'interface franche fonctionne sensiblement sur le même algorithme (Figure 2.3, p. 80) que le modèle précédent, mise à part l'étape de « Mises à jour ».

### 2.3.1 Modélisation de l'interface franche

Ce modèle vise à mieux décrire le saut de concentration et de propriétés à l'interface oxyde/métal en limitant la zone de mélange à la plus petite taille possible. Dans notre cas, avec la méthode des éléments finis classiques, cette taille correspond à un élément. Cet élément est noté « élément ZM ».

Considérons un élément ZM à un instant donné (voir Figure 2.11). A l'interface oxyde/ZM, la fraction atomique d'oxygène est égale à  $\frac{2-\chi}{3}$ . A l'interface ZM/métal, elle est égale à la limite de saturation  $C_s$ . La Figure 2.11 définit deux nouveaux contours :

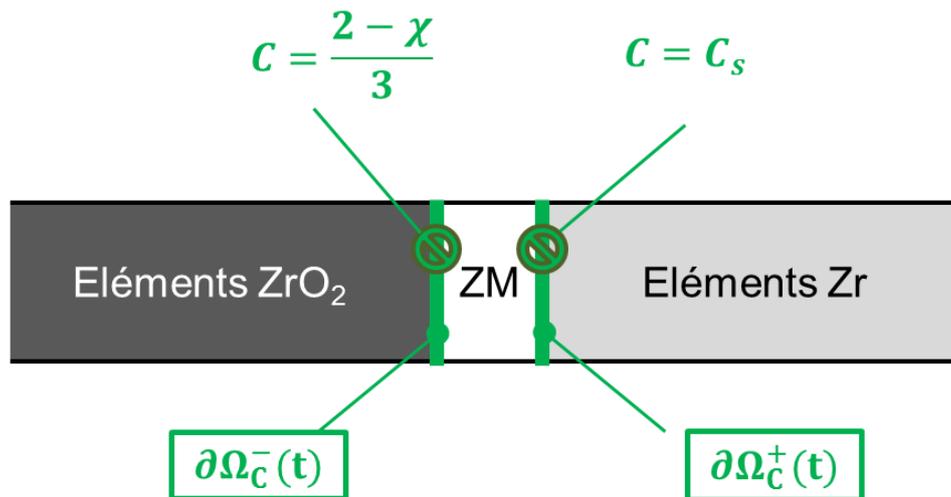


FIGURE 2.11 – Représentation de l'élément ZM et définition des conditions aux limites sur les concentrations à imposer à ses bords. Le bord  $\partial\Omega_C^-$  représente l'interface interne côté oxyde (point A de la Figure 1.8), le bord  $\partial\Omega_C^+$  l'interface interne côté métal (point B).

- $\partial\Omega_C^-(t)$ , qui représente l'interface oxyde/ZM,
- $\partial\Omega_C^+(t)$ , qui représente l'interface ZM/métal.

Ces deux contours dépendent du temps car ils se déplacent avec le front d'oxydation matérialisé par l'élément ZM. En plus des conditions aux limites utilisées pour le modèle à interface diffuse, on ajoute donc :

$$\begin{cases} C = C_B & \text{sur } \partial\Omega_C^-(t) \\ C = C_s & \text{sur } \partial\Omega_C^+(t) \end{cases} \quad (2.31)$$

L'algorithme de la Figure 2.3 doit être modifié pour mettre à jour la position des contours  $\partial\Omega_C^-$  et  $\partial\Omega_C^+$  au cours de l'oxydation.

### 2.3.2 Déplacement de l'interface franche

Les modifications apportées à l'algorithme ont pour but de déterminer quel est l'élément ZM à l'instant  $t + \Delta t$ , connaissant l'état du système à l'instant  $t$ . Ces modifications ont lieu dans la boucle de résolution de la diffusion, dans l'étape de « Mises à jour » (voir Figure 2.3, p. 80).

Initialement, la concentration d'oxygène est nulle dans la totalité du domaine (voir Section 2.2.4). Il n'y a donc aucun élément désigné ZM. Le premier élément métallique à devenir zone de mélange est celui qui atteint la limite de saturation en oxygène. En définissant l'élément ZM, les contours  $\partial\Omega_C^-$  et  $\partial\Omega_C^+$  sont automatiquement fixés (comme sur la Figure 2.11) et les conditions aux limites 2.31 sont imposées. Ces conditions aux limites sont ajoutées au système de l'Equation 2.14 de la manière suivante :

$$\hat{M}\dot{\underline{C}} + \begin{bmatrix} \mathbf{K} & (\mathbf{B} + \mathbf{B}^*)^T \\ \mathbf{B} + \mathbf{B}^* & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \underline{C} \\ \underline{\lambda} + \underline{\lambda}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{Q} \\ \underline{C}^I + \underline{C}^* \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

avec :

- $\underline{C}^*$ , le vecteur concentration contenant les conditions aux limites de l'Equation 2.31,
- $\underline{\lambda}^*$ , le multiplicateur de Lagrange associé à  $\underline{C}^*$ ,
- $\mathbf{B}^*$  la matrice des blocages de la ZM telle que  $\mathbf{B}^*\underline{C} = \underline{C}^*$ .

En imposant les concentrations aux nœuds de l'élément, on fixe son état chimique : la valeur du paramètre  $\varphi$  ne peut pas évoluer dans la zone de mélange si on la calcule avec  $\underline{C}^*$ . Pour évaluer la valeur de  $\varphi$ , on considère les flux entrant et sortant de cet élément :

$$\underline{Q}^* = \underline{Q}_{\partial\Omega_c^-}^* - \underline{Q}_{\partial\Omega_c^+}^* \quad (2.33)$$

avec  $\underline{Q}^* = -\underline{\lambda}^*$ .

Cette quantité est utilisée pour calculer une concentration moyenne, notée  $C_{\text{moy}}^*$  correspondant au bilan des flux d'oxygène 2.33.

$$C_{\text{moy}}^* = C_s + \frac{|Q^*|}{|Q^{ox}|} \left( \frac{2 - \chi}{3} - C_s \right) \quad (2.34)$$

avec  $|Q^{ox}|$  le flux d'oxygène nécessaire pour oxyder entièrement l'élément ZM. Si  $|Q^*| \geq |Q^{ox}|$ , l'élément ZM est complètement oxydé. L'élément métallique suivant est alors désigné comme nouvelle zone de mélange.

Les modifications de l'étape « Mises à jour » apportées à l'algorithme initial (Figure 2.3) sont décrites sur la Figure 2.12. Plusieurs éléments peuvent s'oxyder au cours d'un pas de temps. Dans ce cas, la boucle de convergence pour la résolution de la diffusion fait autant d'itérations que d'éléments oxydés pendant le pas.

Nous avons évalué le modèle d'interface franche en simulant l'oxydation du Zircaloy-4 à l'aide des paramètres du Tableau 2.1 (p. 86). Les résultats obtenus sont présentés dans la section suivante.

### 2.3.3 Résultats de simulation

La Figure 2.13 présente le champ de concentration d'oxygène, à différents instants, calculé avec le modèle d'interface franche. Cette figure permet d'observer le mouvement de la frontière entre l'oxyde et le métal, ainsi que le déplacement de la surface externe de l'oxyde. L'état final obtenu avec le modèle d'interface diffuse a été reporté sur la Figure 2.13. On constate que la taille de la zone de mélange a une influence sur la taille totale du domaine. En effet, au bout de 50 jours d'oxydation, le déplacement de la surface externe de l'oxyde est plus faible avec le modèle d'interface franche qu'avec le modèle d'interface diffuse (7,2  $\mu\text{m}$  contre 7,6  $\mu\text{m}$ ). Cette différence provient de l'expansion volumique de la zone de mélange qui est plus importante dans le cas de l'interface diffuse. L'évolution de la longueur totale du domaine en fonction du temps est représentée sur la Figure 2.14 pour les deux modèles.

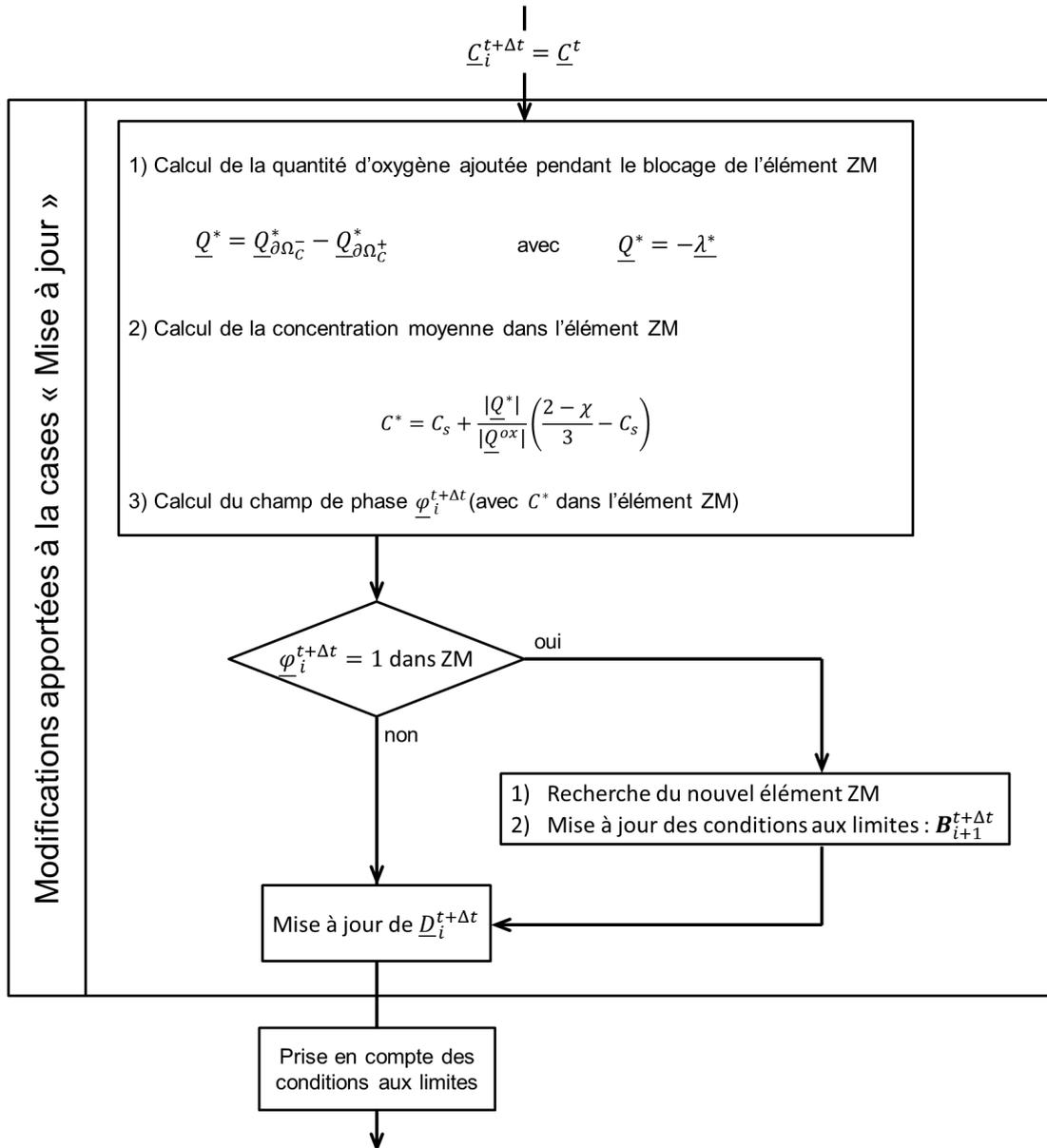


FIGURE 2.12 – Modifications apportées à l'étape « Mises à jour » de l'algorithme du modèle de diffusion-corrosion pour simuler une interface franche.

Sur la Figure 2.15 sont tracés les profils de concentration en oxygène, ainsi que ceux de la fonction de phase  $\varphi$  aux instants  $t = 1, 5, 15, 30,$  et  $50$  jours. On constate que la discontinuité mobile de concentration à l'interface oxyde/métal est simulée de façon satisfaisante avec le modèle d'interface franche. Nous avons comparé ces profils à ceux obtenus avec le modèle d'interface diffuse sur la Figure 2.16. On observe que jusqu'au premier jour d'oxydation, les deux modèles simulent des profils assez proches mais qu'à  $50$  jours, ils sont très différents en raison de l'étalement de la zone de mélange dans le cas d'une interface diffuse.

Sur la Figure 2.17, nous comparons les prises de masse des phases  $ZrO_2,$  ZM et Zr en fonc-

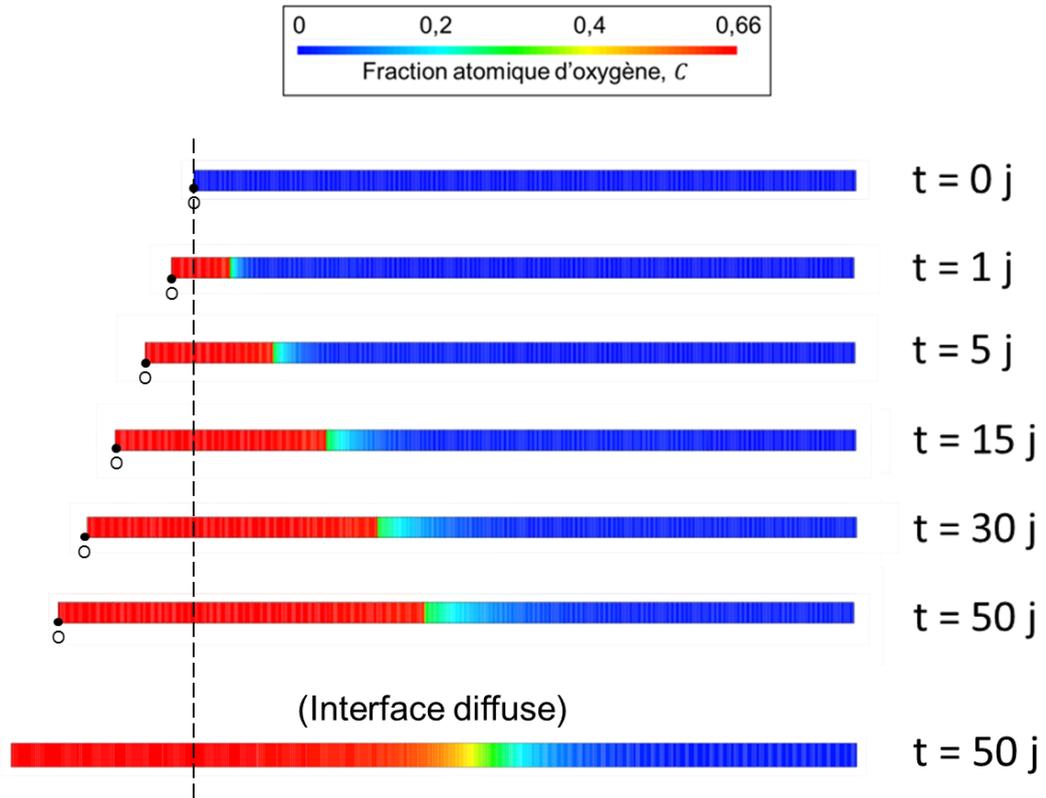


FIGURE 2.13 – Evolution du champ de concentration de l'oxygène (en fraction atomique) dans le domaine à différents instants avec le modèle d'interface franche. L'état final de la simulation avec le modèle d'interface diffuse a été ajouté pour comparaison.

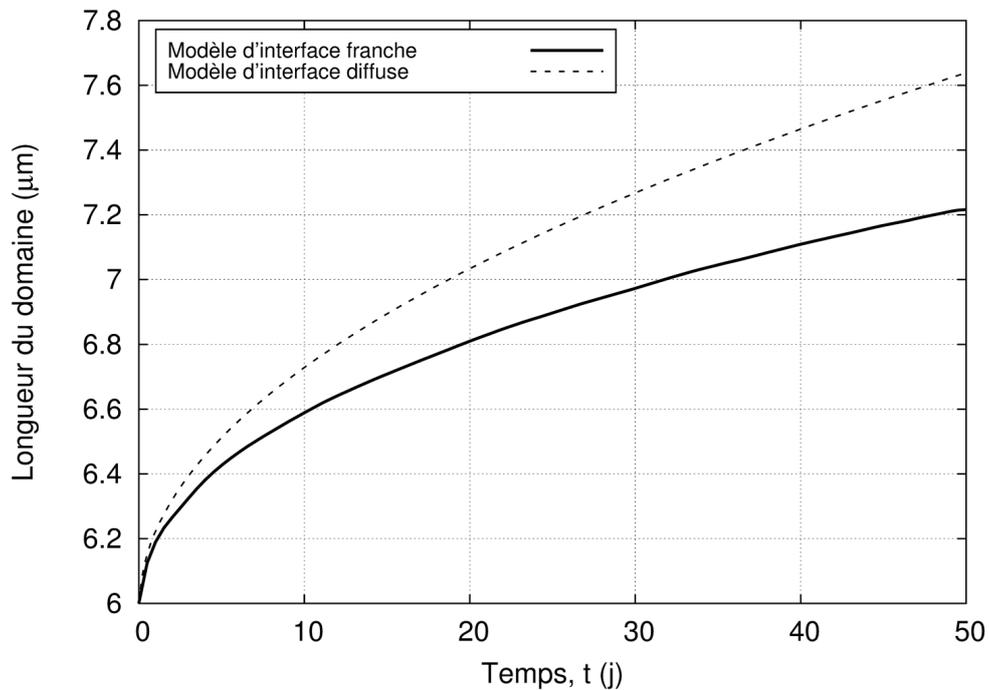


FIGURE 2.14 – Evolution de la longueur totale du domaine en fonction du temps d'oxydation.

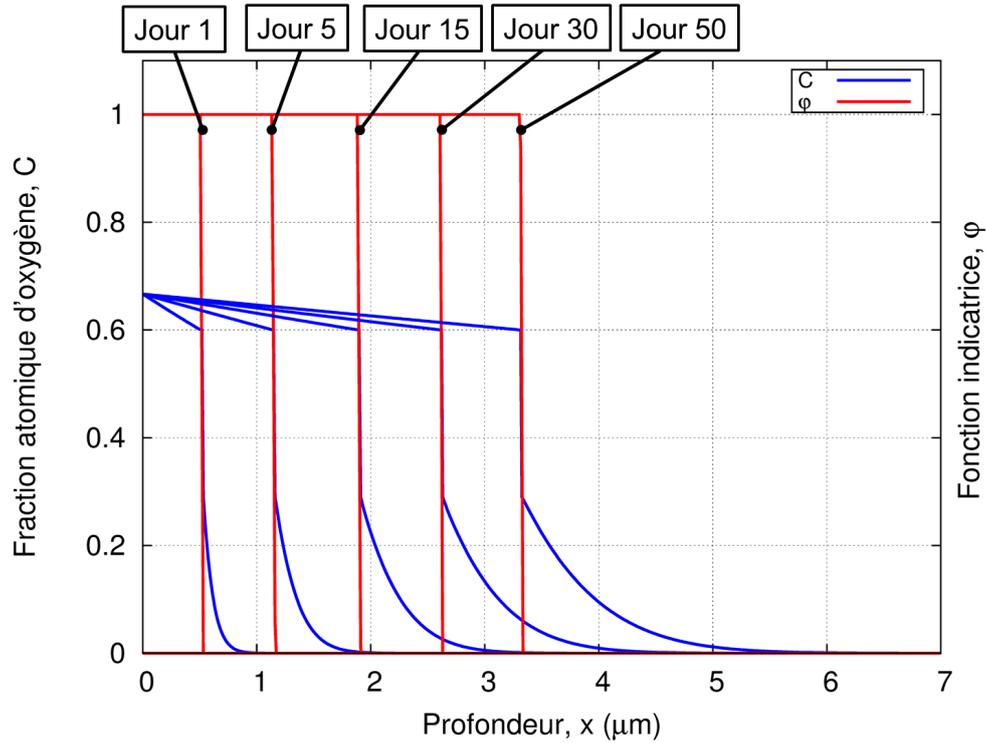


FIGURE 2.15 – Profils de la fraction atomique d’oxygène et de la fonction de distribution des phases à différents instants de la simulation de l’oxydation du Zircaloy-4 avec le modèle d’interface franche.

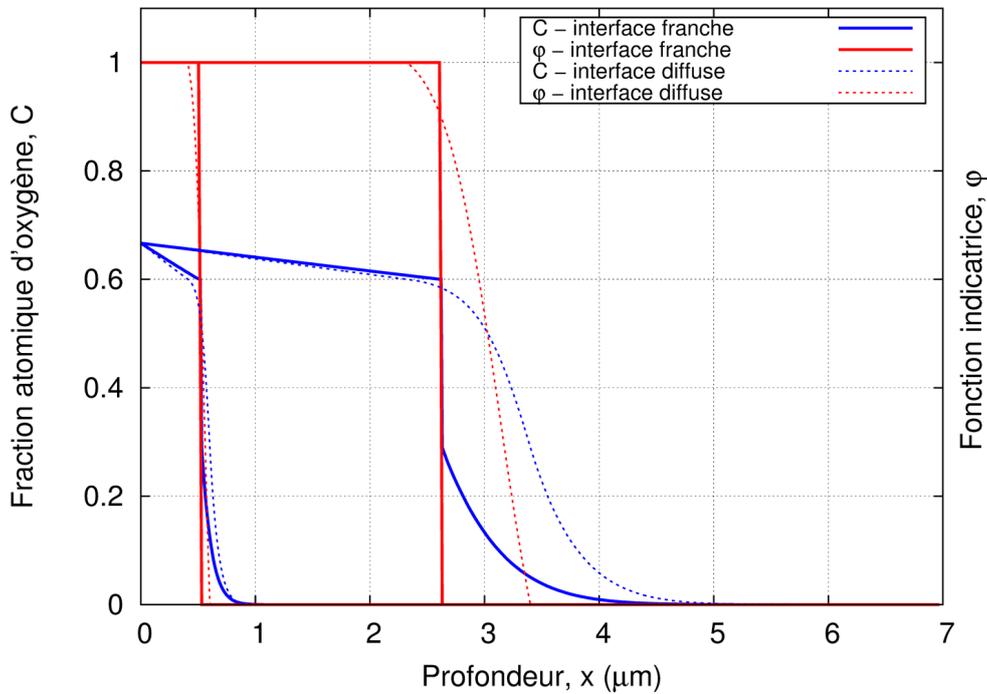


FIGURE 2.16 – Comparaison des profils de  $C$  et de  $\varphi$  obtenus avec les deux modèles d’interface.

tion du modèle utilisé. La prise de masse de l’oxyde calculée avec interface franche est plus grande que celle calculée avec interface diffuse, l’oxygène étant également stocké dans la zone

de mélange. La prise de masse dans la zone de mélange est très faible et reste constante avec le modèle d'interface franche. Pour le métal, les prises de masse sont similaires avec les deux modèles, quoiqu'un peu plus élevées avec l'interface franche (voir Figure 2.18).

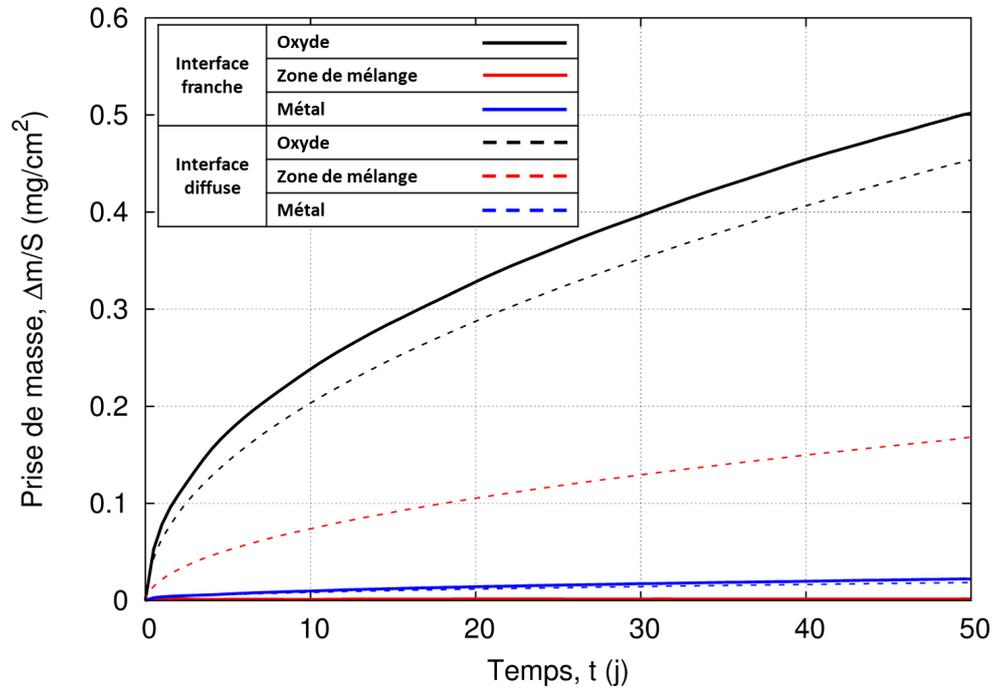


FIGURE 2.17 – Comparaison des prises de masse des phases  $ZrO_2$ , ZM et Zr calculées avec les deux modèles de diffusion-corrosion.

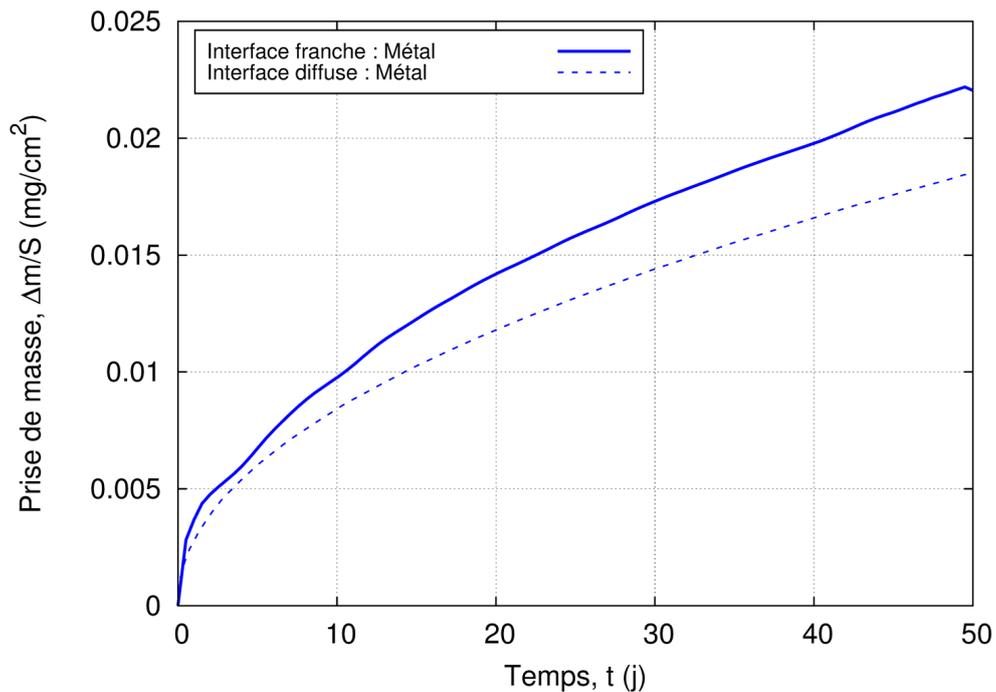


FIGURE 2.18 – Prise de masse du métal due à la dissolution de l'oxygène.

La cinétique de croissance de la couche d'oxyde du Zircaloy-4 simulée avec le modèle d'interface franche est montrée en Figure 2.19. Elle est parabolique et proche de la cinétique de croissance de l'épaisseur  $X^{100}$  du modèle d'interface diffuse.

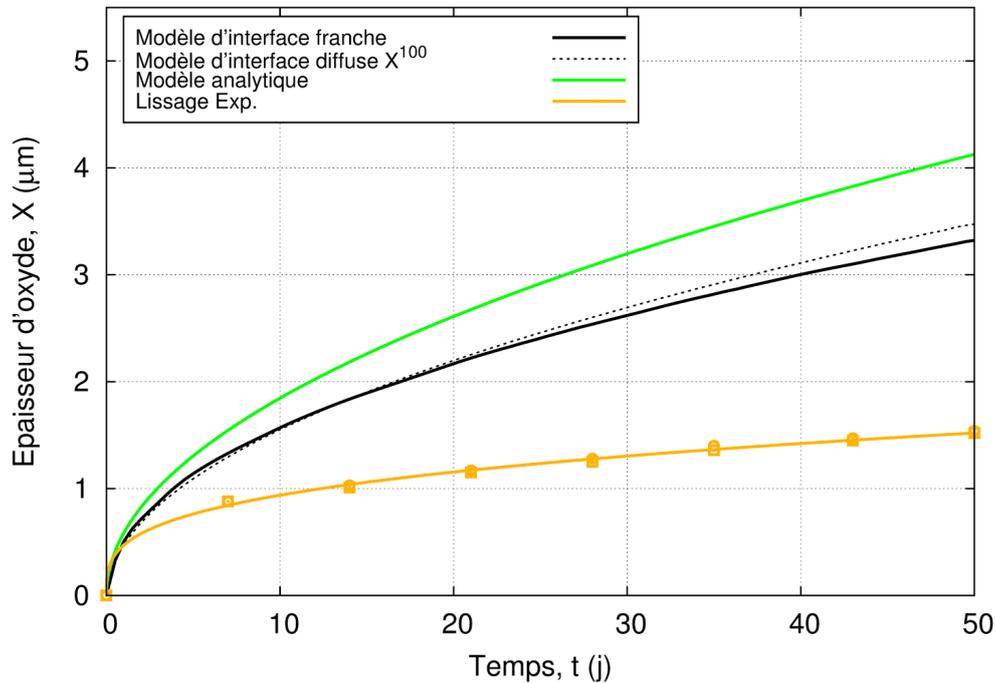


FIGURE 2.19 – Comparaison des cinétiques d'oxydation du Zircaloy-4 calculées avec le modèle d'interface franche, le modèle d'interface diffuse ( $X_{100}$ ) et le modèle analytique. Le lissage des points expérimentaux de [Bisor \(2010\)](#) a également été tracé.

Sur la Figure 2.19, nous avons également reporté les données expérimentales d'oxydation d'échantillons en Zircaloy-4 en conditions représentatives de celles des REP ([Bisor, 2010](#)). Lorsqu'on identifie les paramètres d'une loi puissance avec ces points, le résultat donne une cinétique sous-parabolique :

$$X = 0,47 \times t^{0,3} \quad (2.35)$$

Nos deux modèles, fondés sur les lois de Fick, conduisent à des cinétiques d'oxydation paraboliques. La problématique de l'écart à loi parabolique a déjà été investiguée par différents auteurs (Chapitre 1, Section 1.3.7). Une des hypothèses avancées pour expliquer cet écart est la présence de fortes contraintes de compression au sein de la couche d'oxyde, qui influencerait sur la diffusion de l'oxygène. Dans la suite de ce chapitre, nous allons prendre en compte l'influence des contraintes de croissance sur la diffusion pour étudier leur effet sur la cinétique d'oxydation.

## 2.4 Influence des contraintes sur la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde

L'état mécanique de la couche a été présenté dans le Chapitre 1, Section 1.3.7.2. Rappelons tout de même que la couche d'oxyde est soumise à des contraintes de compression de l'ordre du gigapascal. De plus, la distribution des contraintes n'est pas uniforme et varie en fonction du temps d'oxydation. D'après les mesures par spectroscopie Raman de [Godlewski et al. \(2000\)](#) (Figure 2.21, p. 104), il existe un important gradient de contrainte non uniforme dans la direction de croissance, avec une contrainte de compression maximale à l'interface oxyde/métal dont l'intensité croît avec l'épaisseur de zircone.

Dans notre étude, nous allons prendre en compte deux types de contributions des contraintes de croissance sur la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde :

- l'effet « Dollins » qui considère que des contraintes de compression augmentent l'énergie de migration des espèces et, de ce fait, engendre une diminution du coefficient de diffusion,
- l'effet « Stephenson » qui traduit le couplage entre le flux d'espèces et le gradient de contrainte.

Ces deux effets induisent donc des modifications dans l'expression du flux d'oxygène  $\underline{J}$ , qui devient (pour les calculs détaillés, voir [Zumpicchiati et al. \(2015\)](#) ou Annexe E) :

$$\underline{J} = -D^{ZrO_2} \underbrace{\exp\left(\frac{\Omega_a}{kT}\sigma_H\right)}_{\text{Effet Dollins}} \left( \nabla C - \underbrace{\frac{\Omega}{kT}\nabla\sigma_H(C_A - C)}_{\text{Effet Stephenson}} \right) \quad (2.36)$$

avec :

- $D^{ZrO_2}$  le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde libre de contraintes ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),
- $C$  la fraction atomique d'oxygène,
- $C_A$  la fraction atomique d'oxygène à l'interface externe (où l'oxygène est supposé être en proportion stœchiométrique),  $(C_A - C)$  est donc la fraction atomique de lacunes d'oxygène,

- $\sigma_H$  la contrainte hydrostatique définie comme le tiers de la trace du tenseur des contraintes :  

$$\sigma_H = \frac{1}{3} \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma}) \text{ (Pa) ,}$$
- $T$  la température (K),
- $k$  la constante de Boltzmann (J/K),
- $\Omega$  le volume atomique de l’oxygène, calculé en considérant une sphère de rayon  $r_W$ ,
- $\Omega_a = \frac{\partial G}{\partial p}$  la variation de l’enthalpie libre  $G$  avec la pression  $p = -\sigma_H$ , équivalent à un volume.

Les valeurs des paramètres cités ci-dessus sont données dans le Tableau 2.4. La valeur du volume d’activation  $\Omega_a$  est prise égale à  $0,8\Omega$  comme dans le modèle de [Dollins et Jursich \(1983\)](#) présenté en Section 1.3.7.2, p. 33. Cette valeur est issue du meilleur ajustement entre leur théorie et des expériences d’oxydation du Zircaloy-2 à 500 °C.

Paramètre	Valeur	Commentaire
$T$	633 K	Température
$k$	$1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K	Constante de Boltzmann
$r_W$	$1,52 \cdot 10^{-10}$ m	Rayon de van der Waals de l’oxygène ( <a href="#">Bondi, 1964</a> )
$\Omega$	$14,7 \cdot 10^{-30}$ m <sup>3</sup>	-
$\Omega_a$	$0,8 \times \Omega$	Volume d’activation ajusté par <a href="#">Dollins et Jursich (1983)</a>

TABLE 2.4 – Valeurs des paramètres de la loi F.S.D.

Nous appellerons l’Equation 2.36 la loi F.S.D. (Fick-Dollins-Stephenson). Dans la suite, nous allons étudier les effets séparés des termes de la loi F.S.D. et leur couplage en présentant les résultats de différents cas de simulation.

## 2.5 Simulations de la cinétique d’oxydation avec prise en compte des effets des contraintes sur la diffusion

Nous cherchons à quantifier les effets « Dollins » et « Stephenson » sur la cinétique d’oxydation et à déterminer s’ils conduisent, avec le modèle d’interface franche, à un régime sous-parabolique, plus proche des résultats expérimentaux. Pour cela, nous allons utiliser la loi F.S.D. dans la phase oxyde. Dans le métal, l’influence des contraintes n’est pas prise en compte (il n’y

en a pas avec les conditions aux limites imposées).

### 2.5.1 Prise en compte des contraintes dans le modèle de diffusion-corrosion

On peut écrire l'Equation 2.36 de la façon suivante :

$$\underline{J} = -D(\sigma_H) (\underline{\nabla}C - S(\underline{\nabla}\sigma_H)(C_A - C)) \quad (2.37)$$

avec :

$$D(\sigma_H) = D^{ZrO_2} \exp\left(\frac{\Omega_a}{kT}\sigma_H\right) \quad (2.38)$$

et :

$$S(\underline{\nabla}\sigma_H) = \frac{\Omega}{kT}\underline{\nabla}\sigma_H \quad (2.39)$$

Ces termes sont ajoutés le cas échéant dans les différentes simulations pour pouvoir identifier l'influence de chaque terme de façon indépendante. Le terme  $D(\sigma_H)$  traduisant l'effet « Dollins » est calculé à partir de l'Equation 2.38 et la matrice de diffusivité  $\hat{K}$  est mise à jour avant l'étape de résolution du système (voir Figure 2.3). L'effet Stephenson est intégré dans l'Equation 2.17 (p. 78) en calculant le terme  $D(\sigma_H)S(\underline{\nabla}\sigma_H)$ , puis en l'ajoutant au second membre :

$$\hat{\alpha}^{t+\Delta t}\hat{C}^{t+\Delta t} = \hat{\beta}^{t+\Delta t} + \Delta t\hat{S}^{t+\Delta t}(\hat{C}_A - \hat{C}^t) \quad (2.40)$$

où la matrice  $\hat{S}$  correspond à la discrétisation spatiale du terme  $D(\sigma_H)S(\underline{\nabla}\sigma_H)$ .

### 2.5.2 Distribution de la contrainte hydrostatique

Dans notre modèle, nous considérons l'oxyde comme un matériau homogène. La simulation de l'expansion volumique de l'oxyde donne donc une distribution de contraintes uniforme. La Figure 2.20 montre le profil des différentes composantes du tenseur des contraintes calculées. La composante  $\sigma_{xx}$  dans le sens de croissance de l'oxyde est nulle car l'oxyde est libre de se développer dans cette direction. Il n'y a également pas de contrainte de cisaillement  $\sigma_{xy}$ . En revanche, les composantes transverses  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{zz}$  valent -1,43 GPa dans l'oxyde. Le calcul de la contrainte hydrostatique donne  $\sigma_H = 0,95$  GPa, ce qui est de l'ordre des valeurs mesurées

expérimentalement (voir Chapitre 1, Section 1.3.7.2).

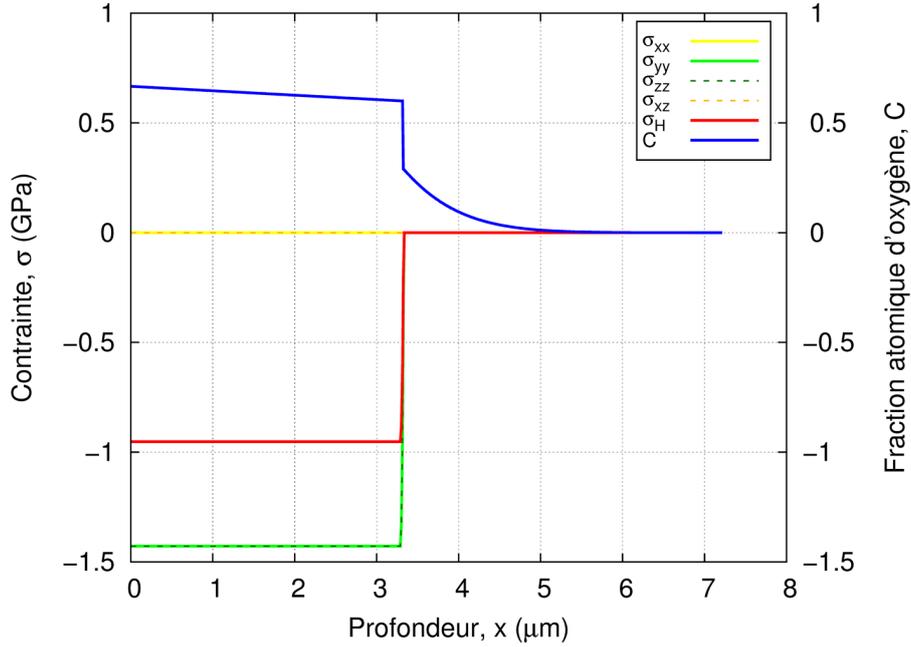


FIGURE 2.20 – Profils des contraintes au terme de 50 jours d’oxydation simulés avec le modèle de diffusion-corrosion à interface franche. Le profil de la fraction d’oxygène est également tracé pour pouvoir identifier l’interface oxyde/métal.

Pour pouvoir étudier l’influence de l’effet Stephenson sur la cinétique, nous devons donc imposer un gradient de contrainte au système. Les résultats expérimentaux (rappelés en Figure 2.21) montrent une situation complexe ; pour simplifier, nous considérons une distribution de contrainte linéaire et deux valeurs de gradients  $\nabla_x \sigma_H$  différentes :  $-0,3$  et  $-0,6$  GPa/ $\mu\text{m}$ . Ces valeurs ont été choisies pour encadrer la valeur de  $-0,45$  GPa/ $\mu\text{m}$  déterminée grossièrement avec les valeurs de contrainte mesurées aux interface externe et interne par [Godlewski et al.](#) (voir Figure 2.21).

Pour introduire un gradient de contrainte dans nos simulations, nous imposons un champ de déplacement permettant d’obtenir le gradient de contrainte souhaité (voir Figure 2.22) :

$$u_y = u_{\max} - \left(\frac{u_{\max}}{e}\right)x \quad \text{sur } \partial\Omega_u^{1,1} \quad (2.41)$$

avec :

$$— u_{\max} = 0,07 \text{ nm},$$

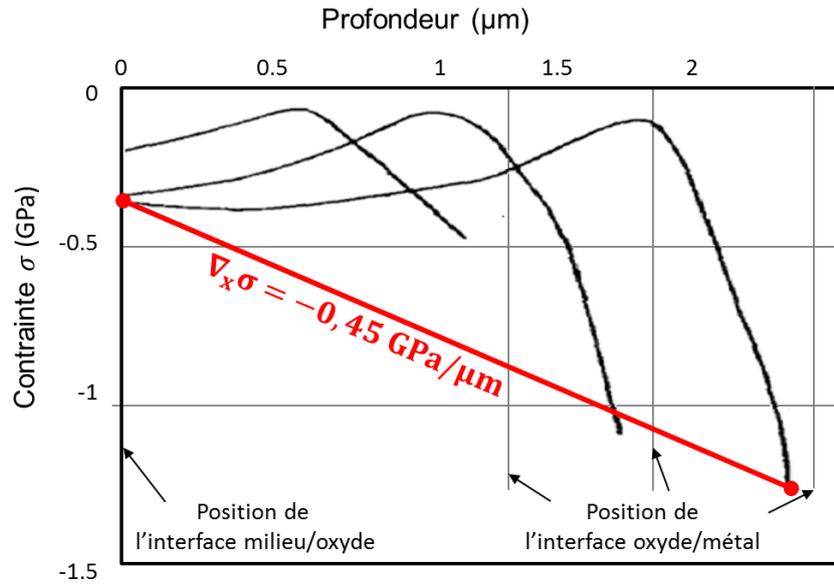


FIGURE 2.21 – Choix du gradient de contrainte uniforme d'après les mesures par spectroscopie Raman de [Godlewski et al. \(2000\)](#).

—  $e = 0,5$  ou  $1 \mu\text{m}$  si l'on souhaite imposer respectivement  $\nabla_x \sigma_H = -0,6$  ou  $-0,3 \text{ GPa}/\mu\text{m}$ .

Ce champ de déplacement permet de simuler une contrainte de compression plus forte à l'interface interne qu'à l'interface externe. De plus, plus le front d'oxydation avance, plus l'interface interne est comprimée.

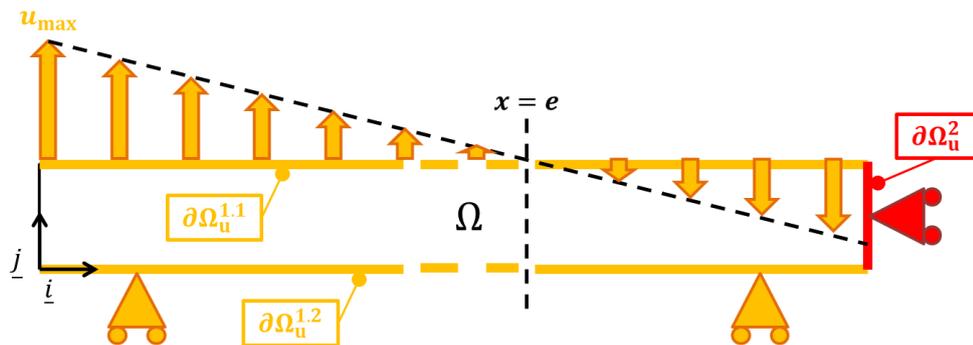


FIGURE 2.22 – Conditions aux limites mécaniques pour les cas C et D où l'on impose un gradient de contrainte hydrostatique.

### 2.5.3 Présentation des cas de simulation

Nous avons défini 4 cas de simulation pour étudier l'influence de chaque effet :

- (A) cas de référence, dans lequel l'effet des contraintes n'est pas pris en compte,
- (B) cas où seulement l'effet Dollins est pris en compte, avec une contrainte hydrostatique homogène,
- (C) cas où seulement l'effet Stephenson est pris en compte,
- (D) cas où les deux effets sont pris en compte (couplage).

Le Tableau 2.5 synthétise les différentes simulations effectuées pour analyser l'influence de chaque effet. Dans ce tableau, on retrouve l'équation de couplage diffusion-mécanique employée pour calculer le flux d'oxygène dans l'oxyde, ainsi que la distribution de contrainte hydrostatique utilisée pour chaque cas. Pour les cas C et D, deux valeurs de gradient de contrainte hydrostatique sont utilisées, comme expliqué ci-dessus.

Cas	Effet(s)	Equation de couplage	$\frac{\partial \sigma_H}{\partial x}$ (GPa/ $\mu\text{m}$ )
A	-	$\underline{J} = -D^{ZrO_2} \underline{\nabla} C$	0
B	Dollins	$\underline{J} = -D(\sigma_H) \underline{\nabla} C$	0
C-1	Stephenson	$\underline{J} = -D^{ZrO_2} (\underline{\nabla} C - S(\underline{\nabla} \sigma_H)(C_A - C))$	-0,30
C-2			-0,60
D-1	Dollins-Stephenson	$\underline{J} = -D(\sigma_H) (\underline{\nabla} C - S(\underline{\nabla} \sigma_H)(C_A - C))$	-0,30
D-2			-0,60

TABLE 2.5 – Cas de simulation pour l'étude de l'influence des contraintes sur l'oxydation.

## 2.5.4 Résultats des simulations

### 2.5.4.1 Profils de concentration en oxygène

La Figure 2.23 présente les profils de concentration en oxygène au bout de 50 jours d'oxydation pour les différents cas de simulation. Comme attendu, on constate que lorsque la contrainte est prise en compte (cas B, C et D), l'épaisseur d'oxyde finale est plus faible que pour la référence (cas A).

### 2.5.4.2 Cinétiques d'oxydation

La Figure 2.24 présente la cinétique d'oxydation calculée pour chaque cas de simulation. Les points expérimentaux de Bisor (2010) sont également reportés, ainsi que la courbe en loi puis-

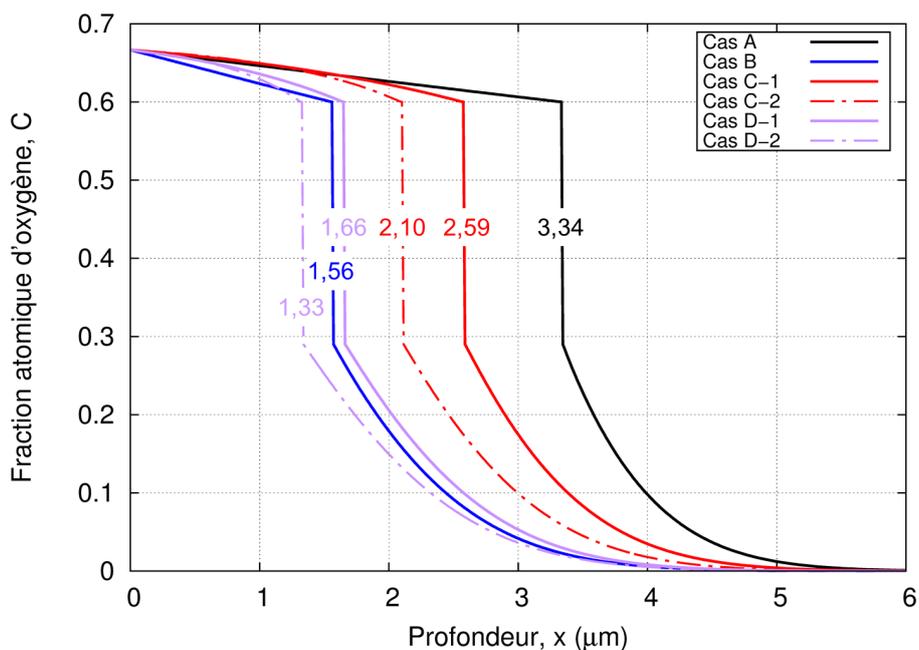


FIGURE 2.23 – Profils de concentration en oxygène au temps  $t = 50$  jours, calculés avec le modèle de diffusion-corrosion à interface franche pour les différents cas de couplage diffusion-mécanique. Les valeurs indiquées sur les courbes correspondent aux épaisseurs finales d'oxyde.

sance de l'Equation 2.35. On observe que les effets Dollins et Stephenson ralentissent tous deux la croissance de l'oxyde, avec une influence très importante pour le premier. Pour l'effet Stephenson, plus le gradient de contrainte est négatif, plus son influence est grande sur la cinétique.

Nous avons identifié les paramètres d'une loi puissance ( $X(t) = at^b$ ) avec les courbes de la Figure 2.24 pour déterminer le régime cinétique de chaque cas. Le Tableau 2.6 regroupe les paramètres  $a$  et  $b$  obtenus avec le logiciel Gnuplot. On observe que les régimes cinétiques des cas A et B sont proches d'un régime parabolique. Les régimes des cas C et D sont sous-paraboliques et tendent vers un régime cubique lorsque le gradient de contrainte augmente (en valeur absolue).

Cas	$X = a \times t^b$	Cas	$X = a \times t^b$
A	$X = 0,53 \times t^{0,47}$	C-2	$X = 0,55 \times t^{0,35}$
B	$X = 0,27 \times t^{0,45}$	D-1	$X = 0,38 \times t^{0,38}$
C-1	$X = 0,56 \times t^{0,39}$	D-2	$X = 0,37 \times t^{0,33}$

TABLE 2.6 – Ajustement des cinétiques d'oxydation avec une loi puissance.

Sur la Figure 2.25, l'épaisseur d'oxyde est tracée en fonction de la racine carrée du temps pour chaque cas. Les courbes issues des ajustements du Tableau 2.6 sont également tracées sous

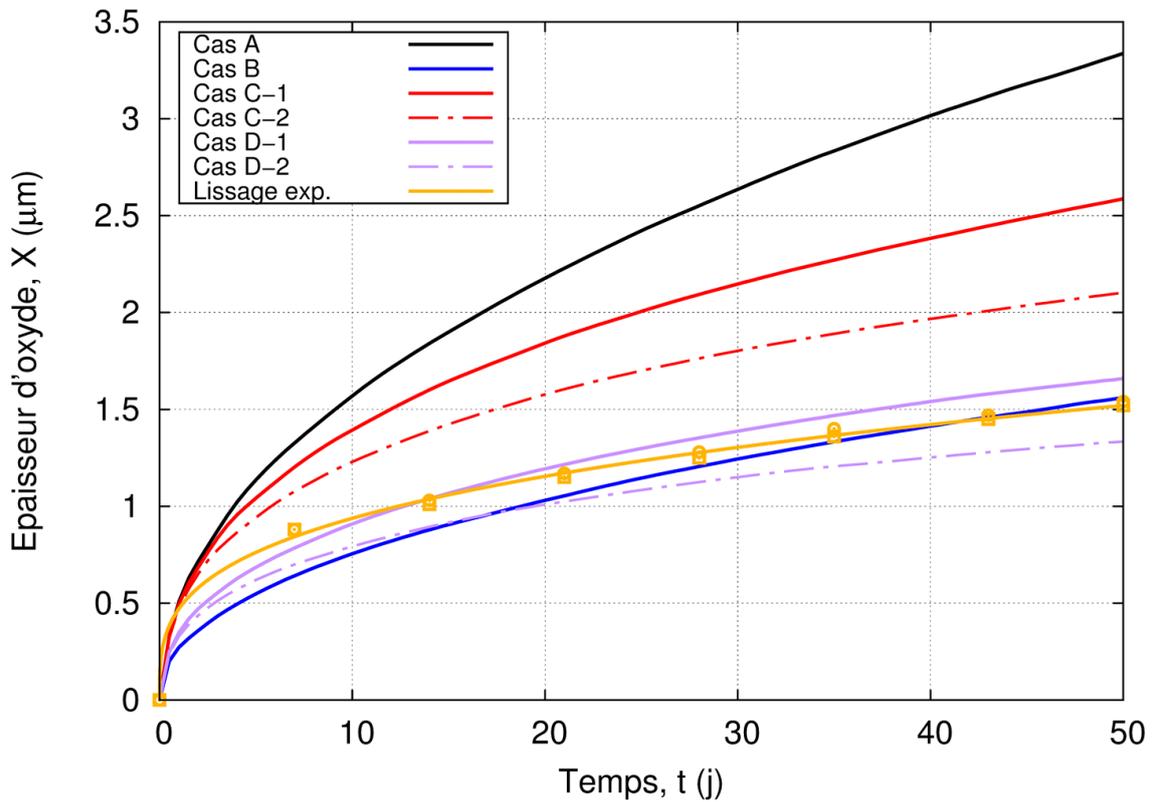


FIGURE 2.24 – Cinétiques d’oxydation calculées avec le modèle de diffusion-corrosion à interface franche pour les différents cas de simulation prenant en compte ou non l’influence des contraintes sur la diffusion. Les points expérimentaux de [Bisor \(2010\)](#) sont reportés pour comparaison.

la forme  $X = a \times t^{2 \times b}$ . Sur ce graphe, le comportement parabolique des cinétiques des cas A et B est bien visible : l’épaisseur  $X$  évolue linéairement avec  $\sqrt{t}$ . On peut également observer que pour les cas C et D, la cinétique d’oxydation dévie du régime parabolique.

### 2.5.4.3 Analyse des résultats

Le cas B a un régime cinétique parabolique : l’effet Dollins ne fait que modifier la valeur du coefficient de diffusion de l’oxygène dans l’oxyde. Pour une contrainte  $\sigma_H$  de  $-0,95$  GPa, la valeur du coefficient de diffusion est  $D(\sigma_H) = 0,28.10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , ce qui représente une réduction de 72% par rapport au cas sans contrainte. L’effet Dollins ralentit donc la croissance de l’oxyde mais ne permet pas d’expliquer l’écart à la loi parabolique observé expérimentalement si l’état de contraintes ne varie pas dans le temps.

En revanche, la prise en compte de l’effet Stephenson sur l’oxydation conduit à des cinétiques sous-paraboliques. Pour mieux comprendre ce résultat, séparons le flux total en deux flux distincts : le flux de Fick  $\underline{J}_{\text{Fick}}$  et le flux de Stephenson  $\underline{J}_{\text{Steph}}$  :

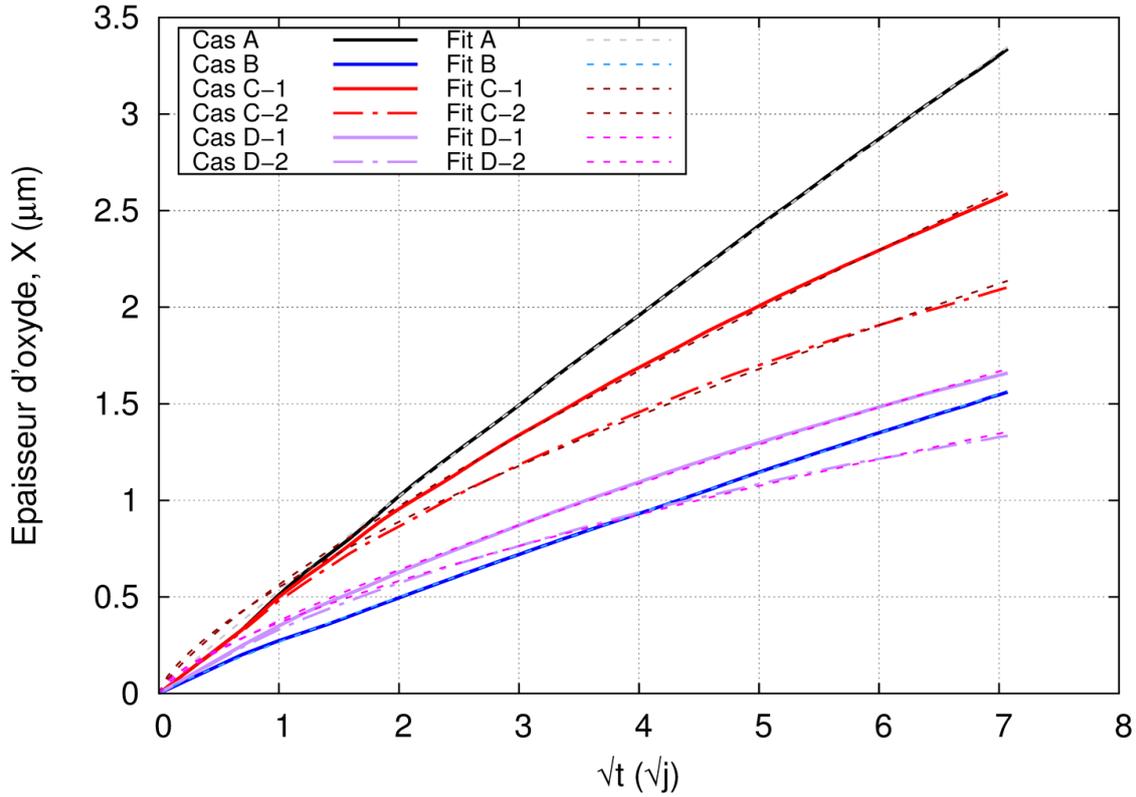


FIGURE 2.25 – Evolution de l'épaisseur d'oxyde  $X$  en fonction de  $\sqrt{t}$  pour chaque cas de simulation. Les courbes relatives aux équations du Tableau 2.6 sont également tracées sous la forme  $X = a \times t^{2 \times b}$ .

$$\underline{J} = \underbrace{-D^{ZrO_2} \underline{\nabla} C}_{\underline{J}_{\text{Fick}} > 0} + \underbrace{D^{ZrO_2} S(\underline{\nabla} \sigma_H)(C_A - C)}_{\underline{J}_{\text{Steph}} < 0} \quad (2.42)$$

Le flux  $\underline{J}_{\text{Fick}}$  est positif et sa contribution au flux total diminue avec le temps d'oxydation. En effet, le gradient de concentration  $\underline{\nabla} C$  est négatif dans l'oxyde et sa valeur absolue diminue avec la croissance de l'oxyde puisque les concentrations d'oxygène sont imposées aux interfaces. L'effet Stephenson est simulé avec un gradient de contrainte  $\underline{\nabla} \sigma_H$  négatif, le terme  $S(\underline{\nabla} \sigma_H)$  l'est donc aussi (voir Equation 2.39). Au vu de la distribution d'oxygène, le flux  $\underline{J}_{\text{Steph}}$  est nul à l'interface externe et maximum en valeur absolue à l'interface interne. Avec le temps et la diminution du flux  $\underline{J}_{\text{Fick}}$ , le flux total est considérablement réduit par le flux  $\underline{J}_{\text{Steph}}$ , proche de l'interface interne. En témoignent les profils « bombés » des cas C-1 et C-2 sur la Figure 2.23. L'oxygène est donc de plus en plus freiné, non seulement par l'épaisseur de la couche qui croît, mais aussi par l'effet Stephenson. La cinétique d'oxydation est donc de plus en plus ralentie et passe d'un régime parabolique à un régime sous-parabolique.

Pour les cas D-1 et D-2, les effets Dollins et Stephenson sont combinés. L'effet Dollins di-

minue le flux de Fick. A cause de la distribution linéaire de la contrainte hydrostatique, le flux de Fick, par effet Dollins, est maximal à l'interface externe et minimal à l'interface interne. De plus, le champ de déplacement imposé sur le contour  $\Omega_u^{1,1}$  fait que la contrainte hydrostatique de compression augmente à l'interface interne avec la croissance de l'oxyde (voir Figure 2.26). De ce fait, plus l'oxyde croît, plus le coefficient de diffusion  $D(\sigma_H)$  diminue à l'interface interne (voir Figure 2.27). Finalement, le flux total des cas D diminue à cause de la contrainte hydrostatique qui augmente en compression ainsi que par effet Stephenson. Ainsi, la cinétique d'oxydation s'écarte peu à peu de la loi parabolique.

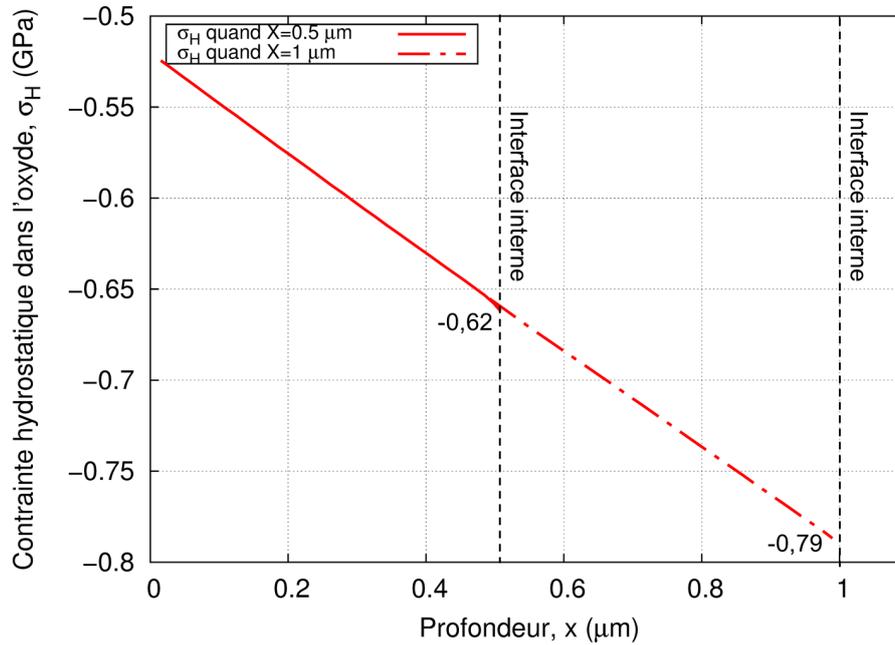


FIGURE 2.26 – Distribution de la contrainte hydrostatique  $\sigma_H$  dans l'oxyde quand son épaisseur vaut 0.5 et 1  $\mu\text{m}$ .

En conclusion, la prise en compte dans le mécanisme de diffusion-corrosion d'un état de contrainte de l'ordre de grandeur de celui d'une couche d'oxyde de Zircaloy-4 conduit, à partir de données de la littérature, à des cinétiques sous-paraboliques relativement en bon accord avec les données expérimentales.

Ces résultats ont été obtenus en imposant une sous-stœchiométrie  $\chi$  de l'oxyde à l'interface interne de 0,2. Cette valeur conduit à un gradient de concentration d'oxygène à travers l'oxyde non observé expérimentalement (Ni et al., 2012). Cependant, la cinétique d'oxydation est majoritairement contrôlée par le produit des paramètres  $\chi$  et  $D_{ZrO_2}$ . En effet, dans la loi de Fick autant que dans la loi F.S.D, le flux de diffusion est déterminé par le produit  $D_{ZrO_2}\Delta c_v$  (le

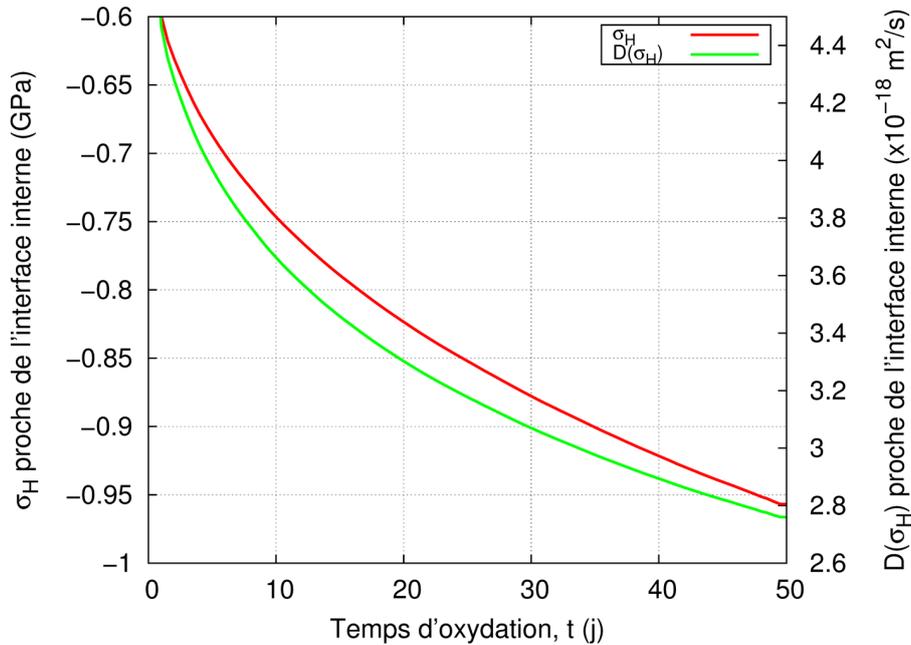


FIGURE 2.27 – Evolution temporelle de  $\sigma_H$  et de  $D(\sigma_H)$  dans l'oxyde proche de l'interface interne.

différentiel de concentration en lacunes d'oxygène). Ce produit peut être simplifié par  $D_{ZrO_2} c_v^{int}$  car la concentration en lacunes est négligeable à l'interface externe. La concentration en lacunes à l'interface interne ( $c_v^{int}$ ) est donnée par le paramètre de sous-stœchiométrie  $\chi$ . Au vue des incertitudes sur  $D_{ZrO_2}$  et des méconnaissances sur  $\chi$ , la valeur de ce dernier paramètre a été choisie pour simuler des cinétiques du même ordre que la courbe expérimentale.

## 2.6 Synthèse de l'approche macroscopique

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet des contraintes de croissance sur la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 en utilisant la modélisation numérique comme outil d'investigation. Pour cela, nous avons implémenté deux modèles de diffusion-corrosion dans le code de calcul par éléments finis Cast3M. La principale difficulté rencontrée lors de nos développements a été de modéliser le mouvement de l'interface oxyde/métal. En effet, la méthode des éléments finis ne permet pas de décrire aisément la discontinuité mobile de cette interface. Dans une première approche, nous avons choisi de remplacer l'interface oxyde/métal par une zone de transition, ou « zone de mélange », à l'aide d'une fonction de phase  $\varphi$ . C'est le modèle d'interface diffuse. Les résultats avec le modèle de diffusion-corrosion à interface diffuse ont montré que l'étendue de la zone de mélange croît au cours du temps pour atteindre une taille qui n'est pas réaliste. Nous avons donc développé un modèle d'interface franche pour lequel la zone de mélange est

limité à un élément fini.

Ces deux modèles étant basés sur les équations de Fick, les cinétiques d'oxydation simulées sont paraboliques. Les cinétiques observées expérimentalement sont sous-paraboliques. Nous avons choisi de prendre en compte l'influence des contraintes de croissance sur la diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde afin d'étudier la possibilité qu'elles soient à l'origine de l'écart à la loi parabolique observé. L'effet des contraintes comporte deux contributions : l'effet Dollins et l'effet Stephenson. Le premier traduit la variation du coefficient de diffusion avec la contrainte hydrostatique, le second, le couplage entre le flux d'espèces et le gradient de contrainte. L'étude de l'influence des contraintes sur la cinétique d'oxydation a été réalisée avec le modèle d'interface franche. Différents cas de simulation ont été comparés :

- (A) cas de référence dans lequel l'effet des contraintes n'est pas pris en compte dans l'oxyde,
- (B) cas où seulement l'effet Dollins est pris en compte (avec  $\sigma_H$  homogène),
- (C) cas où seulement l'effet Stephenson est pris en compte,
- (D) cas où les deux effets sont pris en compte.

L'effet Dollins diminue fortement le coefficient de diffusion (-72%) pour des niveaux de contraintes classiquement mesuré dans les couches de zircone. Cet effet a donc une forte influence sur la cinétique d'oxydation. La cinétique demeure cependant parabolique si  $\sigma_H$  est constant et homogène. L'influence de l'effet Stephenson a été étudié pour deux gradients de contrainte  $\sigma_H$  choisies à partir de données de la littérature. Dans les deux cas étudiés, l'effet Stephenson induit un flux qui s'oppose au flux de Fick, ce qui ralentit la réaction d'oxydation. L'effet Stephenson conduit à une cinétique sous-parabolique, voire cubique pour le gradient le plus fort.

L'effet des contraintes pourrait expliquer la cinétique sous-parabolique de l'oxydation du Zircaloy-4 si la diffusion de Fick est bien le mécanisme moteur de la diffusion de l'oxygène dans la couche. La sous-stœchiométrie introduite à l'interface oxyde/métal n'est pas observée expérimentalement. Cependant, le choix d'un coefficient de diffusion  $D^{ZrO_2}$  dix à cent fois plus important conduirait à considérer une sous-stœchiométrie suffisamment faible pour être compatible avec les observations.

Après nous être intéressés à l'influence des contraintes sur la cinétique d'oxydation du

---

Zircaloy-4, nous présentons, dans le chapitre suivant, notre étude de l'influence de la microstructure et de la microtexture des couches de zirconium sur la diffusion de l'oxygène.

# Chapitre 3

## Approche microscopique

L'objectif de ce chapitre est d'étudier différents effets pouvant conduire aux observations de [Bisor \(2010\)](#) : l'oxydation du ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub> est plus rapide en présence d'une couche d'hydrure massif. Plus généralement, il s'agit d'évaluer, séparément, l'effet des micro-contraintes dans les couches, l'influence de la microstructure, tel que le diamètre des grains, et *in fine*, l'impact de la désorientation cristalline sur le flux de diffusion de l'oxygène dans les couches. En terme de démarche, une approche couplant expérience et modélisation a été mise en place pour dissocier les différents effets. Concrètement, une caractérisation des microtextures des couches ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub> et ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub> est réalisée au moyen d'un microscope électronique en transmission (MET) équipé du système ASTAR. Cet outil permet, comme l'EBSA, de réaliser des cartographies d'orientations cristallines mais avec une résolution latérale plus fine (environ 10 nm). L'utilisation d'ASTAR est justifiée par la très petite taille des grains colonnaires de zircon monoclinique à observer. En revanche, il n'est pas possible de mesurer les micro-contraintes dans les grains des couches de zircon. En parallèle, des échantillons numériques de polycristaux de zircon sont construits à l'aide de Cast3M, dans le but de simuler la diffusion de l'oxygène en volume et aux joints de grains dans des oxydes formés sur les différents substrats. Ces échantillons numériques (ou agrégats de grains) sont d'abord utilisés pour étudier l'influence de différents paramètres microstructuraux sur la diffusion. Ensuite, l'influence de la microtexture sur la diffusion est prise en compte de deux manières distinctes : la première via les micro-contraintes dues aux différentes orientations cristallines des grains dans l'agrégat, la seconde via les désorientations entre grains, donnant lieu à des espaces intergranulaires (épaisseurs de joint de grains) plus ou moins importants.

### 3.1 Caractérisation fine de couches d'oxyde formées sur Zircaloy-4 et hydrure de zirconium

Afin de caractériser la microstructure et la microtexture des couches  $ZrO_2/Zy-4$  et  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$ , nous avons réalisé, à l'aide d'un MET équipé du système ASTAR, des cartographies de lames minces prélevées en vue plane dans ces oxydes.

#### 3.1.1 Rappel des résultats de C. Bisor

Les études antérieures sur le couplage oxydation/hydruration ont montré que l'hydruration a un effet accélérateur sur la cinétique d'oxydation (voir Tableau 1.7, p. 39). Bisor (2010) a oxydé en conditions représentatives de celles des REP des échantillons de Zircaloy-4 relativement vierges d'hydrogène et des hydrures de zirconium formés par voie cathodique en surface d'une plaquette de Zy-4. Les cinétiques d'oxydation de l'échantillon de référence en Zircaloy-4 et de l'échantillon recouvert par un rim d'hydrure de  $7\ \mu\text{m}$  (chargement en hydrogène  $[H]=360\ \text{ppm}$ ) sont représentées sur la Figure 3.1. Dans la suite, la couche de zircone formée sur Zy-4 sera notée  $ZrO_2/Zy-4$ , celle formée sur l'hydrure de zirconium sera notée  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$ .

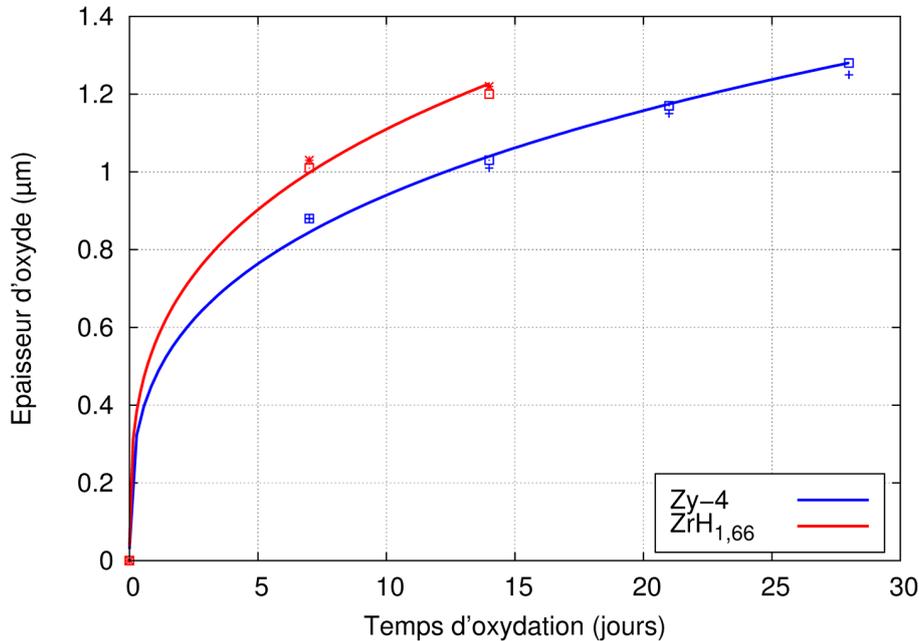


FIGURE 3.1 – Cinétiques de croissance des couches  $ZrO_2/Zy-4$  et  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$  (d'après Bisor (2010)).

La couche  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$  croît 1,8 fois plus rapidement que la couche  $ZrO_2/Zy-4$ . La Figure 3.2 montre le profil de concentration en  $^{18}O$  au bout de 24 heures d'exposition isotopique dans ces deux échantillons. Ces expériences d'expositions isotopiques ont révélé que l'oxygène

a un coefficient de diffusion apparent plus élevé dans  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  que dans  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$ , avec un flux de diffusion aux joints de grains plus important. Ne distinguant pas de différence entre les microstructures à l'échelle MEB et MET, Bisor (2010) émet l'hypothèse suivante : les désorientations entre grains adjacents de zirconne seraient plus marquées pour  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ , offrant ainsi un espace intergranulaire plus grand pour la diffusion de l'oxygène par les joints de grains.

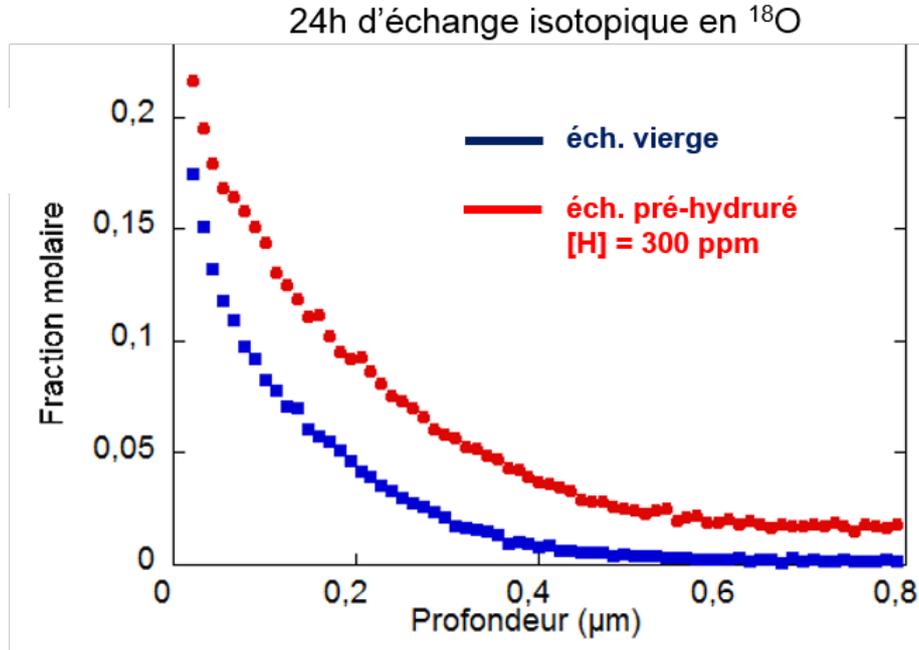


FIGURE 3.2 – Profils de concentration en  $^{18}\text{O}$  au bout de 24 heures d'exposition isotopique d'une couche d'environ  $1,2 \mu\text{m}$  de zirconne formée sur différents substrats (Bisor, 2010).

Pour caractériser au MET les couches  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ , des lames minces ont été prélevées sur les échantillons de Bisor (2010). Le Tableau 3.1 donne les caractéristiques des deux échantillons utilisés pour ce travail. Les deux échantillons ont la même épaisseur d'oxyde.

Type	Echantillon	[H] (ppm mass.)	Durée d'oxydation $t$ (jours)	Epaisseur d'oxyde $X$ ( $\mu\text{m}$ )	Loi puissance $X = a \times t^b$
$\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$	Z13	20	28	1,26	$X = 0,47 \times t^{0,3}$
$\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$	ZC3	310	14	1,22	$X = 0,56 \times t^{0,3}$

TABLE 3.1 – Caractéristiques des échantillons de couches  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ .

### 3.1.2 Préparation des échantillons MET

Le prélèvement et la préparation des lames minces ont été effectués à l'aide d'un MEB-FIB. Le MEB-FIB est un microscope électronique à balayage équipé d'une colonne ionique délivrant des ions gallium permettant d'usiner la matière à l'échelle nanométrique. Les lames minces ont été préparées en vue plane, c'est-à-dire que l'épaisseur de la lame contient des sections de colonnes de zircon (voir Figure 3.3). La configuration en vue plane a été choisie car elle permet :

- d'éviter la superposition de grains à travers l'épaisseur de la lame mince (environ 100 nm),
- de caractériser la désorientation entre grains adjacents selon l'axe de diffusion des éléments de corrosion, de la surface externe vers l'interface oxyde/métal.

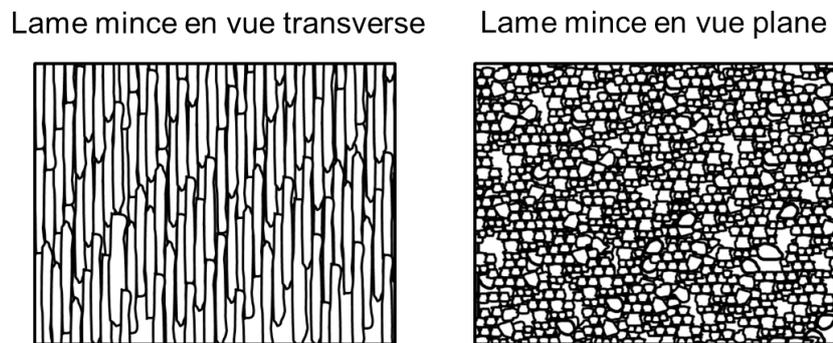


FIGURE 3.3 – Représentation de l'orientation des colonnes de zircon dans une lame mince en vue transverse et en vue plane.

La Figure 3.4 montre les principales étapes de la préparation des lames minces au MEB-FIB :

1. Du platine est d'abord déposé sur la zone à prélever afin de la protéger de la pulvérisation par les ions gallium, qui pourrait altérer l'échantillon par implantation ionique. Un morceau de la zone d'intérêt, ou « chunk », est ensuite extrait à l'aide d'un micromanipulateur.
2. Le chunk est collé sur un autre micromanipulateur permettant de pratiquer une rotation de  $90^\circ$  à l'échantillon. Le chunk, désormais en vue plane, est recollé sur le premier manipulateur.
3. On colle le chunk sur une grille MET (demi-lune) et une deuxième couche protectrice de platine est déposée perpendiculairement au premier dépôt sur le dessus de l'échantillon.

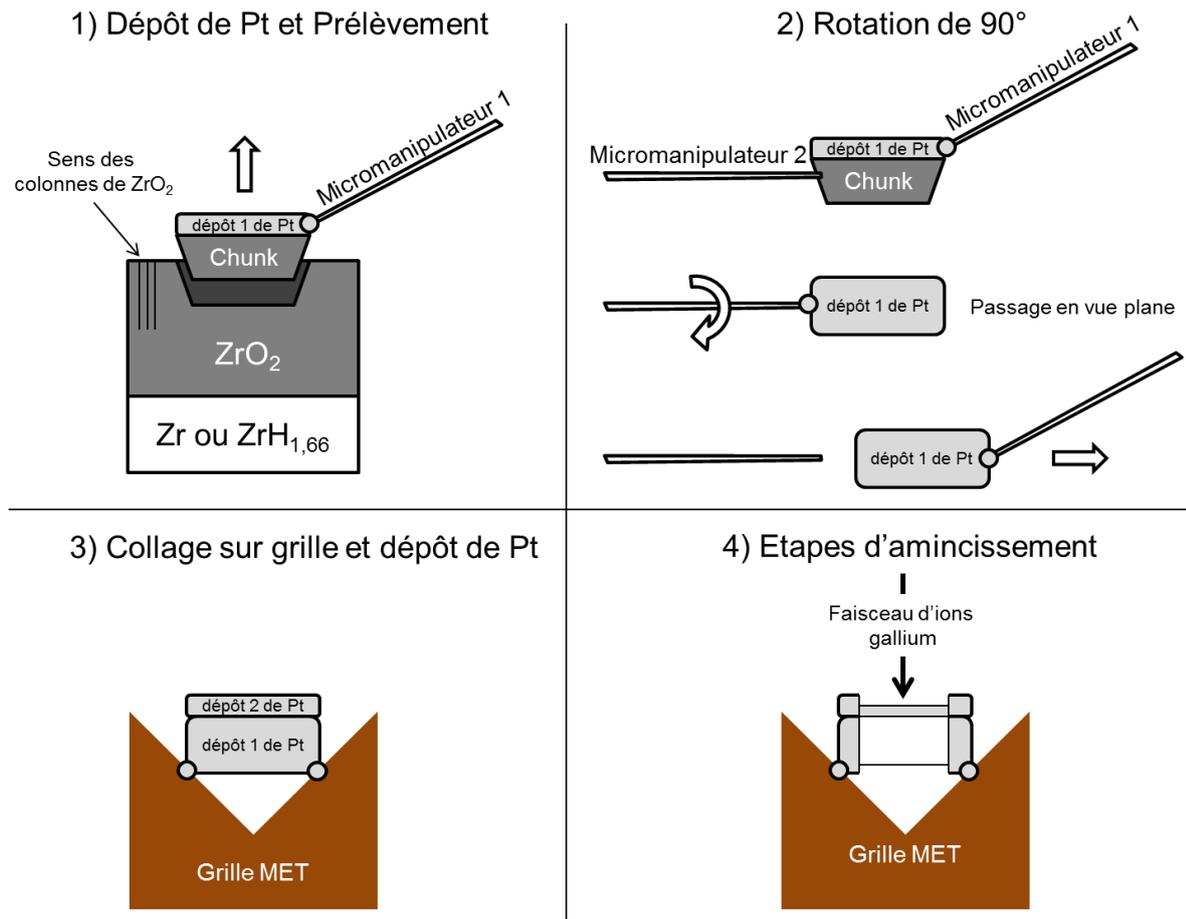


FIGURE 3.4 – Les principales étapes de la préparation d’une lame mince en vue plane à l’aide d’un MEB-FIB.

4. L’échantillon est finalement aminci jusqu’à une épaisseur inférieure à 100 nm afin d’éviter au maximum la superposition de deux colonnes de zircone dans l’épaisseur de la lame.

La lame mince  $ZrO_2/Zy-4$  dispose d’une surface analysable de  $6,6 \times 4,4 \mu m$ , celle de  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$  d’une surface analysable de  $6,0 \times 5,1 \mu m$ .

### 3.1.3 Présentation du système ASTAR

#### 3.1.3.1 Le système ASTAR

ASTAR™ est le nom commercial de la technique ACOM-TEM, *Automated Cristal Orientation Mapping for Transmission Electron Microscope*. Cette technique permet de réaliser au

MET des cartographies d'orientations cristallines d'une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de nanomètres (selon la taille de sonde et l'épaisseur de la lame mince) et d'une résolution angulaire de l'ordre du degré. L'outil comprend :

- un système d'acquisition vidéo (caméra dédiée et carte d'acquisition),
- un ordinateur qui prend le contrôle du balayage du faisceau d'électrons du MET,
- des logiciels permettant l'analyse des diagrammes de diffraction électronique.

La lame mince est cartographiée par le balayage d'un faisceau électronique ponctuel et l'enregistrement, pour chaque point, du diagramme de diffraction correspondant. L'identification de l'orientation cristalline est effectuée en comparant le diagramme expérimental avec une banque de diagrammes théoriques calculés au préalable pour la ou les phases recherchées (voir Figure 3.5).

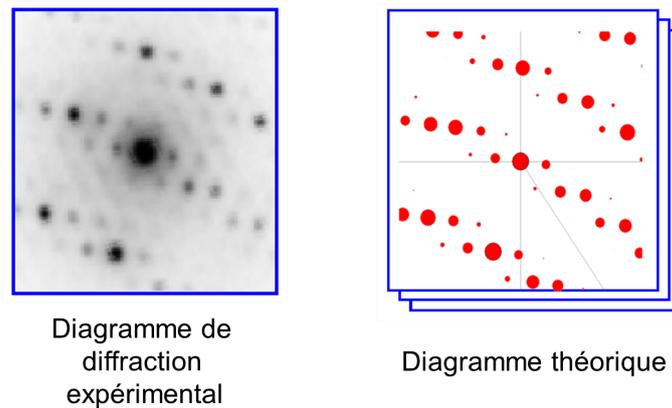


FIGURE 3.5 – Exemple de diagramme de diffraction expérimental et théorique.

Chaque diagramme est un ensemble de points caractérisés par 3 paramètres : les positions  $x$  et  $y$  ainsi que l'intensité (Esling et Bunge, 2012). L'algorithme d'identification est identique à celui utilisé pour la comparaison de deux images. L'indice de corrélation  $I_c$  s'écrit :

$$I_c = \frac{\sum_{i=0}^n O_i(x, y) \times T_i(x, y)}{\sqrt{\sum_{i=0}^n O_i^2(x, y) \times \sum_{i=0}^n T_j^2(x, y)}} \quad (3.1)$$

avec :

- $O_i(x, y)$  l'intensité au point de coordonnées  $x, y$  de l'objet observé,
- $T_i(x, y)$  l'intensité au point de coordonnées  $x, y$  du cliché théorique,
- $n$  le nombre de points que contient ces deux images.

Pour chaque diagramme enregistré, le diagramme théorique qui donne l'indice de corrélation maximal correspond à l'orientation et la phase les plus probables. Souvent, le diagramme de diffraction expérimental est un diagramme composite, c'est-à-dire contenant des faisceaux diffractant de plusieurs cristaux superposés dans l'épaisseur de la lame mince. Dans ce cas, l'indice  $I_c$  maximal correspond au diagramme de diffraction prédominant. La fiabilité de l'identification, ou robustesse, se mesure en comparant les indices  $I_{c_1}$  et  $I_{c_2}$  obtenus pour les deux meilleures solutions :

$$I_r = 100 \times \left( 1 - \frac{I_{c_1}}{I_{c_2}} \right) \quad (3.2)$$

La valeur de l'indice de robustesse  $I_r$  est comprise entre 0 et 100. En pratique, une valeur supérieure à 15 est suffisante pour valider l'identification (Rauch et Véron, 2014). En partant du cliché de diffraction d'un cristal, on peut donc connaître son orientation dans le repère de l'échantillon.

### 3.1.3.2 Définition de l'orientation cristalline

La Figure 3.6 définit les trois repères suivants : le repère de l'échantillon, le repère cristallographique et le repère cristallographique du système monoclinique.

Le système ASTAR donne l'orientation cristalline à l'aide des angles d'Euler  $\varphi_1$ ,  $\phi$  et  $\varphi_2$ . Ces trois angles correspondent aux trois rotations successives à effectuer au repère de l'échantillon  $R_0 = (\underline{x}_0, \underline{y}_0, \underline{z}_0)$  pour le faire coïncider au repère cristallographique  $R_{cp}$  (Esling et Bunge, 2012). La Figure 3.7 définit les angles d'Euler. Une première rotation d'angle  $\varphi_1$  autour de l'axe  $\underline{z}_0$  transforme le repère  $(\underline{x}_0, \underline{y}_0, \underline{z}_0)$  en  $(\underline{x}_1, \underline{y}_1, \underline{z}_0)$ . Ensuite, la seconde rotation d'angle  $\phi$  autour de l'axe  $\underline{x}_1$  transforme le repère  $(\underline{x}_1, \underline{y}_1, \underline{z}_0)$  en  $(\underline{x}_1, \underline{y}_2, \underline{z}_2)$ . Enfin, la rotation d'angle  $\varphi_2$  autour de  $\underline{z}_2$  transforme  $(\underline{x}_1, \underline{y}_2, \underline{z}_2)$  en  $(\underline{x}_c, \underline{y}_c, \underline{z}_c)$ , le repère cristallographique.

L'orientation cristalline peut également être définie à l'aide d'une matrice d'orientation  $\mathbf{g}$ , qui est la matrice de passage du repère de l'échantillon au repère cristallographique (Randle, 1993) :

$$R_{cp} = \mathbf{g}R_0 \quad (3.3)$$

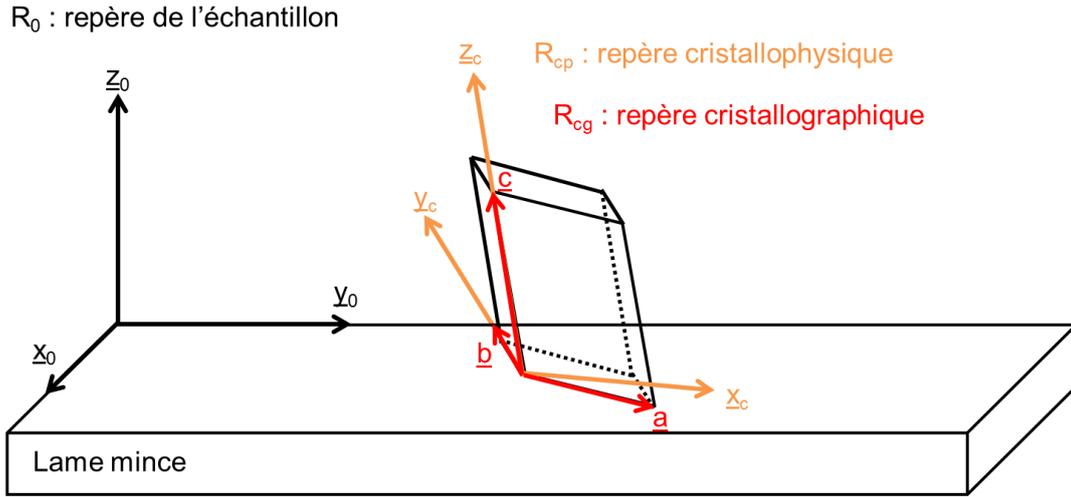


FIGURE 3.6 – Définition du repère de l'échantillon, du repère cristallographique et du repère cristallographique du système monoclinique.

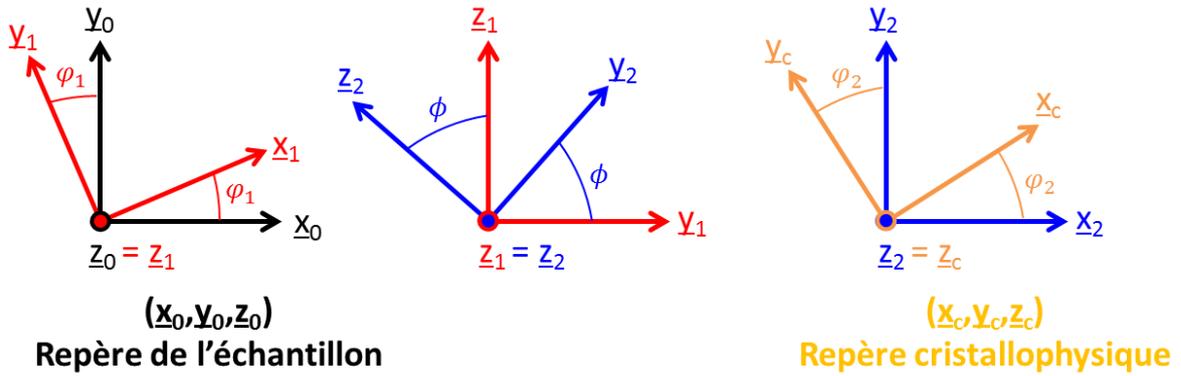


FIGURE 3.7 – Définition des angles d'Euler.

avec :

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} \cos \varphi_2 & \sin \varphi_2 & 0 \\ -\sin \varphi_2 & \cos \varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & \sin \phi \\ 0 & -\sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \varphi_1 & \sin \varphi_1 & 0 \\ -\sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

### 3.1.3.3 Définition de la désorientation entre deux grains adjacents

La matrice de désorientation  $\Delta \mathbf{g}^{AB}$  entre deux grains  $A$  et  $B$  se calcule à l'aide de leurs matrices d'orientation respectives  $\mathbf{g}^A$  et  $\mathbf{g}^B$  :

$$\mathbf{g}^B = \Delta \mathbf{g}^{AB} \mathbf{g}^A \Leftrightarrow \Delta \mathbf{g}_{AB} = \mathbf{g}^B (\mathbf{g}^A)^{-1} \quad (3.5)$$

Il y a autant de matrice de désorientation que d'opérations de symétrie dans le système cristallin concerné. Si  $\mathbf{T}_i$  est la matrice correspondant à l'opération de symétrie  $i$  :

$$\Delta \mathbf{g}_i^{AB} = \mathbf{T}_i \Delta \mathbf{g}^{AB} \quad (3.6)$$

Le système monoclinique comporte deux opérations de symétrie :

$$\mathbf{T}_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{T}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

correspondant respectivement à la rotation de  $\pi$  autour de  $\underline{y}_c$  et à un miroir par rapport au plan  $(\underline{x}_c, \underline{z}_c)$ .

La désorientation peut aussi être donnée sous la forme d'une paire angle/axe. La désorientation du grain B par rapport au grain A est alors définie comme la rotation du repère  $R_{cp}^A$  d'un angle  $\theta$  autour d'un axe porté par le vecteur de coordonnées  $(u, v, w)$ . L'angle  $\theta$  et les coordonnées  $u, v, w$  sont calculés à l'aide des Equation 3.8 et 3.9.

$$\cos \theta = \frac{\Delta g_{11}^{AB} + \Delta g_{22}^{AB} + \Delta g_{33}^{AB} - 1}{2} \quad (3.8)$$

$$\text{si } \theta \neq 180^\circ \begin{cases} u = \Delta g_{32}^{AB} - \Delta g_{23}^{AB} \\ v = \Delta g_{13}^{AB} - \Delta g_{31}^{AB} \\ w = \Delta g_{21}^{AB} - \Delta g_{12}^{AB} \end{cases} \quad \text{ou} \quad \text{si } \theta = 180^\circ \begin{cases} u = \sqrt{\Delta g_{11}^{AB} + 1} \\ v = \sqrt{\Delta g_{22}^{AB} + 1} \\ w = \sqrt{\Delta g_{33}^{AB} + 1} \end{cases} \quad (3.9)$$

Il y a autant de paires  $\theta/(u, v, w)$  que de symétries du système cristallin observé. Par convention, on choisit la paire qui a le plus petit angle de désorientation  $\theta$  (Randle, 1993).

### 3.1.4 Analyses des lames minces avec ASTAR

Pour chaque lame mince, deux cartographies d'orientations cristallines ont été réalisées avec le système ASTAR. La Figure 3.8 montre une image MET de la lame mince prélevée sur l'échantillon de  $ZrO_2/Zy-4$  et la Figure 3.9, une image MET de la lame  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$ .

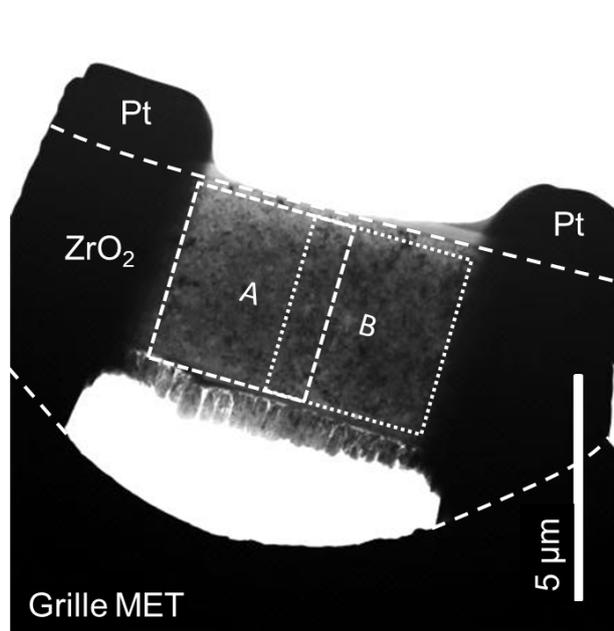


FIGURE 3.8 – Image MET de la lame mince prélevée sur l'échantillon de  $ZrO_2/Zy-4$ . Les régions A et B balayées avec le système ASTAR sont représentées.

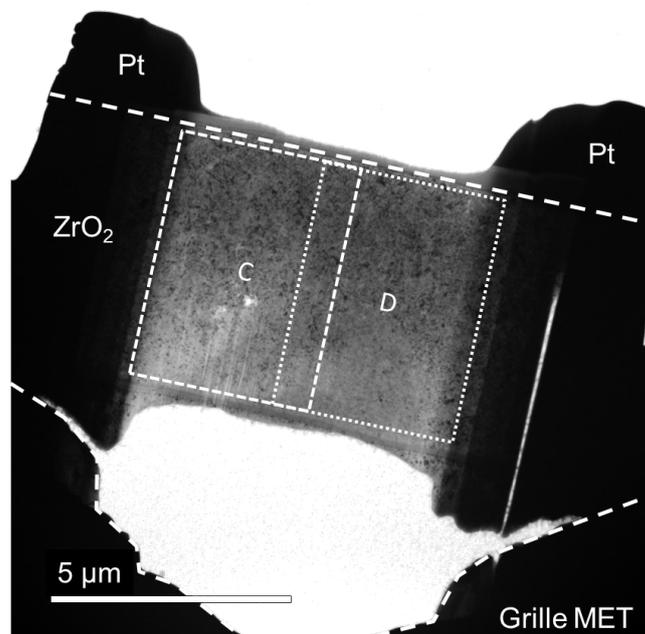


FIGURE 3.9 – Image MET de la lame mince prélevée sur l'échantillon de  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$ . Les régions C et D balayées avec le système ASTAR sont représentées.

Les zones cartographiées A et B, d'une surface de  $3,5 \times 4,5 \mu m$  chacune, sont indiquées sur la Figure 3.8 pour la lame mince  $ZrO_2/Zy-4$ . Les zones cartographiées C et D de la lame mince  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$  sont représentées sur la Figure 3.9. Chacune des régions C et D ont une surface de  $3,2 \times 5,2 \mu m$ . Les diagrammes de diffraction ont été acquis tous les 5 nm avec une taille de sonde électronique de 10 nm. Les diagrammes de diffraction théoriques ont été générés pour la zirconite monoclinique  $\alpha-ZrO_2$  avec les paramètres cristallographiques donnés dans le Tableau 3.2. La littérature fait état de la présence d'une faible proportion de la phase quadratique de la zirconite formée sur les alliages de Zr. Celle-ci est cependant identifiée principalement à l'interface oxyde/métal (voir Chapitre 1, Section 1.5.4.1, p. 46). Les lames minces ici étudiées ayant été prélevées à une distance de 1  $\mu m$ , nous n'avons pas cherché à identifier cette phase.

Après traitement des données, on obtient pour chaque point sondé :

— les coordonnées  $x$  et  $y$ ,

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Valeurs	5,150	5,208	5,317	90	99,224	90

TABLE 3.2 – Paramètres cristallographiques de la zircone monoclinique utilisés pour la génération de la banque de diagrammes de diffraction théoriques.

- l’orientation du cristal identifié auquel appartient le point, donnée par les angles d’Euler  $\varphi_1$ ,  $\phi$  et  $\varphi_2$ ,
- l’indice de robustesse  $I_r$ .

Les Figures 3.10 représentent les cartographies d’orientations (des structures  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>) des régions A et B de la lame mince de ZrO<sub>2</sub>/Zy-4. Les cartographies sont présentées avec la coloration IPF (*Inverse Pole Figure*) : c’est-à-dire qu’elles indiquent, pour chaque point indexé, le pôle de la structure orienté selon la direction de l’échantillon choisie comme référence ( $\underline{x}_0, \underline{y}_0$  ou  $\underline{z}_0$  du repère de l’échantillon). Les zones noires sont des zones qui n’ont pas pu être indexées ( $I_r < 15$ ). La cartographie de la Figure 3.10.a a pour référence l’axe  $\underline{z}_0$ . Cette figure montre que la majorité des grains sont orientés avec leurs pôles (0 0 1) parallèles à l’axe  $\underline{z}_0$ . Ces grains, apparaissant en blanc sur la Figure 3.10.a, apparaissent généralement en bleu (010) ou en vert (-100) sur les Figures 3.10.b et c, qui ont respectivement pour référence les axes  $\underline{x}_0$  et  $\underline{y}_0$ . Les grains représentés en vert sont donc désorientés de 90° autour de  $\underline{z}_0$  par rapport aux grains représentés en bleu (voir Figure 3.11). Les grains représentés en rose pâle et en rose foncé sur la Figure 3.10.a sont désorientés respectivement de 30 et 60° autour de  $\underline{x}_0$  par rapport aux grains de couleur blanche, lorsqu’ils apparaissent de la même couleur dans la direction  $\underline{x}_0$  (voir Figure 3.12).

Les Figures 3.13 représentent les cartographies d’orientations cristallines des régions C et D de la lame mince ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub>. On remarque les mêmes orientations prédominantes que pour la lame ZrO<sub>2</sub>/Zy-4. Cependant, les zones non-indexées sont plus nombreuses.

Les données du système ASTAR ont été post-traitées avec le logiciel d’analyse cristallographique HKL pour calculer les diamètre moyens des grains, réaliser les figures de pôles et déterminer les répartitions des désorientations  $\theta$ .

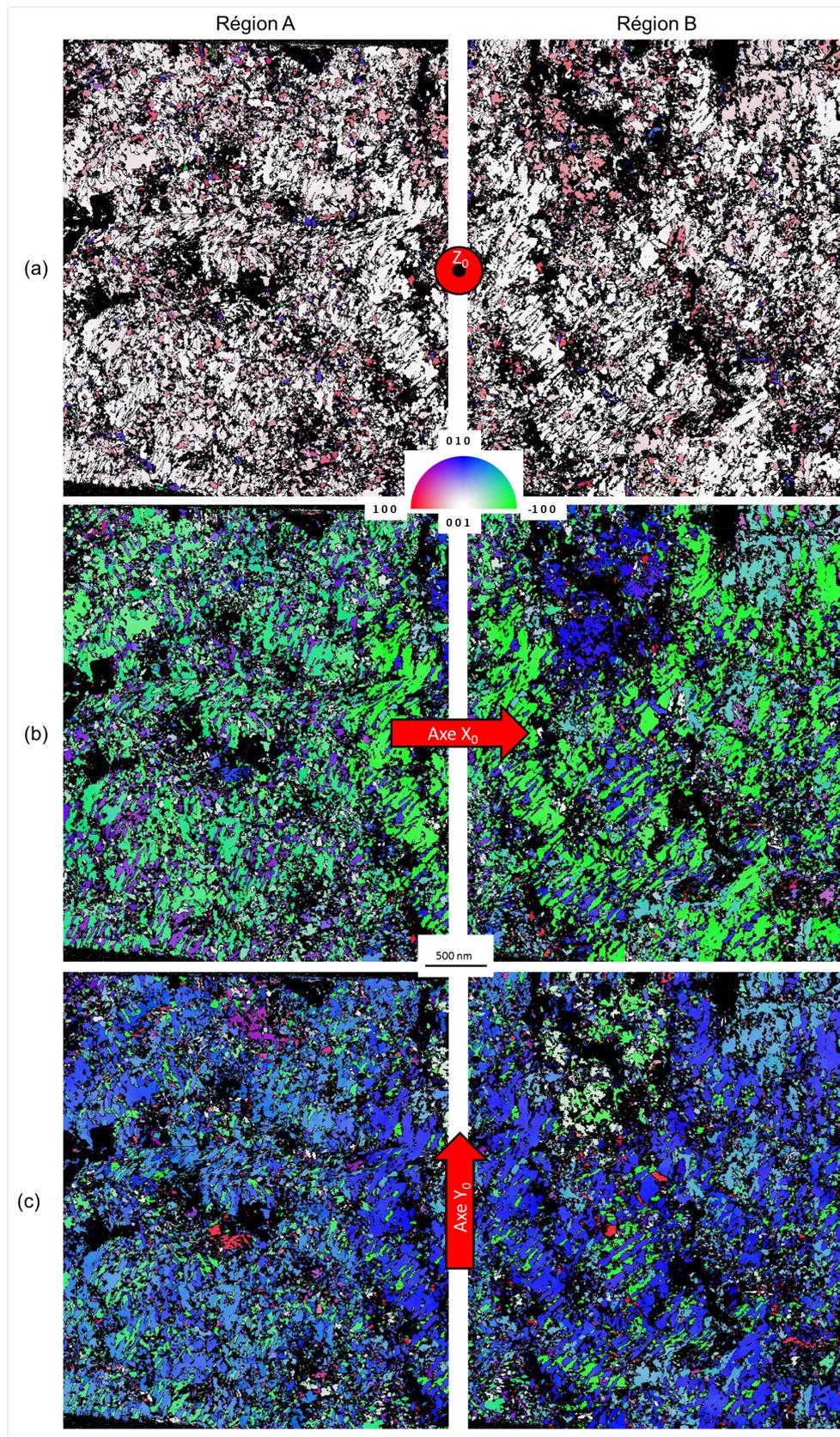


FIGURE 3.10 – Cartographies d'orientations cristallines en coloration IPF pour la lame mince de ZrO<sub>2</sub>/Zy-4 avec pour direction de référence : (a)  $\underline{z}_0$ , (b)  $\underline{x}_0$  et (c)  $\underline{y}_0$ .

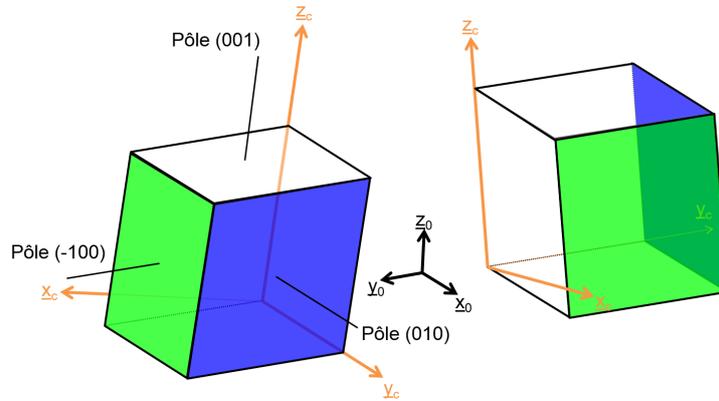


FIGURE 3.11 – Représentation des deux orientations majoritaires des grains de la lame mince de  $ZrO_2/ZrY-4$ .

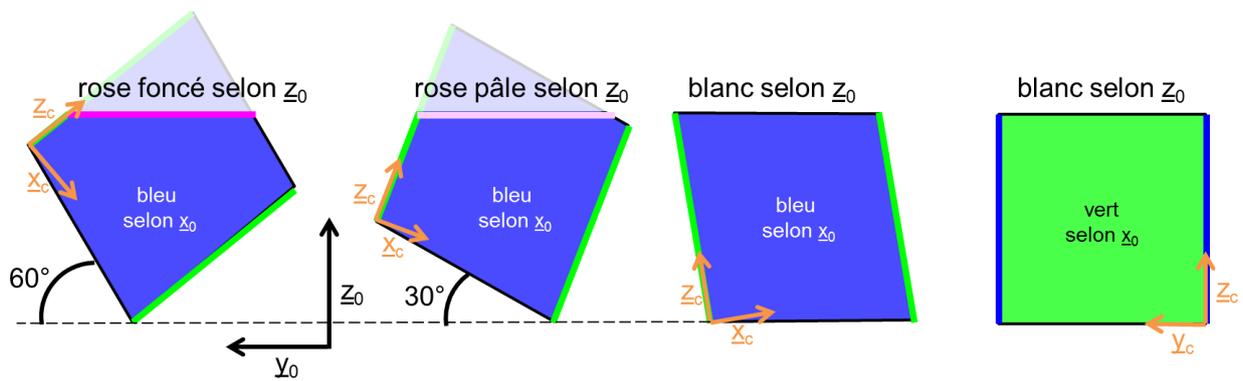


FIGURE 3.12 – Représentation des orientations des mailles monocliniques des grains représentés en rose pâle et rose foncé sur la Figure 3.10a.

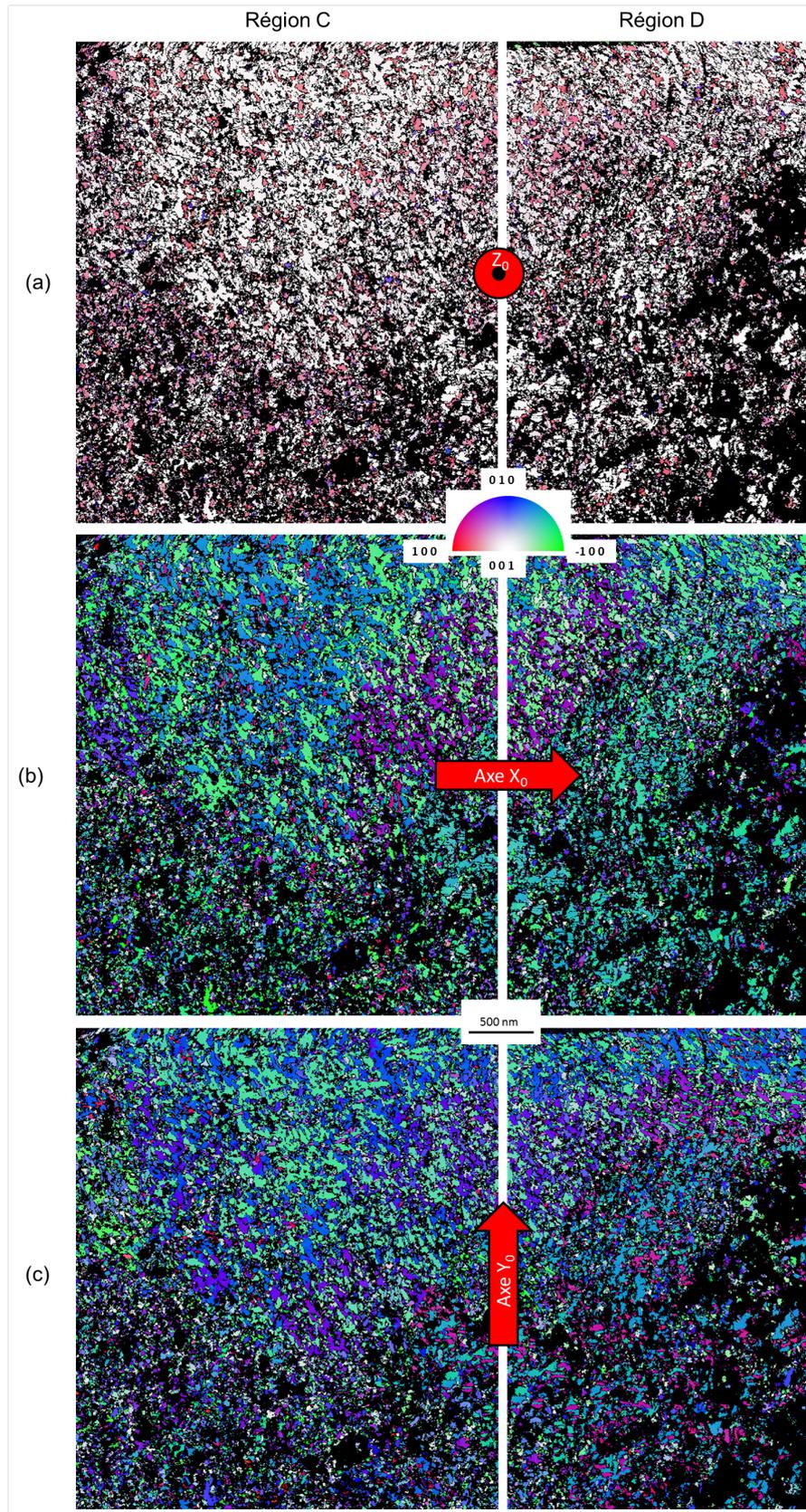


FIGURE 3.13 – Cartographies d’orientations cristallines en coloration IPF pour la lame mince de  $ZrO_2/ZrH_{1.66}$  avec pour direction de référence : (a)  $z_0$ , (b)  $x_0$  et (c)  $y_0$ .

### 3.1.5 Analyse statistique avec le logiciel HKL

#### 3.1.5.1 Microstructures

Dans le logiciel HKL, nous avons calculé le diamètre équivalent des grains  $d_{eq}$  en supposant que les grains ont une section  $\mathcal{A}$  circulaire :

$$d_{eq} = \frac{2\sqrt{\mathcal{A}}}{\sqrt{\pi}} \quad (3.10)$$

Nous avons choisi de caractériser les grains ayant un diamètre supérieur à 15 nm puisque les cartographies ont été réalisées avec une taille de sonde de 10 nm. De plus, nous avons choisi de distinguer deux grains voisins lorsque ceux-ci sont désorientés au minimum de  $\theta = 10^\circ$ . La Figure 3.14 montre les cartographies de diamètres des régions A et B pour la lame mince  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$ . Pour chaque région, environ 5000 grains ont été détectés. On observe qu'en majorité, les grains ont un diamètre compris entre 15 et 50 nm. On observe également des zones où le logiciel a détecté des grains de diamètre supérieur, entre 250 et 500 nm, et aux formes irrégulières. Ces zones sont en réalité un ensemble de sous-grains très peu désorientés ( $\theta < 10^\circ$ ). La Figure 3.15 montre les cartographies de diamètre de grains des régions C et D pour la lame  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ . Près de 8000 grains ont été détectés pour chaque région. Comme pour l'échantillon de référence, la majorité des grains ont un diamètre compris entre 15 et 50 nm. En revanche, il y a moins de zones de regroupement de sous-grains. La Figure 3.16 compare les histogrammes de diamètre équivalent pour les deux lames. Pour la lame  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$ , le calcul du diamètre moyen des grains donne 34,6 nm avec un écart-type de 28,4 nm. Pour la lame  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ , le diamètre moyen est de 27,8 nm et l'écart-type de 15,1 nm.

La zircone formée sur hydrure de zirconium a donc une microstructure avec une densité de grains plus conséquente que celle formée sur Zircaloy-4, et donc une densité de joints de grains plus importante. Le Tableau 3.3 donne les valeurs de fraction volumique  $f$  calculées pour les deux échantillons avec les diamètres de grain  $\tilde{d}_{eq}$  obtenus ci-dessus, un espace intergranulaire  $\delta = 0,5$  nm et en considérant deux types de géométrie de grain. L'échantillon de  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  a une fraction volumique de joints de grains 15% plus grande que celle de l'échantillon de référence, ce qui pourrait contribuer à expliquer la cinétique d'oxydation plus rapide de l'hydrure de zirconium en considérant que les joints de grains sont des courts-circuits de diffusion.

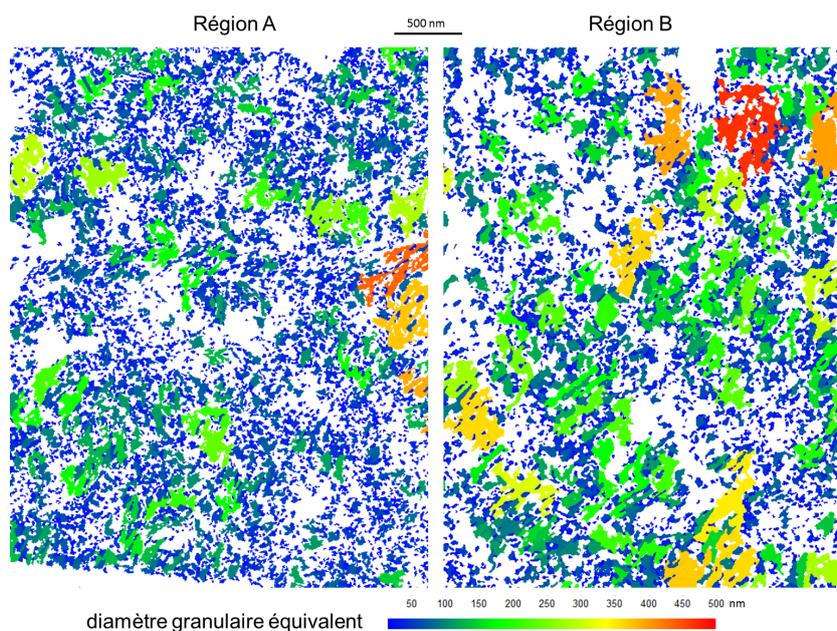


FIGURE 3.14 – Cartographies du diamètre équivalent de grain des régions A et B pour la lame mince de  $ZrO_2/Zy-4$ .

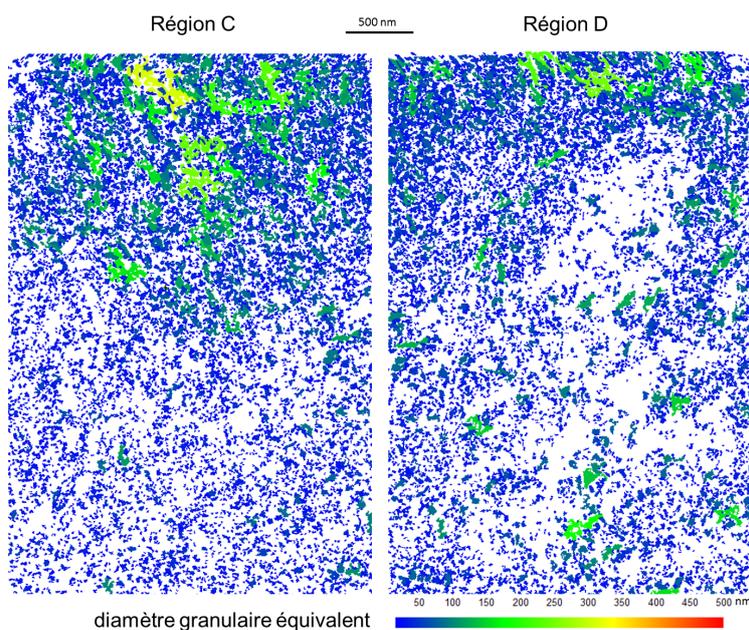


FIGURE 3.15 – Cartographies du diamètre équivalent des grains des régions C et D pour la lame mince de  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$ .

### 3.1.5.2 Microtexture

Les textures de la zircone monoclinique formée sur Zircaloy-4 et l'hydrure de zirconium ont été étudiées par les figures de pôles (002), (111) et (11-1) pour pouvoir faire une comparaison avec la littérature. Sur la Figure 3.17, les figures de pôles obtenues avec les orientations cristallines des lames  $ZrO_2/Zy-4$  et  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$  sont présentées, ainsi que celles obtenues par Lin

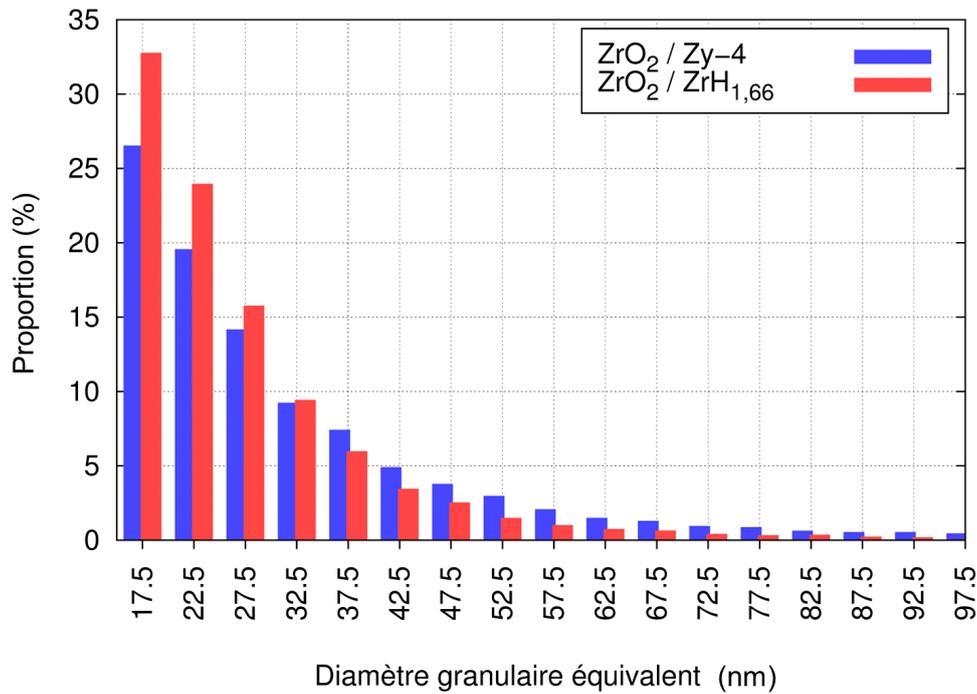


FIGURE 3.16 – Histogramme de distribution (en nombre) du diamètre équivalent des grains calculées avec HKL sur les lames minces  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ .

Echantillon	$\tilde{d}_{eq}$ (nm)	$\delta$ (nm)	$f$ (section carrée)	$f$ (section hexagonale)
$\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$	34,6	0,5	0,029	0,036
$\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$	27,8	0,5	0,033	0,042

TABLE 3.3 – Fraction volumique  $f$  de joints de grains calculée pour des grains colonnaires à section carrée ou à section hexagonale avec le diamètre moyen  $\tilde{d}_{eq}$  obtenu pour chaque échantillon et un espace intergranulaire  $\delta$  de 0,5 nm.

[et al. \(2004\)](#) pour un oxyde de  $1,7 \mu\text{m}$  formé sur un alliage  $\text{Zr-2,5Nb}$ . Les figures de pôles de [Lin et al. \(2004\)](#) montrent un matériau fortement texturé. Les lames minces ne fournissent pas assez de statistique pour pouvoir déterminer clairement la texture des couches  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ . Néanmoins, il semble apparaître une texture de fibre légèrement désalignée de 001, ce qui conduit aux « couronnes » se rapprochant de la périphérie des figures de pôles (111). Cette texture de fibre est classiquement observée pour les couches de zircone formée sur alliage de zirconium (voir Chapitre 1, Section 1.5.6).

### 3.1.5.3 Répartition des désorientations

Le logiciel HKL nous a également permis de définir la désorientation entre grains voisins qui caractérise les joints de grains. Pour chaque joint de grain, le calcul de la paire angle/axe

3.1. CARACTÉRISATION FINE DE COUCHES D'OXYDE FORMÉES SUR ZIRCALOY-4 ET HYDRURE DE ZIRCONIUM

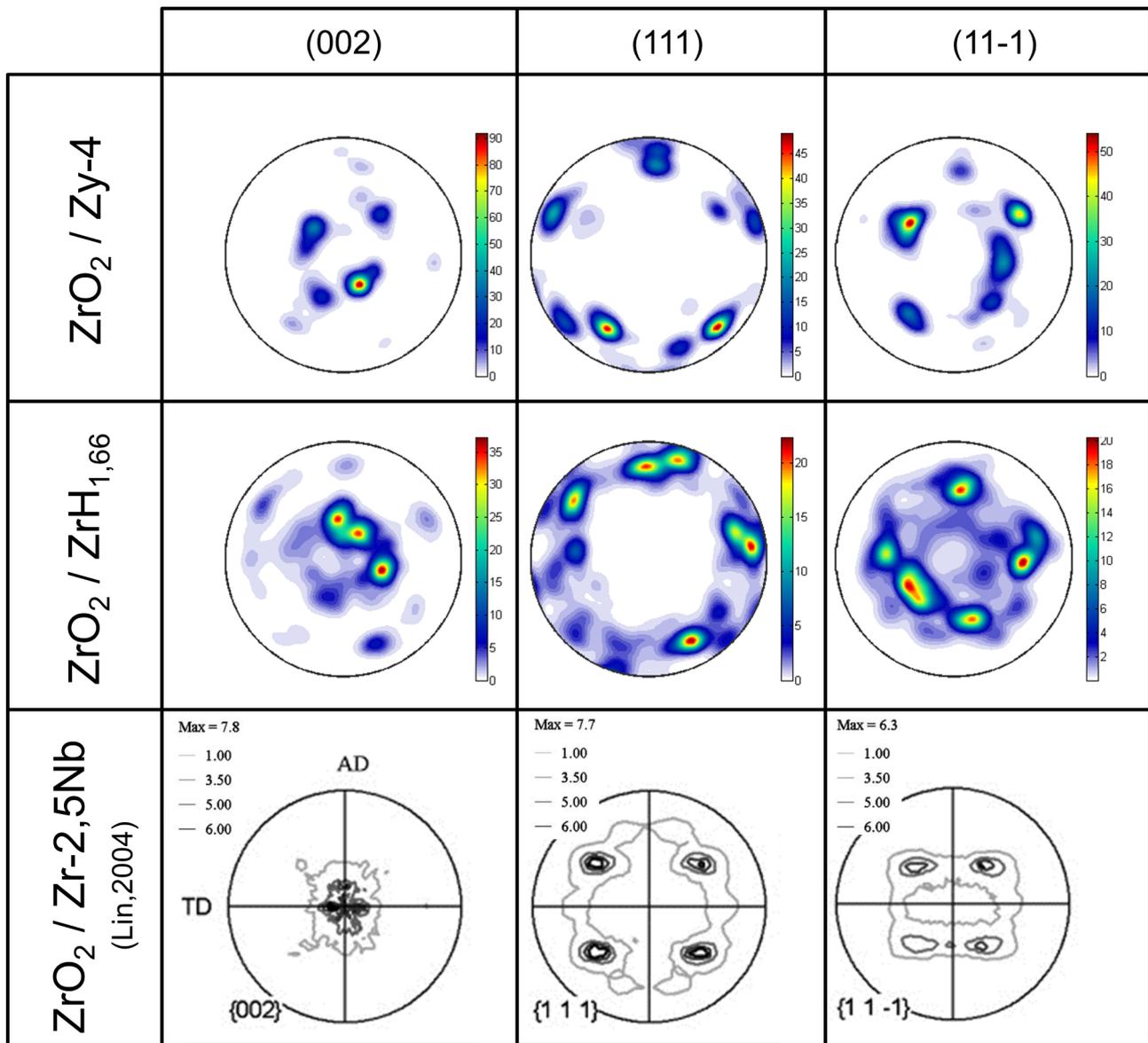


FIGURE 3.17 – Figures de pôles obtenus avec les cartographies des lames ZrO<sub>2</sub>/Zy-4 et ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub>.

de désorientation est réalisé en utilisant les équations de la Section 3.1.3.3 avec les orientations des grains formant le joint de grain. La Figure 3.18.a montre les joints de grains de la région B de l'échantillon de référence. Sur la cartographie, chaque joint de grain a une couleur attribuée suivant la désorientation calculée. Les grains sont représentés en nuances sombres. La couleur blanche correspond aux zones non-indexées. Au total, plus de 46000 joints de grains ont été détectés sur la lame ZrO<sub>2</sub>/Zy-4, et près de 70000 sur la lame ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub>. La Figure 3.18.b présente l'histogramme des désorientations correspondant à la cartographie des joints de grains de la Figure 3.18.a. Sur ce graphe, les désorientations sont regroupées suivant l'angle  $\theta$  de désorientation. Les axes de désorientations majoritaires sont reportés au dessus des différentes classes de  $\theta$  correspondantes.

La Figure 3.19 compare l'histogramme des désorientations  $\theta$  de l'échantillon de référence avec celui de l'échantillon hydruré. Pour les deux échantillons, les désorientations majoritaires sont 90 et 180°, ainsi que les faibles désorientations ( $<10^\circ$ ) considérés comme des sous-grains. On remarque que les désorientations comprises entre 45 et 70° (joints jaunes) et entre 120 et 145° (joints azurs) sont plus fréquentes pour la lame  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ . Ceci se traduit par une fréquence moins élevée des désorientations comprises entre 80 et 95° (joints rouges) pour cet échantillon. Cette variation de répartition des désorientations entre les deux matériaux pourrait potentiellement expliquer la différence de cinétique d'oxydation entre Zy-4 et  $\text{ZrH}_{1,66}$  observées dans les travaux de C. Bisor si, d'une part, les désorientations « jaunes » et « azurs » donnent effectivement lieu à des espaces intergranulaires plus grands que les autres, et si, d'autre part, l'écart relativement faible de la fréquence de ces désorientations est suffisant pour accroître le flux de diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde formée sur le matériau hydruré.

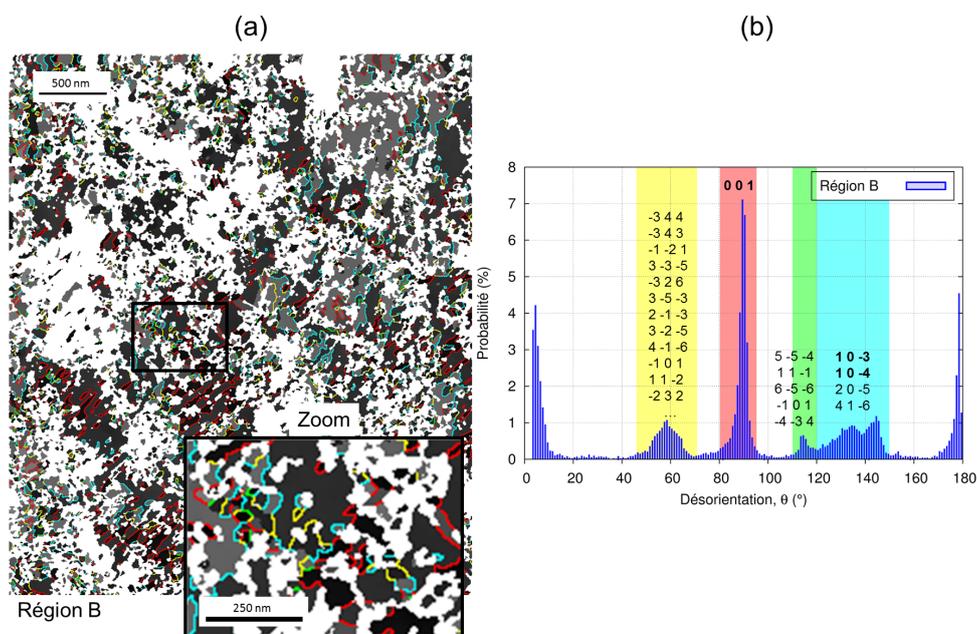


FIGURE 3.18 – Traitement des joints de grains de la région B de la lame de  $ZrO_2/Zy-4$  : (a) cartographie des joints, les couleurs des joints correspondent aux classes de désorientations  $\theta$  du graphe de droite, les grains sont représentés en nuances sombres et la couleur blanche correspond aux zones non-indexées ; (b) histogramme des désorientations  $\theta$  pour la région B, les axes de désorientations majoritaires sont indiqués au-dessus de chaque classe de désorientations.

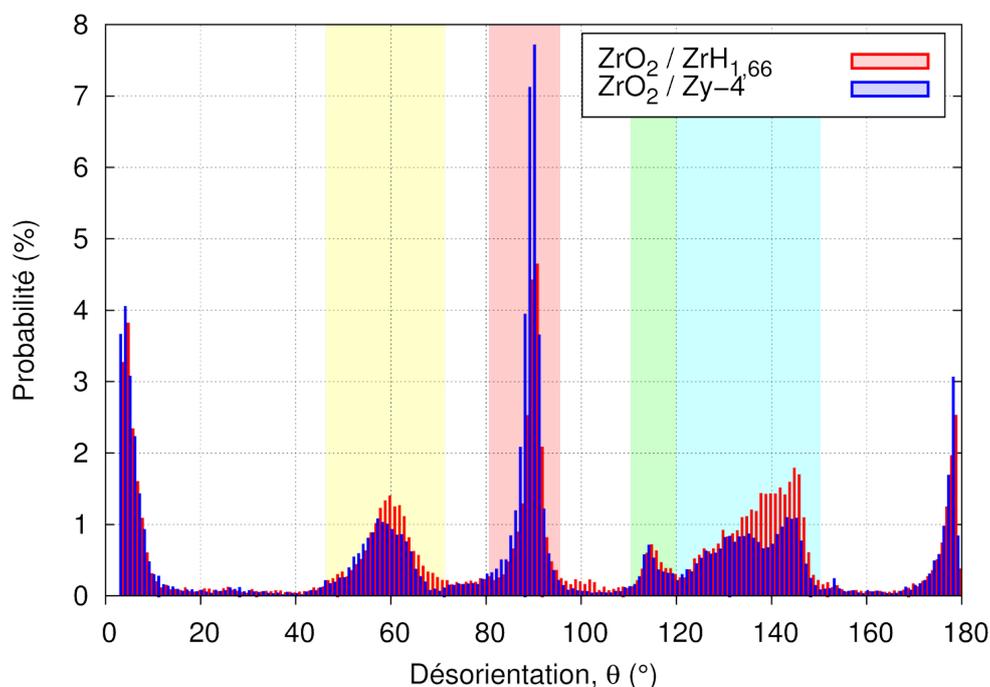


FIGURE 3.19 – Comparaison des histogrammes de désorientations de la lame  $ZrO_2/Zy-4$  et  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$ .

### 3.1.6 Synthèse des résultats expérimentaux

Deux lames minces prélevées sur des couches de zircone formées sur Zircaloy-4 et hydrure de zirconium ont été analysées avec le système ASTAR. Le calcul du diamètre équivalent moyen des colonnes de zircone, réalisé avec le logiciel HKL, donne 35 nm pour l'échantillon de référence et 28 nm pour l'échantillon hydruré. Les histogrammes des désorientations entre grains adjacents ont également été évaluées avec HKL. Pour les deux échantillons, les désorientations majoritaires sont 90 et 180°. Les désorientations comprises entre 45 et 70° ainsi qu'entre 120 et 145° sont plus fréquentes pour l'échantillon hydruré. Dans ses travaux, [Bisor \(2010\)](#) a montré que l'oxydation plus rapide de  $ZrH_{1,66}$  par rapport au Zy-4 provenait d'une diffusion plus importante de l'oxygène par les joints de grains d'oxyde. Nos résultats montrent que la fraction volumique de joints de grains est effectivement plus grande (+15%) pour l'oxyde formé sur l'hydrure. De plus, si les désorientations de 45 à 70° et de 120 à 145° donnent lieu à de plus grands espaces intergranulaires et que la fréquence de ces désorientations est assez grande pour influencer la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde, l'hypothèse de [Bisor \(2010\)](#) peut être validée. Pour vérifier si ces différences de microstructures entre couches peuvent influencer la diffusion, nous avons simulé celle de l'oxygène à travers des couches polycristallines de  $ZrO_2/Zy-4$  et de  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$  modélisées par des agrégats de polyèdres de Voronoï.

## 3.2 Echantillons numériques de couches polycristallines

### 3.2.1 Agrégat de polyèdres de Voronoï

La microstructure de la couche d'oxyde est modélisée avec Cast3M par un agrégat de polyèdres de Voronoï. Une partition de Voronoï est une décomposition particulière de l'espace réalisée à partir d'un ensemble de points. Chaque point constitue un sommet dans la triangulation de Delaunay (voir Figure 3.20). Les sommets du diagramme de Voronoï sont les centres des sphères circonscrites aux tétraèdres de la triangulation de Delaunay. Les arêtes du diagramme de Voronoï sont les médiatrices des arêtes de la triangulation de Delaunay. Les polyèdres ainsi construits sont appelés cellules de Voronoï.

Dans Cast3M, la procédure VORO permet de réaliser la partition de Voronoï d'un domaine bi- ou tridimensionnel. La Figure 3.21 montre les principales étapes de cette procédure qui a pour données d'entrée le domaine  $\Omega$  à partitionner et le nombre  $n_g$  de cellules à créer. L'ensemble des  $n_g$  points est créé aléatoirement à l'intérieur du domaine cubique  $\Omega$ . Dans notre travail, les

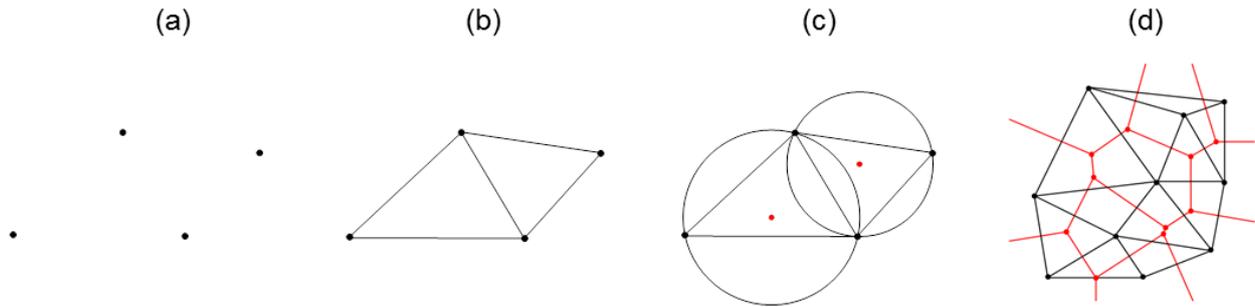


FIGURE 3.20 – Construction d'un diagramme de Voronoï (simplification 2D) : (a) ensemble discret de points distribués aléatoirement, (b) triangulation de Delaunay, (c) sommets (en rouge) du diagramme de Voronoï et (d) superposition d'un diagramme de Voronoï (en rouge) et de sa triangulation de Delaunay (en noir).

cellules de Voronoï sont considérées comme étant des grains d'oxyde et le domaine partitionné  $\Omega$  forme un polycristal.

Le polycristal obtenu est constitué de grains équiaxes. Pour modéliser le caractère colonnaire des grains de la zircone monoclinique, une étape d'allongement de la partition de Voronoï est nécessaire (voir Figure 3.22). Pour ce faire, chaque point  $P(x_P, y_P, z_P)$  de la partition du domaine  $\Omega$  est déplacé selon  $\underline{z}$  d'une distance égale à  $\psi \times z_P$ ,  $\psi$  étant le paramètre d'allongement. De ce fait, on obtient des grains dont le rapport hauteur sur diamètre est égal à  $\psi + 1$ . La procédure MAILVORO de Cast3M est ensuite utilisée pour créer le maillage  $\mathcal{M}$  du domaine  $\Omega$  avec des tétraèdres linéaires.

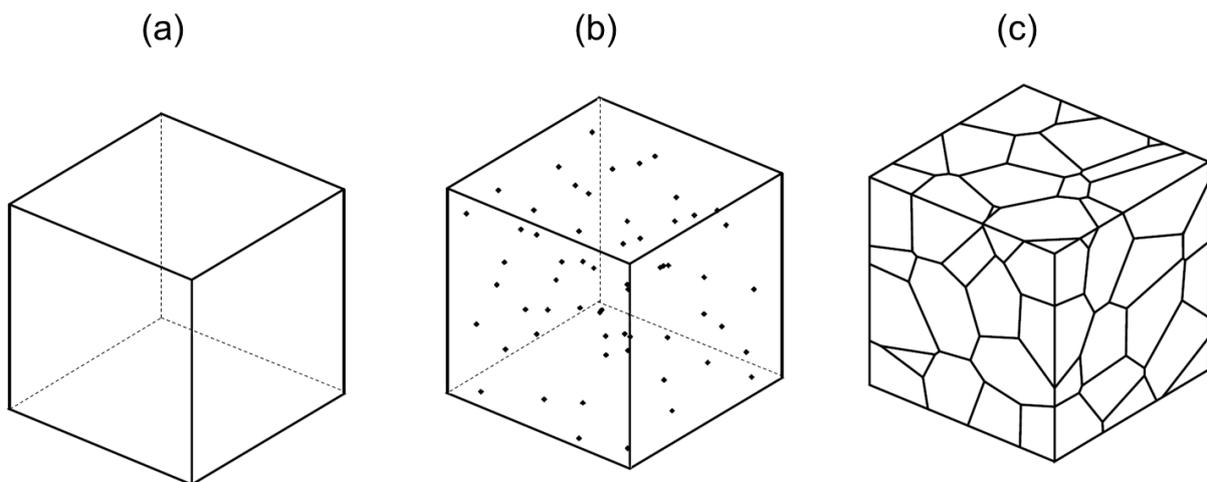


FIGURE 3.21 – Modélisation d'un polycristal sous Cast3M à l'aide des polyèdres de Voronoï : (a) domaine  $\Omega$  à partitionner, (b) tirage aléatoire de  $n_g$  points germes dans le domaine  $\Omega$  et (c) partition de Voronoï du domaine  $\Omega$ .

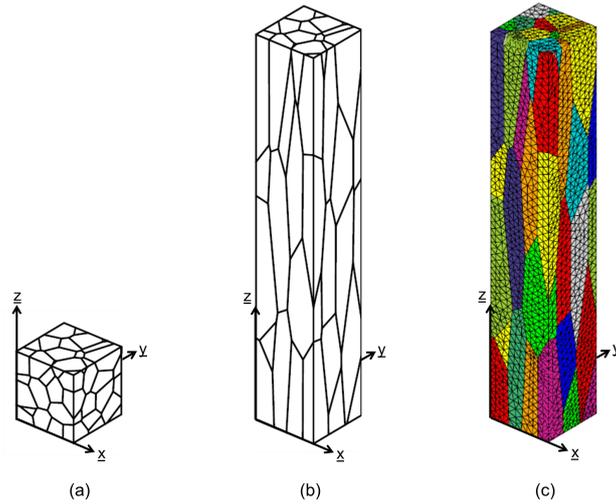


FIGURE 3.22 – Construction d'un agrégat de grains colonnaires : (a) partition de Voronoï du domaine  $\Omega$ , (b) allongement de la partition et (c) maillage des cellules.

### 3.2.2 Construction des joints de grains

Pour calculer la diffusion de l'oxygène en volume et aux joints de grains, il faut distinguer les zones géométriques des grains et des joints de grains. Les grains sont modélisés par les cellules de Voronoï. Nous avons choisi de modéliser explicitement les joints de grains d'une épaisseur  $\delta$  entre les cellules. Pour construire les joints de grains, nous avons développé une nouvelle procédure. Le principe de cette procédure est de construire, dans chaque cellule appelée cellule « mère », une nouvelle cellule légèrement plus petite appelée cellule « fille », puis de mailler le volume séparant la cellule fille de la cellule mère (Figure 3.23). Une cellule fille est construite par le déplacement des points  $P(x_P, y_P, z_P)$  de chaque face  $\omega_i$  de la cellule mère tel que :

$$a_i x_P + b_i y_P + c_i z_P \leq \frac{\delta}{2}, \quad \forall P(x_P, y_P, z_P) \in \omega_i \quad (3.11)$$

avec  $\omega_i$  la face de normale  $\underline{n}_i = (a_i, b_i, c_i)$  dirigée vers l'intérieur de la cellule mère. Les faces formant le bord extérieur du domaine  $\Omega$  sont également déplacées mais leurs demi-joints n'est pas créés. Le demi-joint de grain, volume séparant la cellule fille des parois de la cellule mère, est maillé avec une couche d'éléments linéaires. Le joint de deux grains est donc formé par deux demi-joints et contient 2 couches d'éléments.

La Figure 3.24 montre un polycristal généré par la méthode présentée ci-dessus. Sur cette figure, les joints de grains sont représentés en blanc et chaque grain par une couleur différente. Le maillage des joints de grains seuls est aussi représenté.

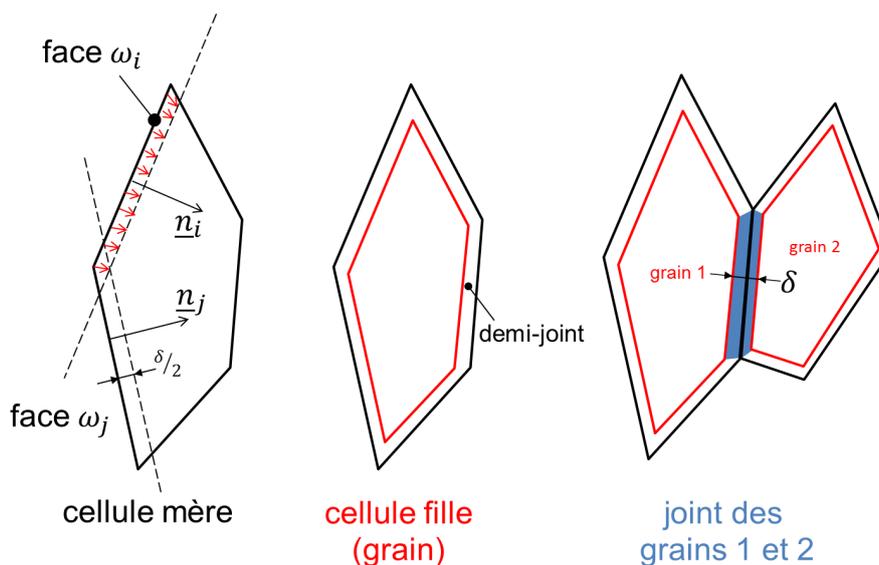


FIGURE 3.23 – Construction des joints de grains dans Cast3M.

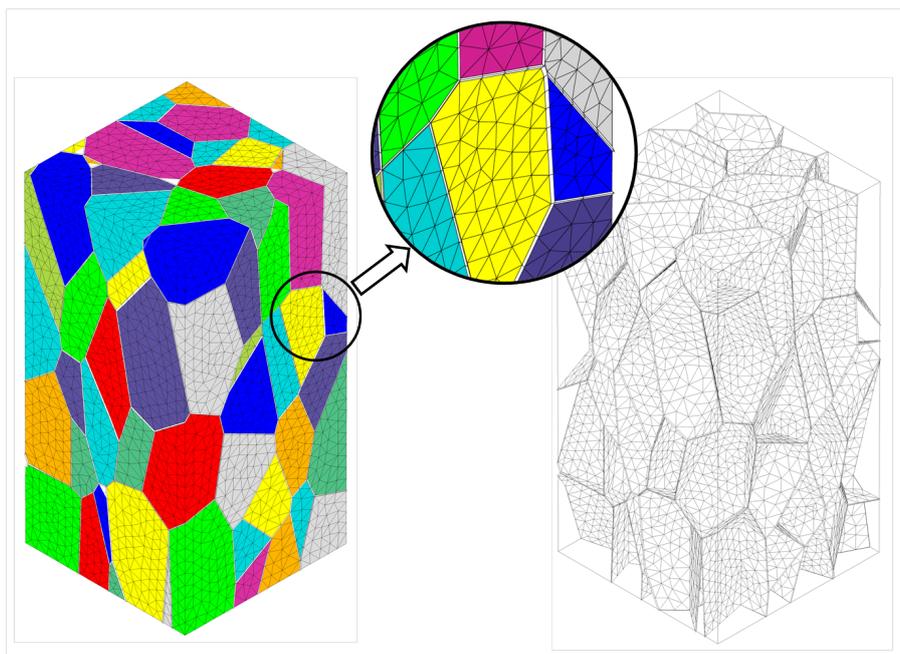


FIGURE 3.24 – Agrégat de 125 grains (en couleur) avec joints de grains (en blanc).

Cette méthode de construction des joints de grains pose cependant quelques problèmes. Premièrement, plus le nombre de grains dans le polycristal est grand, plus le temps de construction est long, étant donné qu'il faut traiter chaque face une par une. Deuxièmement, le succès de la construction d'un polycristal dépend des germes tirés aléatoirement. En effet, suivant la position des germes, la partition de Voronoï peut donner des cellules mères dont les cellules filles, après allongement, ne pourront être construites avec la taille de joints demandée (problème de

retournement de cellule). Dans ce cas, la construction est recommencée avec un nouvel ensemble de germes jusqu'à ce qu'un polycristal puisse être créé. Pour ces raisons, nous n'avons pas réussi à construire de polycristal avec plus de 125 grains. Troisièmement, la manière de construire les joints de grains font que ceux-ci dépassent légèrement à l'extérieur du polycristal. Comme nous le verrons dans la Section 3.3, ce détail peut poser problème lors d'application de conditions aux limites sur le contour du polycristal.

### 3.2.3 Qualification des échantillons numériques

Chaque polycristal est caractérisé par un diamètre de grain moyen  $\tilde{g}$ , une épaisseur moyenne  $\tilde{e}$  de demi-joint de grain et par sa fraction volumique moyenne de joints de grains  $\tilde{f}$ . Dans cette section, on présente les méthodes utilisées pour calculer ces grandeurs.

#### 3.2.3.1 Taille des grains

On caractérise la taille des grains par leur diamètre équivalent  $g$ . Pour cela, le polycristal est divisé en 25 coupes (voir Figure 3.25). Chaque coupe contient un nombre donné de grains dont le diamètre est identifié à celui d'un cercle de même aire. La répartition statistique des diamètres de grains est calculée, ainsi que le diamètre de grain moyen  $\tilde{g}$ , à partir des valeurs obtenues dans toutes les coupes.

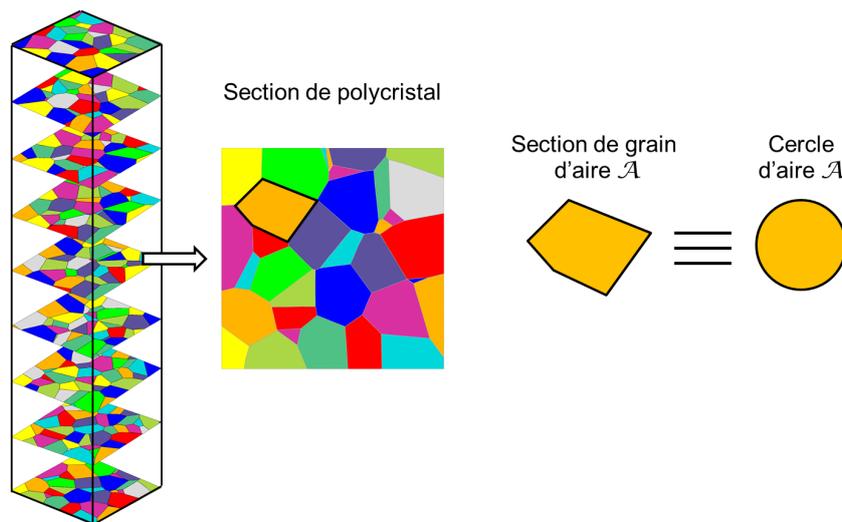


FIGURE 3.25 – Calcul du diamètre équivalent  $g$  (seulement 10 coupes sont représentées par souci de visibilité).

### 3.2.3.2 Taille des joints de grains

La taille des joints de grains est caractérisée par l'épaisseur  $e$  de demi-joint de chaque grain du polycristal. Pour chaque face d'un grain, la distance  $e$  entre le plan  $\mathcal{P}_G$  de la face et le plan  $\mathcal{P}_J$  du demi-joint de grain est calculée (voir Figure 3.26). La procédure de construction des polycristaux ne pouvant pas assurer une distance  $e$  stricte, cette valeur varie autour d'une valeur moyenne  $\tilde{e}$  qu'on calcule en faisant la moyenne des valeurs de la répartition statistique de  $e$ . Cette valeur moyenne doit être égale à l'épaisseur de demi-joint demandée lors de la construction du polycristal.

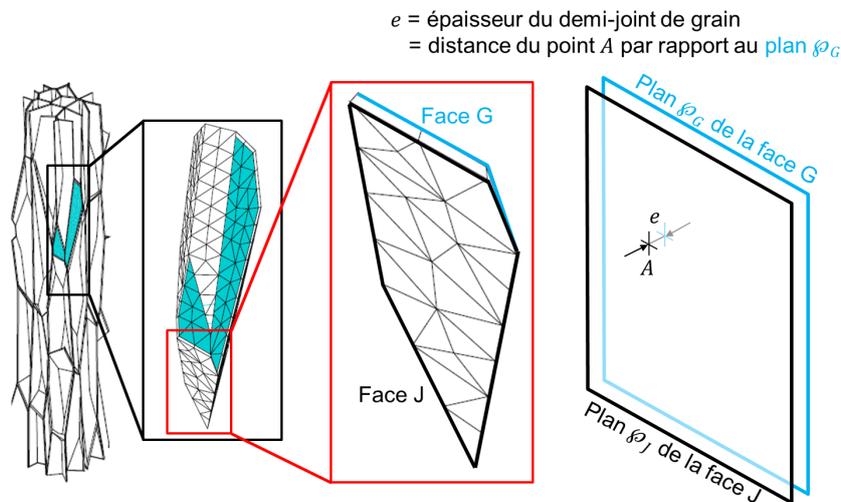


FIGURE 3.26 – Calcul de l'épaisseur  $e$  d'un demi-joint.

### 3.2.3.3 Fraction volumique de joints de grains

Pour calculer la fraction volumique de joints de grains  $\tilde{f}$ , le polycristal est découpé en 50 tranches dans la direction des colonnes. On calcule le volume du maillage des grains et celui du maillage des joints de grains. On obtient ainsi une fraction volumique  $f$  pour chaque tranche de polycristal, ce qui nous permet de tracer une répartition statistique de  $f$ . La moyenne  $\tilde{f}$  est calculée avec les valeurs de  $f$  sur toutes les tranches.

## 3.3 Influence de la microstructure sur la diffusion

L'intérêt de pouvoir modéliser la microstructure de la couche d'oxyde est d'étudier l'influence des paramètres microstructuraux sur le coefficient de diffusion apparent. Pour cela, nous avons

réalisé des calculs de diffusion en régime permanent, en donnant à l'espèce diffusante un coefficient de diffusion  $D_{vol}$  dans les grains et  $D_{jdg}$  dans les joints de grains. Pour chaque échantillon numérique, deux calculs d'homogénéisation sont effectués : un calcul où le gradient de concentration est imposé et un autre où le flux d'espèce est imposé (voir Figure 3.27). Cette méthode permet de borner le coefficient de diffusion apparent. Les calculs avec gradient imposé sont réalisés en imposant, sur le contour  $\partial\Omega$  du polycristal, le champ de concentration  $\underline{C}^I$  tel que :

$$C(z) = \gamma \times z \quad (3.12)$$

avec :

- $C(z)$  la concentration à l'altitude  $z$ ,
- $\gamma$  la valeur du gradient de concentration imposé selon  $z$ .

Les calculs avec flux imposé sont réalisés en imposant un flux  $J_0$  entrant par la base du polycristal et sortant par le sommet. Pour être plus rigoureux, il aurait fallu imposer ce flux sur le contour entier du polycristal. Ce flux étant dirigé dans la direction  $\underline{z}$ , les faces externes de normales  $\underline{x}$  et  $\underline{y}$  devraient donc percevoir un flux nul. Cependant, la méthode de construction des joints de grains fait que ceux-ci dépassent légèrement de la surface extérieure du polycristal. Le contour de celui-ci n'est donc pas constitué de surfaces rigoureusement planes. L'application d'une telle condition sur la totalité du contour induit des flux sur les joints de grains extérieurs qui parasitent beaucoup les résultats au vu du coefficient de diffusion utilisé dans cette phase (voir plus loin pour les valeurs de coefficients de diffusion).

Après résolution de l'équation de la seconde loi de Fick en régime permanent ( $\underline{\nabla} \cdot (D \underline{\nabla} C) = 0$ ) pour ces deux types de conditions aux limites, on calcule le coefficient de diffusion apparent  $D_{app}$  à l'aide de l'Equation 3.13 qui est tout simplement la première loi de Fick projetée en  $z$  :

$$J_z = -D_{app} \times G_z \quad (3.13)$$

avec :

- $J_z = \frac{1}{V} \int_{\Omega} j_z \, dV$  le flux moyen,
- $V$  le volume du polycristal,
- $j_z = -D(x, y, z) \nabla_z C$  le flux local,

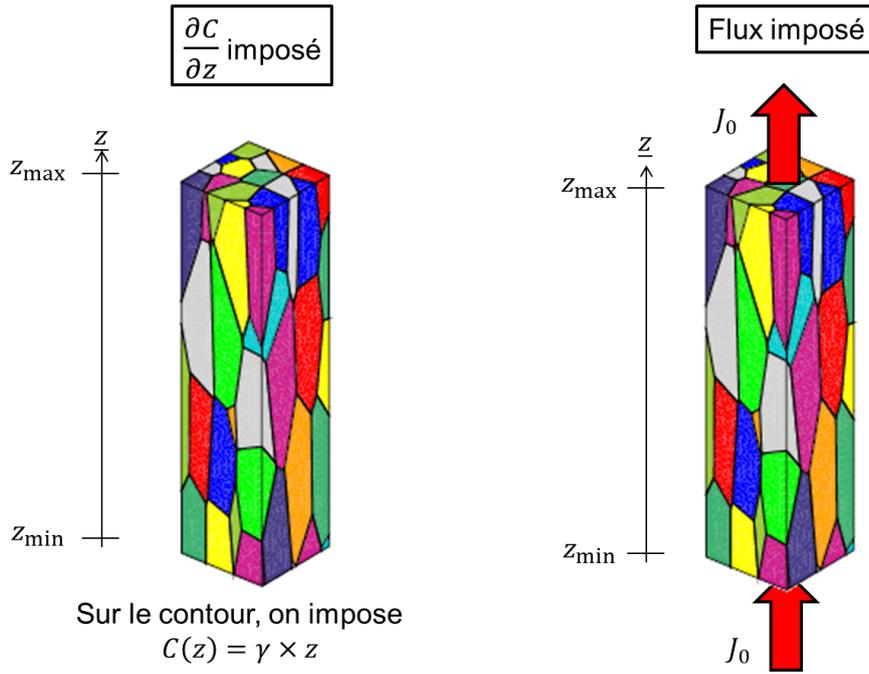


FIGURE 3.27 – Les deux types de conditions aux limites utilisées pour les calculs d’homogénéisation du coefficient de diffusion.

- $D(x, y, z)$  la valeur local du coefficient de diffusion,
- $G_z = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \nabla_z C \, dV$  le gradient de concentration moyen suivant  $z$ .

Ces calculs d’homogénéisation ont été effectués avec un coefficient de diffusion en volume  $D_{vol} = 1.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$  et un coefficient de diffusion dans les joints de grains de  $D_{jdg} = 1.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Le coefficient de diffusion calculé en condition de gradient imposé est noté  $D_{app}^G$  et celui en flux imposé  $D_{app}^J$ . La moyenne de ces deux coefficients apparents est notée  $\tilde{D}_{app}$ . Pour comparaison, des coefficients de diffusion apparents ont également été calculés analytiquement en utilisant les lois des mélanges usuelles, c’est-à-dire en faisant la moyenne arithmétique (Equation 3.14) et harmonique (Equation 3.15) des diffusivités pondérées par la fraction volumique de joints de grains  $f$  :

$$D_{app}^{arith} = f D_{jdg} + (1 - f) D_{vol} \quad (3.14)$$

$$D_{app}^{harmo} = \frac{1}{\frac{f}{D_{jdg}} + \frac{1-f}{D_{vol}}} \quad (3.15)$$

La moyenne arithmétique modélise la diffusion dans des grains et des joints de grains en

parallèle. Dans l'Equation 3.14, le terme qui prévaut est le produit  $f \times D_{jdg}$ . La moyenne harmonique modélise quant à elle la diffusion dans des grains et des joints de grains en série. Dans l'Equation 3.15, le terme qui prévaut est le quotient  $\frac{1-f}{D_{vol}}$ .

A l'aide de ces calculs d'homogénéisation, nous avons étudié l'influence sur le coefficient de diffusion apparent :

- de l'épaisseur des joints de grains,
- du diamètre des grains,
- de l'allongement des grains

### 3.3.1 Effet de l'épaisseur des joints de grains sur le coefficient de diffusion apparent

Pour étudier l'effet de l'épaisseur des joints sur la diffusion, trois échantillons de 64 grains équiaxes sont utilisés. Ils sont représentés sur la Figure 3.28. Ces trois échantillons sont identiques mise à part leur épaisseur de de demi-joints de grains.

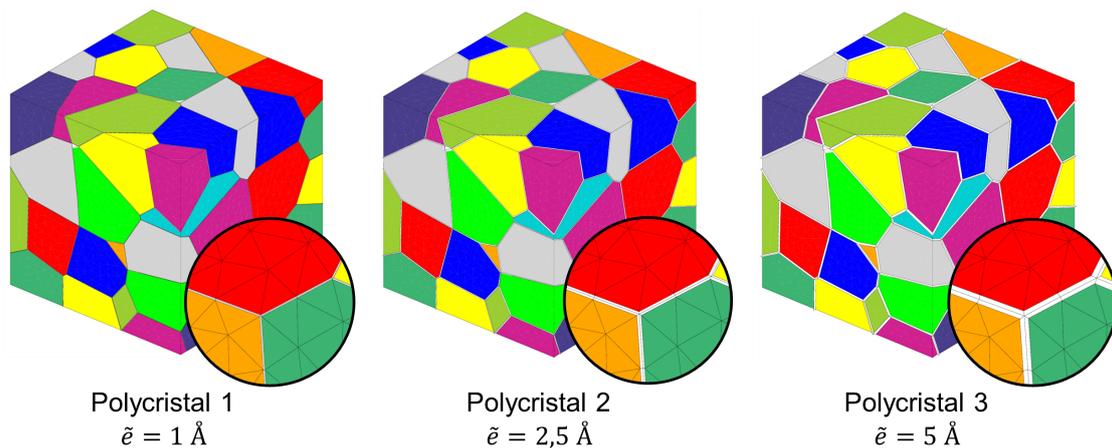


FIGURE 3.28 – Les trois échantillons numériques utilisés pour l'étude de l'effet de l'épaisseur des joints de grains sur la diffusion.

Les caractérisations en termes de diamètres de grain  $g$ , d'épaisseur de demi-joint de grain  $e$  et de fraction volumique de joints  $f$  sont données sur la Figure 3.29. Le diamètre de grain moyen est le même pour chaque échantillon. Le premier polycrystal a une demi-épaisseur moyenne de

joints de grains de 1 Å, le second de 2,5 Å et le troisième de 5 Å. Les fractions volumiques de joints de grains sont, respectivement, de l'ordre de 2, 4 et 9 %.

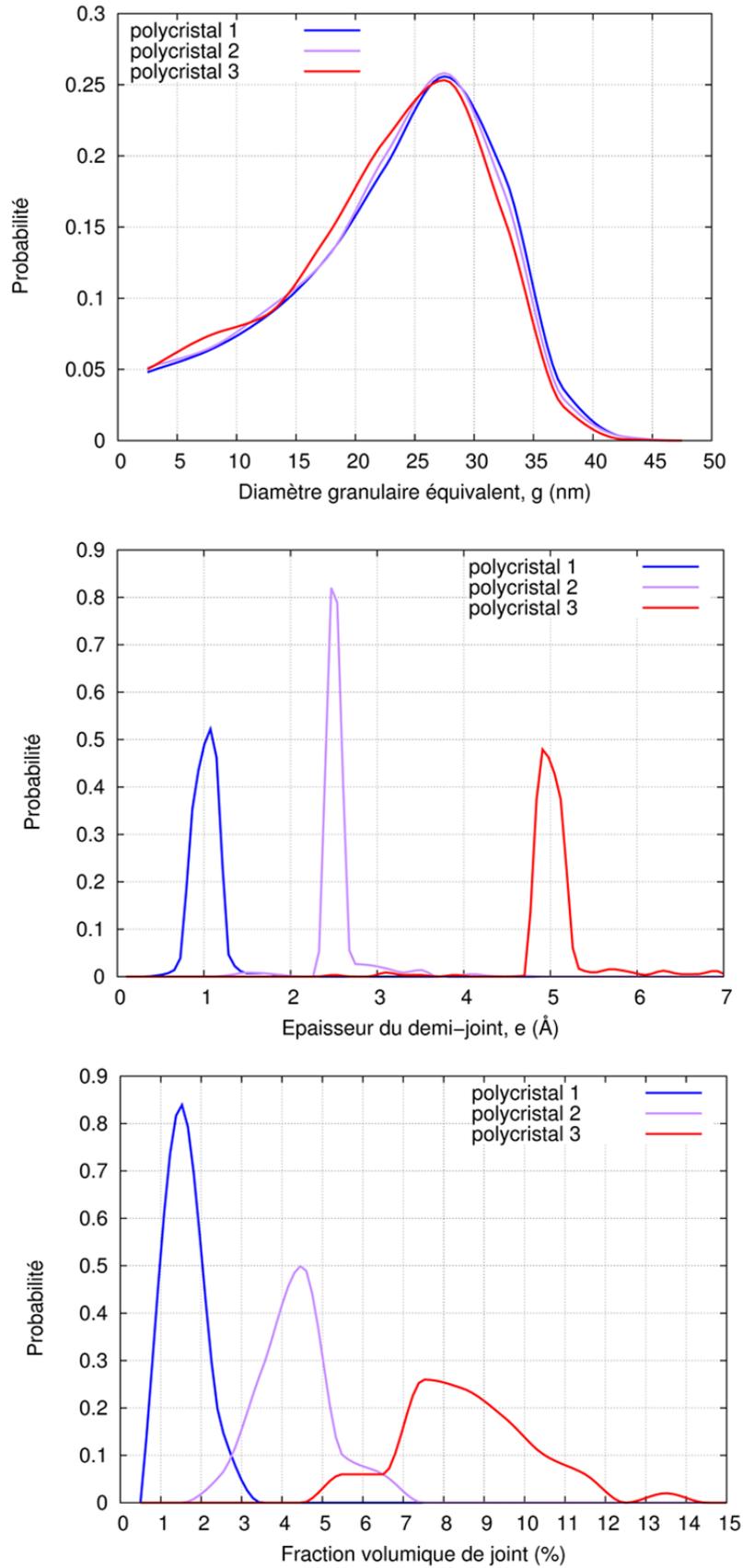


FIGURE 3.29 – Répartitions statistiques du diamètre équivalent  $g$ , de l'épaisseur de demi-joint  $e$  et de la fraction volumique de joints de grains  $f$  dans les trois polycristaux utilisés pour l'étude de l'effet de l'épaisseur des joints de grains sur la diffusion.

Microstructure					Coefficient de diffusion apparent ( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /s)				
Polycristal	$\tilde{g}$ (nm)	$\tilde{e}$ (Å)	$\psi$	$\tilde{f}$ (%)	$D_{app}^{arith}$	$D_{app}^{harmono}$	$D_{app}^G$	$D_{app}^J$	$\tilde{D}_{app}$
1	23	1	0	1,7	1,78	0,102	1,38	1,30	<b>1,34</b>
2	22,7	2,5	0	4,3	4,44	0,104	3,32	2,83	<b>3,08</b>
3	22,2	5	0	8,7	8,83	0,109	6,57	4,86	<b>5,72</b>

TABLE 3.4 – Effet de l'épaisseur des demi-joints de grain sur le coefficient de diffusion apparent.

Les résultats des calculs d'homogénéisation sont présentés dans le Tableau 3.4 et sur la Figure 3.30. Sur cette figure, on observe que le coefficient de diffusion apparent croît linéairement avec l'épaisseur des joints de grains. On observe également que la moyenne arithmétique, classiquement utilisée pour le calcul de  $D_{app}$  (voir Chapitre 1, Section 1.3.5), donne des valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues par les calculs d'homogénéisation, mais un peu plus importantes. En effet, la tortuosité des joints de grains, qui augmente le chemin à parcourir, n'est pas prise en compte dans le modèle simplifié de grains en parallèle. De plus, la diffusion aux joints de grains est légèrement diminuée par des « pertes en ligne » via la diffusion latérale vers les grains, qu'on ne prend pas non plus en compte dans la moyenne arithmétique. Les valeurs obtenues avec la moyenne harmonique sont très faibles par rapport à nos calculs. En effet, la diffusion dans le modèle de grains en série n'a en fin de compte pas de court-circuit et est donc limitée par la diffusion en volume.

### 3.3.2 Effet du diamètre des grains sur le coefficient de diffusion apparent

Pour étudier l'effet du diamètre des grains sur la diffusion, trois échantillons numériques contenant respectivement 27, 64 et 113 grains équiaxes de taille moyenne différentes ont été générés. Ils sont représentés sur la Figure 3.31.

La Figure 3.32 donne la répartition statistique des paramètres  $g$ ,  $e$  et  $f$ . Le diamètre de grain moyen vaut 23 nm pour le polycristal 1, 17,6 nm pour le polycristal 4 et 29,2 nm pour le polycristal 5. Les trois échantillons ont la même épaisseur moyenne de joints de grains (1 Å). La fraction volumique de joints de grains dans ces polycristaux vaut respectivement 1,7 %, 2,2 % et 1,4 %.

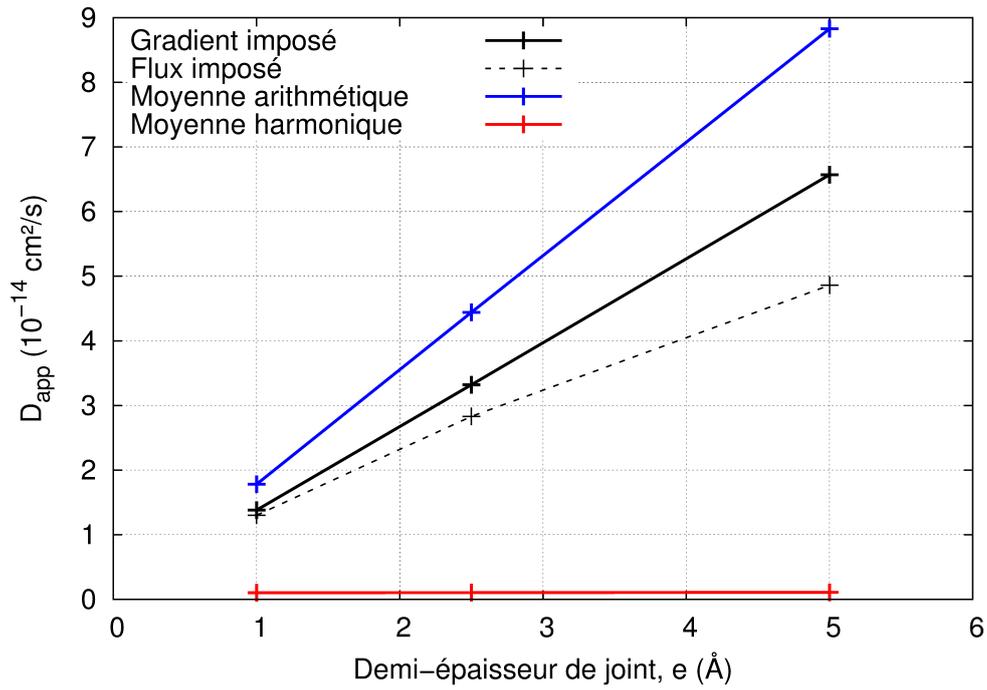


FIGURE 3.30 – Effet de l'épaisseur des joints de grains sur le coefficient de diffusion apparent.

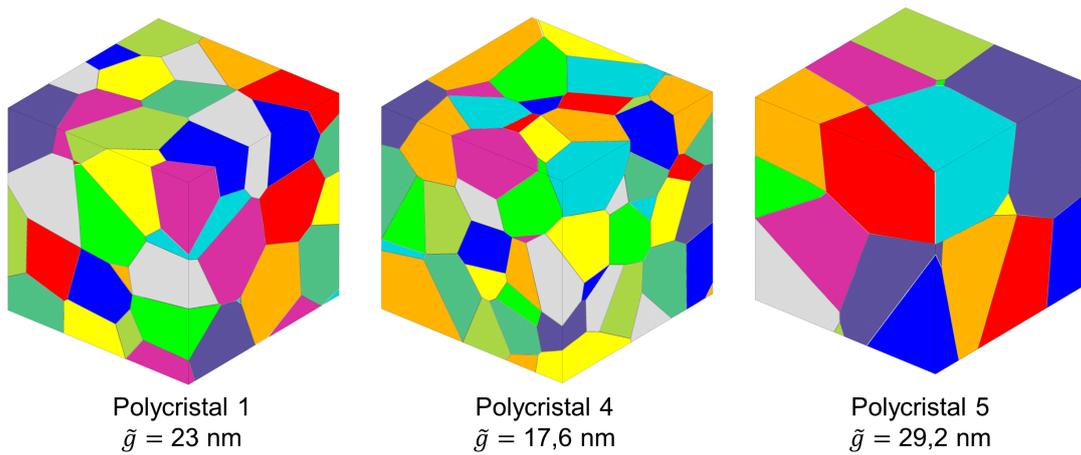


FIGURE 3.31 – Les trois échantillons numériques utilisés pour l'étude de l'effet du diamètre des grains sur la diffusion. Les 3 agrégats ont un volume identique.

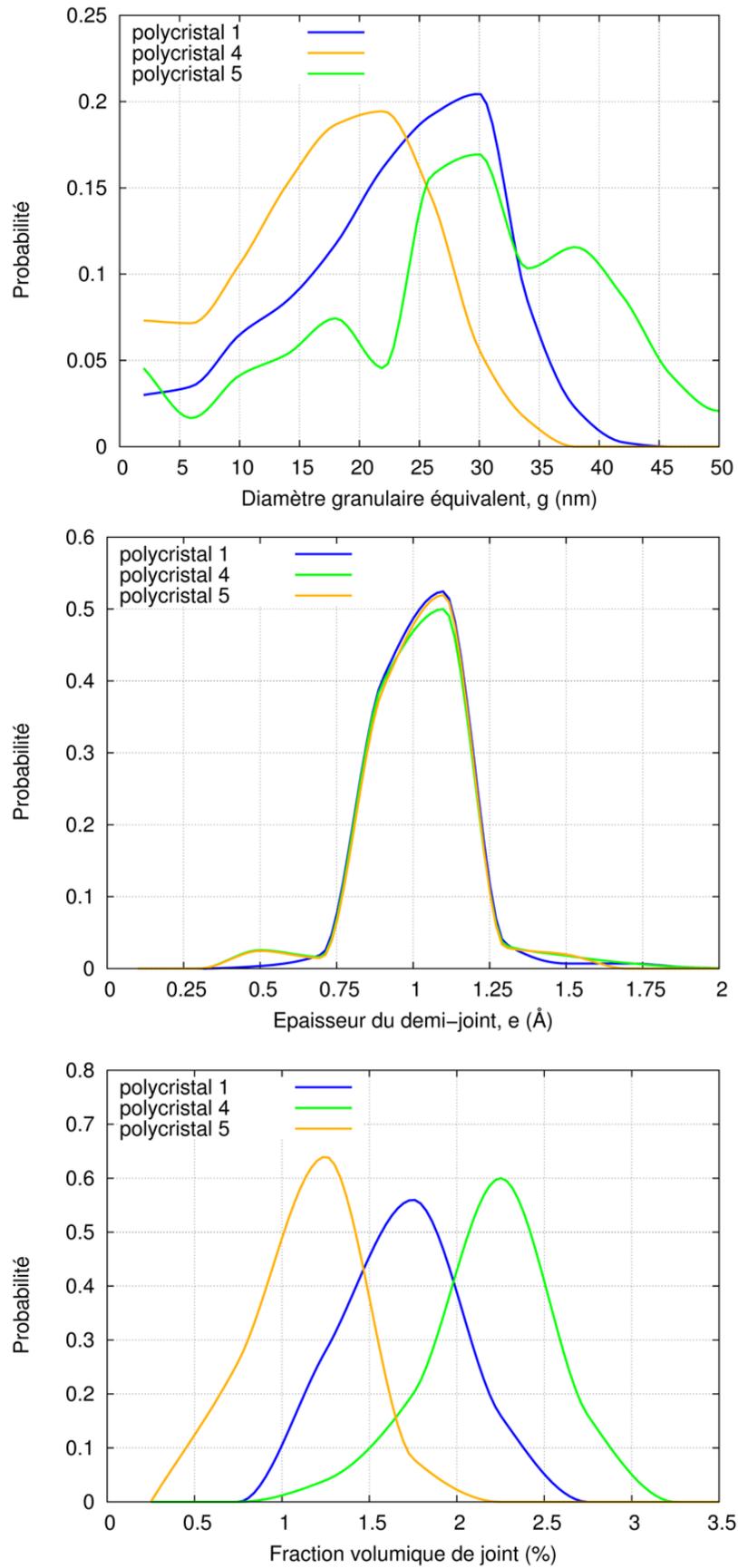


FIGURE 3.32 – Répartitions statistiques du diamètre équivalent  $g$ , de l'épaisseur de demi-joint  $e$  et de la fraction volumique de joints de grains  $f$  dans les trois polycristaux utilisés pour l'étude de l'effet du diamètre des grains sur la diffusion.

Microstructure					Coefficient de diffusion apparent ( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /s)				
Polycristal	$\tilde{g}$ (nm)	$\tilde{e}$ (Å)	$\psi$	$\tilde{f}$ (%)	$D_{app}^{arith}$	$D_{app}^{harmo}$	$D_{app}^G$	$D_{app}^J$	$\tilde{D}_{app}$
1	23	1	0	1,7	1,78	0,102	1,38	1,30	<b>1,34</b>
4	17,6	1	0	2,2	2,31	0,102	1,77	1,65	<b>1,71</b>
5	29,2	1	0	1,4	1,31	0,101	1,04	1,05	<b>1,05</b>

TABLE 3.5 – Effet du diamètre des grains sur le coefficient de diffusion apparent.

Les résultats des calculs d'homogénéisation sont présentés dans le Tableau 3.5 et sur la Figure 3.33. Les calculs en gradient de concentration imposé et en flux imposé donne des valeurs de coefficients de diffusion assez proches. La moyenne arithmétique donne des valeurs plus importantes mais du même ordre de grandeur tandis que la moyenne harmonique donne des valeurs d'ordre inférieur. On remarque également que plus le diamètre des grains est grand, plus les valeurs issues des calculs d'homogénéisation sont proches de celle calculée avec la moyenne arithmétique. En effet, la moyenne arithmétique ne prend en compte ni la tortuosité des joints de grains, ni les « pertes en lignes » via la diffusion à partir des joints de grains vers le volume des grains. Le polycristal 5 ayant les plus gros grains, ses joints de grains sont moins tortueux et moins affectés par les pertes en ligne.

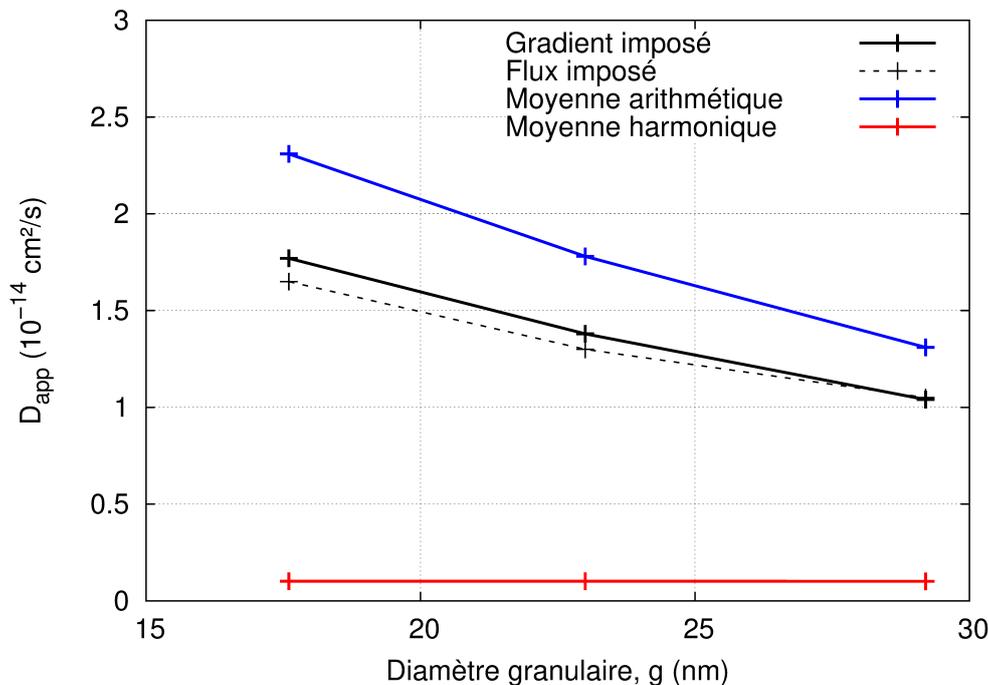


FIGURE 3.33 – Effet du diamètre des grains sur le coefficient de diffusion apparent.

### 3.3.3 Effet de l'allongement des grains sur le coefficient de diffusion apparent

L'étude de l'effet de l'allongement des grains a été réalisée avec 6 polycristaux de 125 grains chacun. Ils sont représentés en Figure 3.34. Chaque échantillon a un paramètre d'allongement  $\psi$  différent allant de 0 à 5. La valeur  $\psi = 0$  correspond à des grains équiaxes.

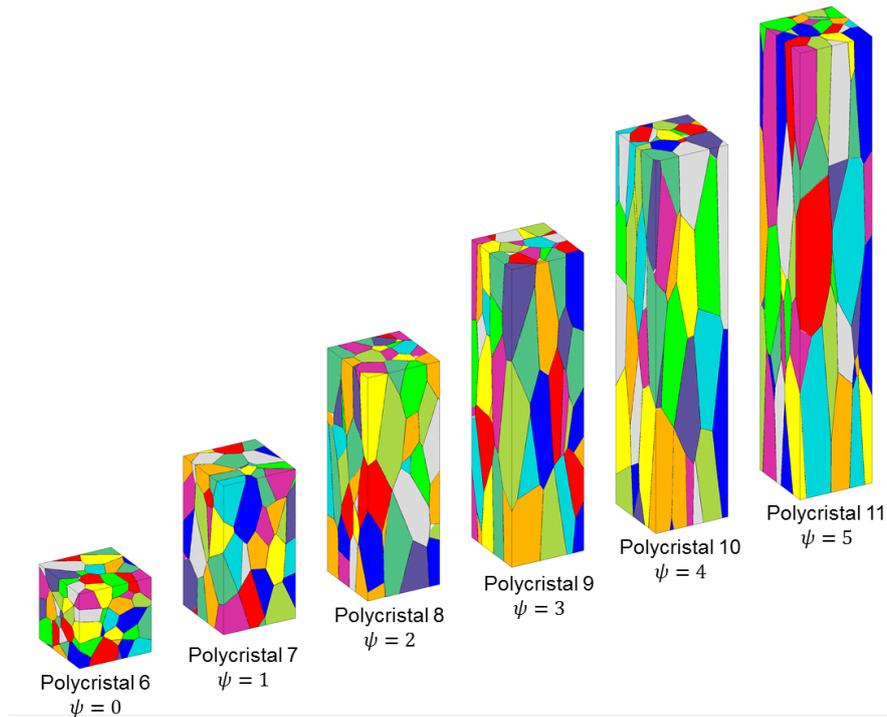


FIGURE 3.34 – Les 6 échantillons numériques utilisés pour l'étude de l'effet de l'allongement des grains sur la diffusion.

Les répartitions statistiques des paramètres  $g$ ,  $e$  et  $f$  pour chacun des échantillons sont représentées sur la Figure 3.35. Tous les polycristaux ont un diamètre de grain moyen compris entre 25 et 28 nm, une épaisseur moyenne de demi-joints de grains de 1 Å et une fraction volumique de joints moyenne de 1,4 %.

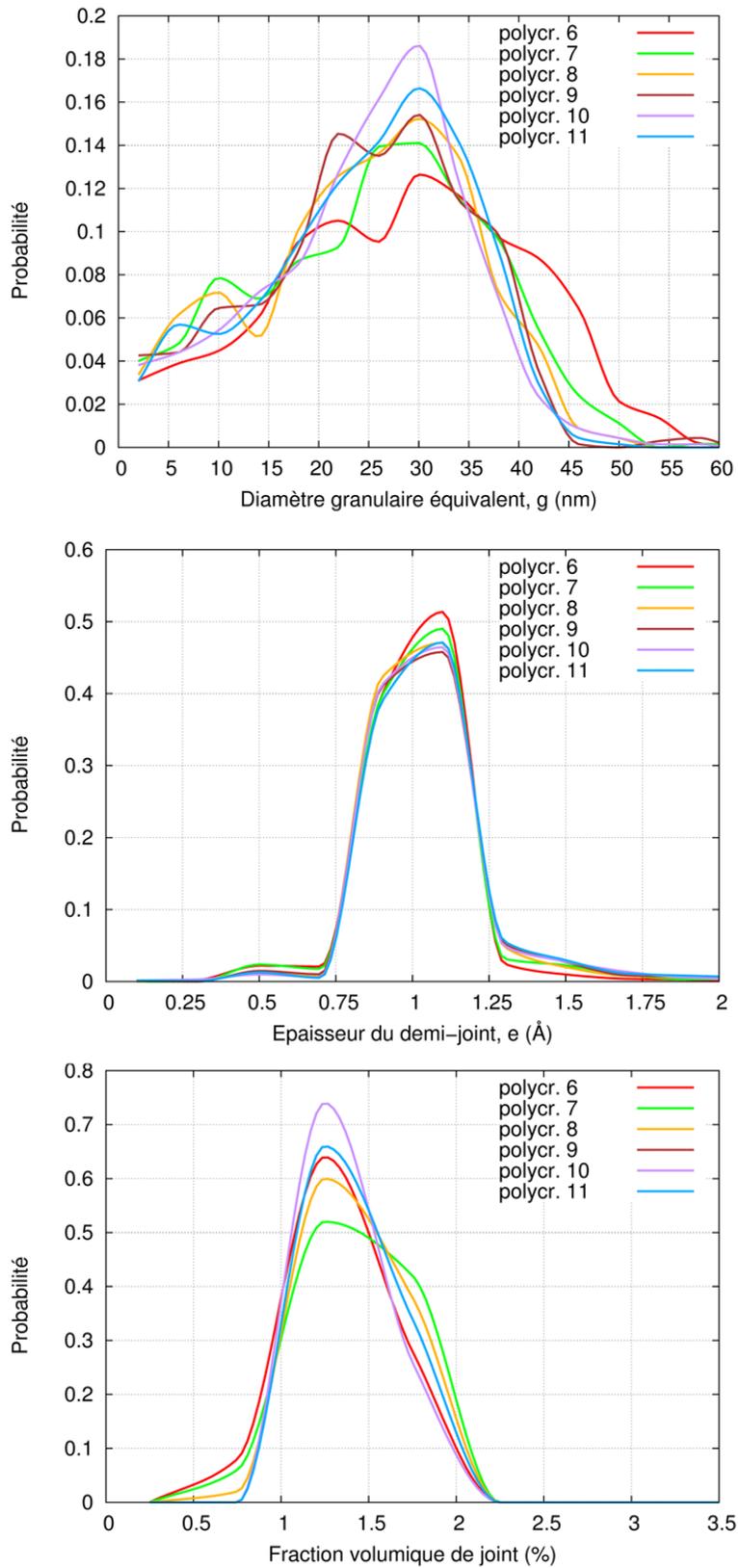


FIGURE 3.35 – Répartitions statistiques du diamètre équivalent  $g$ , de l'épaisseur de demi-joint  $e$  et de la fraction volumique de joints de grains  $f$  dans les 6 polycristaux utilisés pour l'étude de l'effet de l'allongement des grains sur la diffusion.

Microstructure					Coefficient de diffusion apparent ( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /s)				
Polycristal	$\tilde{g}$ (nm)	$\tilde{e}$ (Å)	$\psi$	$\tilde{f}$ (%)	$D_{app}^{arith}$	$D_{app}^{harmono}$	$D_{app}^G$	$D_{app}^J$	$\tilde{D}_{app}$
6	28,4	1	0	1,35	1,45	0,101	1,11	0,92	<b>1,02</b>
7	25,7	1	1	1,40	1,50	0,101	1,32	1,17	<b>1,25</b>
8	24,8	1	2	1,42	1,52	0,101	1,40	1,37	<b>1,39</b>
9	24,7	1	3	1,41	1,51	0,101	1,43	1,45	<b>1,44</b>
10	24,8	1	4	1,41	1,50	0,101	1,43	1,40	<b>1,42</b>
11	24,9	1	5	1,43	1,53	0,101	1,47	1,46	<b>1,47</b>

TABLE 3.6 – Effet du paramètre d’allongement sur le coefficient de diffusion apparent.

Le Tableau 3.6 et la Figure 3.36 présentent les résultats des calculs d’homogénéisation. On observe que le coefficient de diffusion apparent est plus faible pour des grains équiaxiaux que pour des grains allongés. La tortuosité des joints de grains est en effet plus importante pour des grains équiaxes. Le coefficient de diffusion apparent augmente légèrement avec l’allongement. Il semble qu’au delà de  $\psi = 2$  (c’est-à-dire pour des grains 3 fois plus longs que larges), la valeur du paramètre d’allongement n’affecte plus le coefficient de diffusion. De plus, plus les grains sont allongés, plus le résultat du calcul de  $D_{app}$  avec la moyenne arithmétique est proche de ceux des calculs d’homogénéisation. En effet, plus les grains ont une morphologie allongée, plus le polycristal se rapproche du modèle de grains en parallèle.

### 3.3.4 Synthèse de l’étude

Pour étudier l’effet de la microstructure sur la diffusion, nous avons généré des polycristaux en faisant varier l’épaisseur des joints de grains, le diamètre et l’allongement des grains. En simulant la diffusion en régime permanent avec un coefficient de diffusion 1000 fois plus élevé dans les joints qu’en volume, nous avons pu estimer, par homogénéisation, un coefficient de diffusion apparent dans chaque polycristal. Le coefficient de diffusion apparent augmente linéairement avec l’épaisseur des joints et diminue linéairement avec le diamètre des grains. Le coefficient de diffusion apparent croît légèrement avec l’allongement des grains jusqu’à un rapport longueur sur largeur égal à 3. Au delà, le coefficient de diffusion apparent ne semble plus évoluer. Pour chaque polycristal, les coefficients de diffusion apparents ont également été calculés analytiquement avec deux lois des mélanges classiques. La moyenne arithmétique, utilisée en général pour

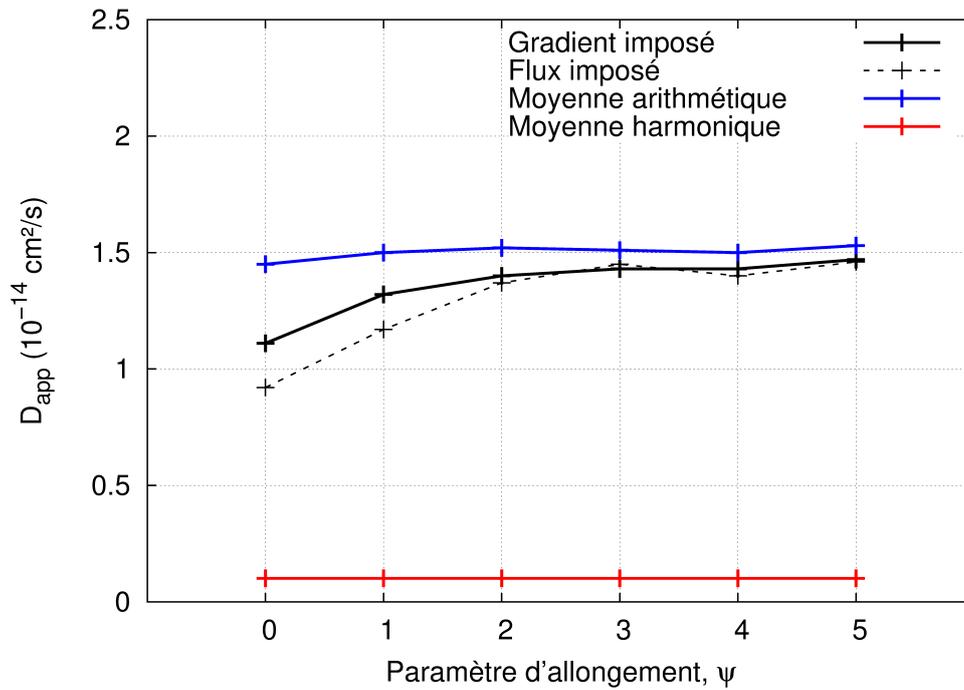


FIGURE 3.36 – Effet de l'allongement des grains sur le coefficient de diffusion apparent.

déterminer le coefficient de diffusion apparent, donne des valeurs proches de celles calculées par homogénéisation lorsque les grains sont allongés et/ou ont un grand diamètre. En revanche, elle donne des valeurs toujours plus grandes lorsque les grains sont équiaxes. Pour le régime permanent, la moyenne arithmétique des coefficients de diffusion reste donc une approximation satisfaisante.

### 3.4 Influence de la microtexture sur la diffusion

La partie expérimentale a révélé une différence de microtexture entre les échantillons de zirconium formé sur Zircaloy-4 et sur hydrure de zirconium. En effet, comme [Bisor \(2010\)](#) l'avait supposé dans sa thèse, les grains de zirconium formés sur substrat hydruré sont davantage désorientés entre eux que ceux du Zircaloy-4. Pour étudier l'effet de la microtexture sur la diffusion, nous avons choisi deux méthodes. La première consiste à simuler l'influence des micro-contraintes sur la diffusion en distribuant, dans un échantillon numérique, les orientations cristallines des grains des couches  $ZrO_2/Zy-4$  et  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$  déterminées avec le système ASTAR. La seconde méthode consiste à simuler la diffusion en tenant compte de la variation de l'épaisseur des joints de grains avec les désorientations cristallines intergranulaires.

### 3.4.1 Effets des orientations cristallines

Pour étudier l'effet des orientations cristallines sur la diffusion, la diffusion de l'oxygène est simulée dans des polycristaux soumis à un état de contrainte dû à l'expansion volumique de l'oxyde. Les propriétés de diffusion dépendent comme dans la Section 3.3, de la phase (grain ou joint de grains) mais aussi du champ de contrainte hydrostatique (effet « Dollins », voir Annexe E). A partir des cartographies expérimentales, une orientation cristalline est attribuée à chaque grain constituant les échantillons numériques. Les polycristaux constituent donc des matériaux hétérogènes, chaque grain ayant un comportement mécanique propre, relatif à son orientation dans le repère de l'échantillon. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux comportements mécaniques macroscopiques d'échantillons numériques possédant les densités de distribution d'orientations cristallines déterminées sur les lames minces  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  afin d'identifier une différence de comportement mécanique entre les deux zircons. Dans un second temps, nous avons simulé la diffusion de l'oxygène dans ces échantillons en tenant compte de l'effet Dollins.

#### 3.4.1.1 Calculs de comportements mécaniques macroscopiques de polycristaux de zircon

Nous comparons le comportement mécanique d'échantillons numériques présentant les densités de distribution d'orientations cristallines des cartographies réalisées sur  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ . Pour cela, on réalise des calculs d'homogénéisation. La méthode que nous avons utilisée consiste à appliquer successivement plusieurs chargements mécaniques élémentaires sur le polycristal. En supposant le matériau élastique anisotrope, il est facile de calculer les propriétés mécaniques de celui-ci à partir des réponses aux différents chargements. Pour obtenir le tenseur macroscopique des modules d'élasticité, on applique sur le contour du polycristal des chargements mécaniques suivant deux types de condition aux limites : la condition de déformations homogènes (CLDH) et la condition de contraintes homogènes (CLCH). Les modules d'élasticité sont ainsi bornés par les valeurs obtenues en CLDH et en CLCH.

##### — Condition aux limites de déformations homogènes (CLDH)

La condition aux limites de déformation homogène consiste à appliquer sur le contour du polycristal le champ de déplacement donné par l'Equation 3.16 :

$$\underline{u} = \underline{\varepsilon} \underline{x} \quad (3.16)$$

où :

- $\underline{x}$  est le champ position des points du contour,
- $\underline{\varepsilon}$  est le tenseur de déformation imposée (uniforme).

Par exemple, pour une extension simple selon  $\underline{x}_0$  le tenseur de déformation est :

$$\underline{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

Le calcul mécanique donne le champ de contraintes dans le volume du polycristal et on peut écrire :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \tilde{\sigma}_{xx} \\ \tilde{\sigma}_{yy} \\ \tilde{\sigma}_{zz} \\ \tilde{\sigma}_{xy} \\ \tilde{\sigma}_{xz} \\ \tilde{\sigma}_{yz} \end{pmatrix}}_{\tilde{\underline{\sigma}}} = \begin{pmatrix} \tilde{\sigma}_1 \\ \tilde{\sigma}_2 \\ \tilde{\sigma}_3 \\ \tilde{\sigma}_4 \\ \tilde{\sigma}_5 \\ \tilde{\sigma}_6 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{13} & \tilde{C}_{14} & \tilde{C}_{15} & \tilde{C}_{16} \\ \tilde{C}_{21} & \tilde{C}_{22} & \tilde{C}_{23} & \tilde{C}_{24} & \tilde{C}_{25} & \tilde{C}_{26} \\ \tilde{C}_{31} & \tilde{C}_{32} & \tilde{C}_{33} & \tilde{C}_{34} & \tilde{C}_{35} & \tilde{C}_{36} \\ \tilde{C}_{41} & \tilde{C}_{42} & \tilde{C}_{43} & \tilde{C}_{44} & \tilde{C}_{45} & \tilde{C}_{46} \\ \tilde{C}_{51} & \tilde{C}_{52} & \tilde{C}_{53} & \tilde{C}_{54} & \tilde{C}_{55} & \tilde{C}_{56} \\ \tilde{C}_{61} & \tilde{C}_{62} & \tilde{C}_{63} & \tilde{C}_{64} & \tilde{C}_{65} & \tilde{C}_{66} \end{bmatrix}}_{\tilde{C}_{IJ}} \begin{pmatrix} \varepsilon_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

avec :

- $\tilde{\underline{\sigma}}$  le tenseur des contraintes moyennes, calculé à partir du champ de contraintes obtenu,
- $\tilde{C}_{IJ}$  le tenseur macroscopique des modules d'élasticité.

En appliquant une extension simple selon  $\underline{x}_0$ , on obtient donc la première colonne de  $\tilde{C}_{IJ}$  :

$$\tilde{C}_{I1} = \frac{\tilde{\sigma}_I}{\varepsilon_0} \quad (3.19)$$

Pour obtenir toutes les composantes, 6 calculs sont effectués : 3 extensions simples selon chaque direction puis 3 glissements simples (voir Figure 3.37.a et b).

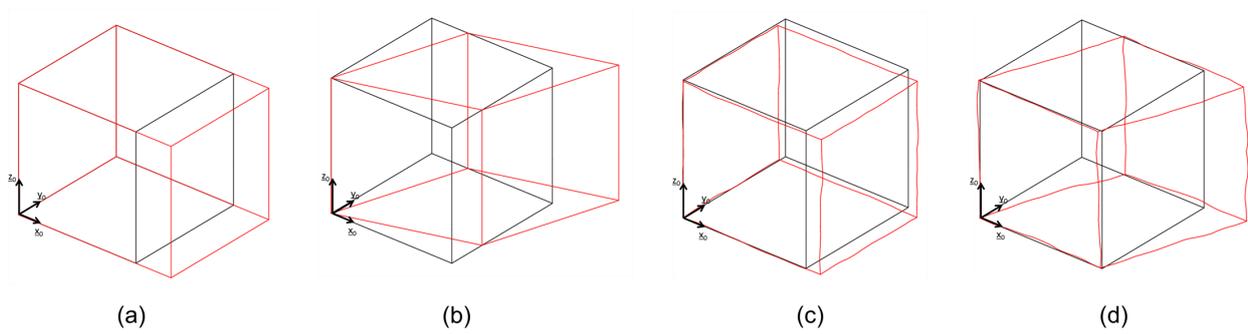


FIGURE 3.37 – Déformations d'un agrégat lorsqu'il est soumis en CLDH à (a) une extension simple, (b) un glissement simple, en CLCH à (c) une extension simple et (d) un glissement simple.

— **Condition aux limites de contraintes homogènes (CLCH)**

La condition aux limites de contraintes homogènes consiste à appliquer, sur le contour de l'agrégat, la densité surfacique de force  $\underline{T}$  données par l'Equation 3.20 :

$$\underline{T} = \underline{\sigma} \underline{n} \quad (3.20)$$

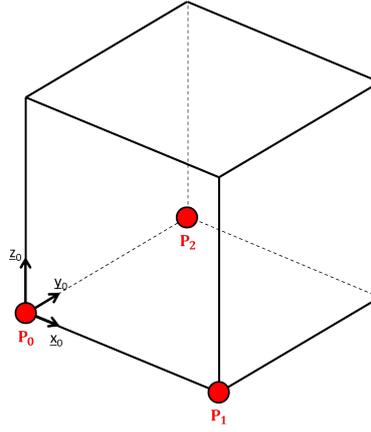
avec :

- $\underline{n}$  la normale sortante en tout point de la surface du polycristal,
- $\underline{\sigma}$  le tenseur des contraintes imposées.

Pour éliminer les mouvements de corps rigides, les conditions suivantes sont imposées aux points  $P_0$ ,  $P_1$  et  $P_2$  (représentés sur la Figure 3.38) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} u_x = u_y = u_z = 0 & \text{pour le point } P_0 \\ u_y = u_z = 0 & \text{pour le point } P_1 \\ u_z = 0 & \text{pour le point } P_2 \end{array} \right. \quad (3.21)$$

Dans le cas d'une traction uniaxiale selon  $\underline{x}_0$ , le tenseur  $\underline{\sigma}$  vaut :


 FIGURE 3.38 – Position des points  $P_0$ ,  $P_1$  et  $P_2$ .

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

Par calcul mécanique, on obtient le champ de déformations du volume et on peut écrire :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_{xx} \\ \tilde{\varepsilon}_{yy} \\ \tilde{\varepsilon}_{zz} \\ 2\tilde{\varepsilon}_{xy} \\ 2\tilde{\varepsilon}_{xz} \\ 2\tilde{\varepsilon}_{yz} \end{pmatrix}}_{\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}} = \begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_1 \\ \tilde{\varepsilon}_2 \\ \tilde{\varepsilon}_3 \\ \tilde{\varepsilon}_4 \\ \tilde{\varepsilon}_5 \\ \tilde{\varepsilon}_6 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \tilde{S}_{11} & \tilde{S}_{12} & \tilde{S}_{13} & \tilde{S}_{14} & \tilde{S}_{15} & \tilde{S}_{16} \\ \tilde{S}_{21} & \tilde{S}_{22} & \tilde{S}_{23} & \tilde{S}_{24} & \tilde{S}_{25} & \tilde{S}_{26} \\ \tilde{S}_{31} & \tilde{S}_{32} & \tilde{S}_{33} & \tilde{S}_{34} & \tilde{S}_{35} & \tilde{S}_{36} \\ \tilde{S}_{41} & \tilde{S}_{42} & \tilde{S}_{43} & \tilde{S}_{44} & \tilde{S}_{45} & \tilde{S}_{46} \\ \tilde{S}_{51} & \tilde{S}_{52} & \tilde{S}_{53} & \tilde{S}_{54} & \tilde{S}_{55} & \tilde{S}_{56} \\ \tilde{S}_{61} & \tilde{S}_{62} & \tilde{S}_{63} & \tilde{S}_{64} & \tilde{S}_{65} & \tilde{S}_{66} \end{bmatrix}}_{\tilde{\boldsymbol{S}}_{IJ}} \begin{pmatrix} \sigma_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

avec :

- $\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}$  le tenseur des déformations moyennes, calculé à partir du champ de déformations obtenu,
- $\tilde{\boldsymbol{S}}_{IJ} = \tilde{\boldsymbol{C}}_{IJ}^{-1}$  le tenseur macroscopique des souplesses élastiques.

En appliquant une traction simple selon  $\underline{x}_0$ , on obtient donc la première colonne de  $\tilde{\boldsymbol{S}}_{IJ}$  :

$$\tilde{S}_{I1} = \frac{\tilde{\varepsilon}_I}{\sigma_0} \quad (3.24)$$

Pour obtenir toutes les composantes de  $\tilde{S}_{IJ}$ , 6 calculs sont effectués : 3 extensions simples selon chaque direction puis 3 glissements simples. Sur les Figure 3.37.c et d, on peut voir que le polycristal se déforme de façon à respecter la condition de contrainte homogène, chaque grain ayant un comportement élastique différent dans le repère du polycristal.

Les régions A, B, C et D analysées avec le système ASTAR (voir Section 3.1.4) ont été divisées en 6 zones chacune et un agrégat de grains a été généré pour chaque zone (voir Figure 3.39). Cela permet de calculer 24 comportements macroscopiques par lame (12 zones tant en CLCH qu'en CLDH) que l'on peut moyennner par la suite. D'après [Berdin et al. \(2013\)](#), il n'y a pas d'influence de la morphologie sur l'évaluation des contraintes ni sur leurs distributions. En d'autres termes, les distributions de contraintes dans un polycristal de grains colonnaires sont similaires à celles obtenues avec des grains équiaxes. Les agrégats utilisés pour cette étude sont donc composés de grains équiaxes.

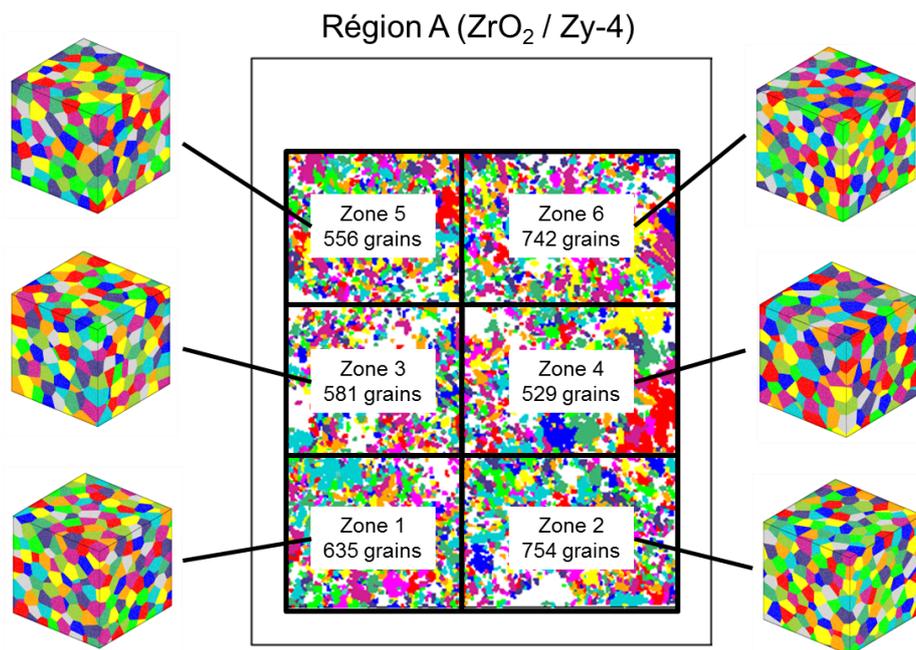


FIGURE 3.39 – Les 6 zones de la cartographie de la région A et ses 6 agrégats de grains équiaxes correspondants. Chaque couleur représente un grain.

Pour chaque zone, un agrégat de polyèdres de Voronoï 3D est construit avec le même nombre de grains que la zone considérée. A chaque grain de l'agrégat, une orientation cristalline d'un

grain de la zone est attribuée. Ainsi l'agrégat modélisé possède la densité de distribution d'orientations cristallines de la zone étudiée. La position relative d'un grain avec ses voisins n'est pas prise en compte étant donné que chaque zone 2D est modélisée par un polycristal 3D. Les grains des agrégats ont chacun un repère cristallographique propre, construit à l'aide de l'Equation 3.3, p. 119. L'Equation 3.25 donne le tenseur  $\mathbf{C}_{IJ}^{cp}$  des modules élastiques d'un monocristal de zircone monoclinique (d'après [Nevitt et al. \(1988\)](#)). Ce tenseur est exprimé dans le repère cristallographique en notation de Voigt avec la convention utilisée dans Cast3M (2,3  $\rightarrow$  6 et 1,2  $\rightarrow$  4). Ce tenseur est appliqué à chaque grain et détermine son comportement élastique dans le repère du polycristal. On fait l'hypothèse qu'un monocristal d'oxyde formé à partir d'hydrure de zirconium a le même comportement mécanique qu'un monocristal d'oxyde formé à partir de Zircaloy-4. Ce tenseur est donc utilisé à la fois pour les échantillons construits à partir des densités de distribution d'orientations des couches de  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  que de celle de  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ .

$$\mathbf{C}_{IJ}^{cp} \text{ (GPa)} = \begin{bmatrix} 358 & 144 & 67 & 0 & -25,9 & 0 \\ 144 & 426 & 127 & 0 & 38,3 & 0 \\ 67 & 127 & 240 & 0 & -23,3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 130 & 0 & -38,8 \\ -25,9 & -38,3 & -23,3 & 0 & 78,7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 38,8 & 0 & 99,1 \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

En réalisant les calculs d'homogénéisation en CLDH et en CLCH pour chaque polycristal, on obtient donc 24 tenseurs  $\tilde{\mathbf{C}}_{IJ}$  par lame mince. Ils sont regroupés en Annexe F. Le Tableau 3.7 montre le tenseur  $\tilde{\mathbf{C}}_{RAZ1}$  obtenu avec les orientations cristallines de la région A en zone 1. Les tenseurs sont bien symétriques alors que les composantes sont obtenues par des calculs différents.

Pour chaque lame, les tenseurs moyens  $\tilde{\mathbf{C}}_{moyen}^{CLDH}$  et  $\tilde{\mathbf{C}}_{moyen}^{CLCH}$  sont déterminés à l'aide des 12 tenseurs calculés en CLDH et en CLCH. La moyenne de ces deux tenseurs donne le comportement mécanique macroscopique moyen  $\tilde{\mathbf{C}}_{moyen}$  de chaque lame. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.8.

Les tenseurs  $\tilde{\mathbf{C}}_{moyen}$  sont quasiment identiques pour les deux lames. On remarque qu'ils peuvent être considérés comme ceux d'un matériau isotrope transverse dans le plan  $(\underline{x}_0, \underline{y}_0)$

$\tilde{C}_{RAZ1}^{CLDH}$	$\tilde{C}_{RAZ1}^{CLCH}$
$\begin{bmatrix} 320 & 150 & 96 & 3,3 & -1,2 & 0,4 \\ 150 & 352 & 100 & 2,1 & 5,8 & -21 \\ 96 & 100 & 290 & -2,0 & -1,5 & -13 \\ 3,1 & 1,9 & -2,1 & 93 & -10 & -3,2 \\ -1,3 & 5,7 & -1,6 & -10 & 102 & 0 \\ 0,4 & -21 & -13 & -3,2 & 0 & 109 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 311 & 148 & 94 & 3,2 & -1,4 & -1,1 \\ 148 & 346 & 99 & 1,9 & 5,5 & -21 \\ 94 & 99 & 287 & -2,2 & -1,9 & 14 \\ 3,3 & 2,1 & -2,1 & 90 & -10 & -3,2 \\ -1,3 & 5,6 & -1,8 & -10 & 100 & -0,1 \\ -1,1 & -21 & -13 & -3,2 & -0,1 & 106 \end{bmatrix}$

TABLE 3.7 – Tenseurs des modules élastiques obtenus en CLDH et en CLCH avec les orientations cristallines de la région A en zone 1 (indice  $RAZ1$ ).

(voir Figure 3.40). Un matériau isotrope transverse est un matériau orthotrope invariant par rotation d'angle quelconque autour de  $z_0$ . Le tenseur des modules d'élasticité d'un tel matériau est de la forme de l'Equation 3.26.

$$C_{IJ}^{isotran} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

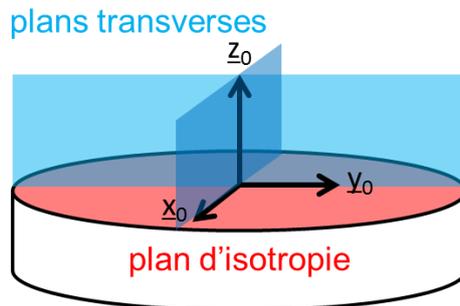


FIGURE 3.40 – Matériau isotrope transverse dans le plan  $(x_0, y_0)$ .

L'isotropie transverse n'a pas réellement été mise en évidence avec les figures de pôles des deux matériaux (Voir Figure 3.17, p. 130). Pour chaque lame, on peut alors calculer, à l'aide du tenseur des souplesses d'un matériau isotrope transverse indiqué dans l'Equation 3.27 :

Tenseur	Lame $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$	Lame $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$
$\tilde{\mathbf{C}}_{moyen}^{CLDH}$	$\begin{bmatrix} 324 & 153 & 93 & -1 & -3 & 2 \\ 153 & 357 & 100 & -1 & 3 & -18 \\ 93 & 100 & 284 & 0 & -2 & -12 \\ -1 & -1 & 0 & 93 & -10 & 3 \\ -3 & 3 & -2 & -10 & 101 & -1 \\ 2 & -18 & -12 & -3 & -1 & 109 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 338 & 154 & 96 & -5 & -14 & 1 \\ 154 & 346 & 97 & -6 & 2 & 10 \\ 96 & 97 & 283 & -2 & -8 & 4 \\ -5 & -6 & -2 & 94 & 4 & -7 \\ -14 & 2 & -8 & 4 & 102 & -3 \\ 1 & 9 & 4 & -7 & -3 & 105 \end{bmatrix}$
$\tilde{\mathbf{C}}_{moyen}^{CLCH}$	$\begin{bmatrix} 322 & 152 & 92 & 4 & 4 & 2 \\ 152 & 346 & 99 & 3 & -1 & -2 \\ 92 & 99 & 280 & 1 & 3 & -1 \\ 4 & 3 & 1 & 91 & -2 & 2 \\ 4 & -1 & 3 & -2 & 100 & 0 \\ 2 & -2 & -1 & 2 & 0 & 105 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 332 & 152 & 94 & -6 & -14 & 1 \\ 152 & 340 & 96 & -6 & 1 & 10 \\ 94 & 96 & 280 & -2 & -9 & 4 \\ -6 & -6 & -2 & 92 & 4 & -7 \\ -14 & 1 & -8 & 4 & 100 & -3 \\ 1 & 10 & 4 & -7 & -3 & 103 \end{bmatrix}$
$\tilde{\mathbf{C}}_{moyen}$	$\begin{bmatrix} 323 & 153 & 93 & 2 & 1 & 2 \\ 153 & 352 & 100 & 1 & 1 & -10 \\ 93 & 100 & 282 & 1 & 1 & -7 \\ 2 & 1 & 1 & 92 & -6 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & -6 & 101 & -1 \\ 2 & -10 & -7 & -1 & -1 & 107 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 335 & 153 & 95 & -6 & -14 & 1 \\ 153 & 343 & 97 & -6 & 2 & 10 \\ 95 & 97 & 282 & -2 & -9 & 4 \\ -6 & -6 & -2 & 93 & 4 & -7 \\ -14 & 2 & -8 & 4 & 101 & -3 \\ 1 & 10 & 4 & -7 & -3 & 104 \end{bmatrix}$

TABLE 3.8 – Moyennes des tenseurs des modules élastiques macroscopiques pour les lames  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ .

- $E_L = E_z$  le module de Young longitudinal,
- $E_T = E_x = E_y$  le module de Young transverse,
- $\nu_{TT} = \nu_{xy} = \nu_{yx}$  le coefficient de Poisson dans le plan d'isotropie,
- $\nu_{TL} = \nu_{xz} = \nu_{yz}$  le coefficient de Poisson dans les plans transverses,
- $G_{TL} = G_{xz} = G_{yz}$  le module de cisaillement dans les plans transverses.

En effet, le tenseur des souplesses d'un matériau isotrope transverse peut s'écrire :

$$\mathbf{S}_{IJ}^{isotran} = \left( \mathbf{C}_{IJ}^{isotran} \right)^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_T} & -\frac{\nu_{TT}}{E_T} & -\frac{\nu_{TL}}{E_T} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{TT}}{E_T} & \frac{1}{E_T} & -\frac{\nu_{TL}}{E_T} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{TL}}{E_T} & -\frac{\nu_{TL}}{E_T} & \frac{1}{E_L} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{TL}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{TL}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2(1+\nu_{TT})}{E_T} \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

Les valeurs obtenues pour les deux lames sont données dans le Tableau 3.9. Les valeurs sont identiques pour les couches  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ , mis à part le module de Young transverse légèrement plus élevé pour  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ .

Lame	$E_L$ (GPa)	$E_T$ (GPa)	$\nu_{TT}$	$\nu_{TL}$	$G_{TL}$ (GPa)
$\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$	244	246	0,19	0,38	92
$\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$	244	254	0,19	0,38	92

TABLE 3.9 – Propriétés d'élasticité des lames  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  obtenues avec les tenseurs  $\tilde{\mathbf{C}}_{moyen}$  respectifs en supposant un matériau isotrope transverse.

Nous avons modélisé le comportement élastique de couches de zircone formées sur substrat hydruré et non hydruré en respectant leurs densités de distribution d'orientations cristallines (mais ayant le même tenseur de modules élastiques monocristallin). Les résultats montrent que la couche d'oxyde formée sur hydrure de zirconium a une densité de distribution d'orientations cristallines quasiment identique à celle de la zircone formée sur Zircaloy-4.

### 3.4.1.2 Calculs de diffusion sous contrainte

La simulation de la diffusion de l'oxygène dans des échantillons numériques de  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  a également été réalisée. Les calculs de diffusion sous contrainte sont effectués avec le polycristal 11 (voir Figure 3.34 et Tableau 3.6). Rappelons que ce polycristal contient 127 grains de diamètre moyen  $\tilde{g} = 25$  nm avec un paramètre d'allongement  $\psi = 5$ . L'épaisseur moyenne des demi-joints de grains vaut 1 Å.

Comme précédemment, les cartographies des régions A et B de la lame  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$ , ainsi que des régions C et D de la lame  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ , ont été divisées en 6 zones (voir Figure 3.43, p. 166). Pour chaque zone, 127 grains ont été choisis aléatoirement et leurs orientations ont été attribuées aux grains d'un polycristal de type 11. Comme précédemment, le tenseur des modules d'élasticité d'un monocristal de zircon (Equation 3.25) définit, pour chaque grain, son comportement anisotrope dans le repère du polycristal. Chaque demi-joint de grain est doté du comportement mécanique du grain qui lui correspond (voir Figure 3.23 pour l'ensemble grain + demi-joint).

Les coefficients de diffusion de l'oxygène  $D_{vol}$  en volume et  $D_{jdg}$  aux joints de grains sont dépendants de la contrainte hydrostatique (locale) et régis par la loi de Dollins (voir Annexe E) :

$$\begin{cases} D_{vol} = D_{vol}^0 \exp\left(\frac{\Omega_a}{kT}\sigma_H\right) \\ D_{jdg} = D_{jdg}^0 \exp\left(\frac{\Omega_a}{kT}\sigma_H\right) \end{cases} \quad (3.28)$$

avec :

- $D_{vol}^0$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les grains non-contraints de zircon,
- $D_{jdg}^0$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les joints de grains non-contraints,
- $\sigma_H$  la contrainte hydrostatique,
- $\Omega_a = \frac{\partial G}{\partial p}$  un volume d'activation,
- $T$  la température,
- $k$  la constante de Boltzmann.

Les valeurs de ces paramètres sont indiquées dans le Tableau 3.10.

Le champ de contrainte hydrostatique est calculé en appliquant au polycristal un chargement mécanique représentant l'expansion volumique de l'oxyde. La Figure 3.41.a montre un polycristal de type 11 avec son repère  $R_0$ . Le sens de croissance de l'oxyde est porté par l'axe  $z_0$ . Pour simuler le chargement mécanique du à l'expansion volumique de l'oxyde, on impose les conditions aux limites de l'Equation 3.29. Ces conditions aux limites sont représentées sur la Figure 3.41.b.

Paramètre	Valeur	Commentaire
$D_{vol}^0$	$10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$	Diffusivité de l'oxygène dans les grains non-contraints de zirconce
$D_{jdg}^0$	$10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$	Diffusivité de l'oxygène dans les joints de grains non-contraints
$T$	633 K	Température
$k$	1,381 J/K	Constante de Boltzmann
$\Omega_a$	$0,8 \times \Omega$	Volume d'activation ajusté par <a href="#">Dollins et Jursich (1983)</a>
$\Omega$	$14,7 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$	Volume atomique de l'oxygène

TABLE 3.10 – Valeurs des paramètres des lois de Dollins pour les calculs de diffusion sous contrainte.

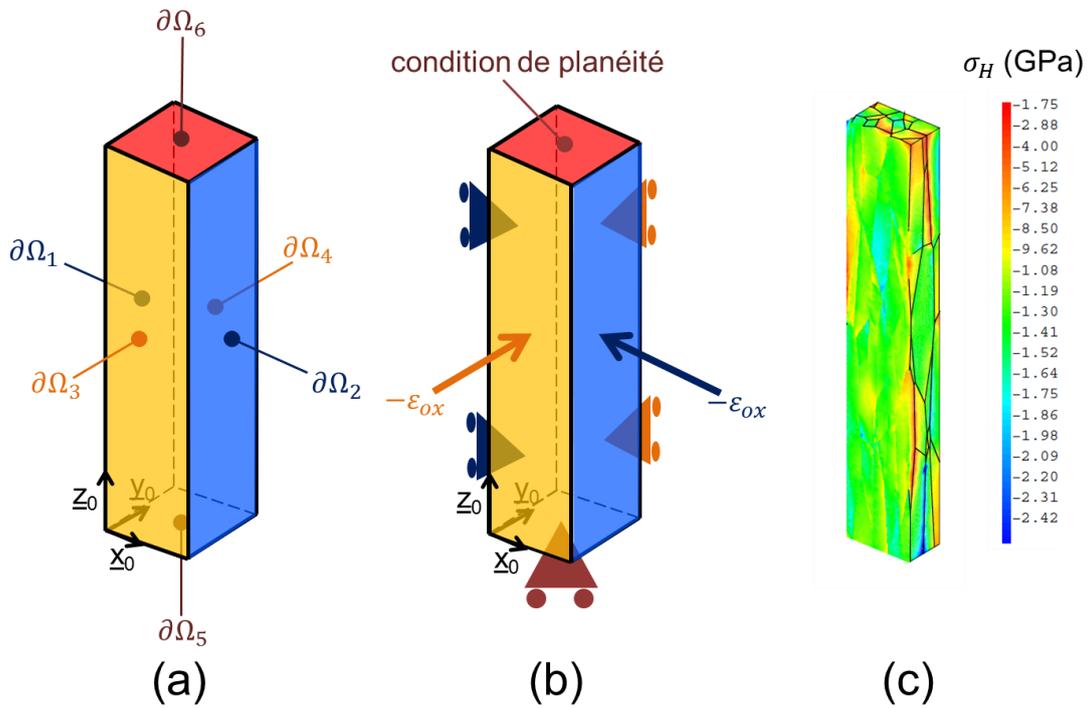


FIGURE 3.41 – (a) Définition des différents contours  $\partial\Omega_i$  du polycristal, (b) conditions aux limites appliquées pour simuler l'expansion volumique de l'oxyde et (c) exemple de champ de contrainte hydrostatique  $\sigma_H$  obtenu, tracé sur la coupe d'un polycristal de type 11.

$$\left\{ \begin{array}{l} u_x = 0 \text{ sur } \partial\Omega_1 \\ u_x = -\varepsilon_{ox}x \text{ sur } \partial\Omega_2 \\ u_y = 0 \text{ sur } \partial\Omega_3 \\ u_y = -\varepsilon_{ox}y \text{ sur } \partial\Omega_4 \\ u_z = 0 \text{ sur } \partial\Omega_5 \\ u_z = u_0 \text{ sur } \partial\Omega_6 \end{array} \right. \quad (3.29)$$

avec :

- $\partial\Omega_i$  les contours définis sur la Figure 3.41.a.
- $\varepsilon_{ox} = 0,005$  la déformation transverse du tenseur de Parise donnée par l'Equation 1.16 (p. 35),
- $u_0$  une valeur de déplacement permettant à la face  $\partial\Omega_6$  de rester plane (condition de mouvement d'ensemble pour les points de  $\partial\Omega_6$ ).

Le tenseur de Parise est utilisé autant pour simuler l'état de contrainte de la couche d'oxyde formée sur Zircaloy-4 que sur hydrure de zirconium. En effet, d'après Bisor (2010), le rapport de Pilling et Bedworth du système  $ZrO_2 / ZrH_2$  vaut 1,45, ce qui est proche de celui du système  $ZrO_2/Zr$ .

La Figure 3.41.c montre un exemple de champ de contrainte hydrostatique  $\sigma_H$  obtenu avec les conditions aux limites de l'Equation 3.29. Les différences d'orientations cristallines génèrent bien un champ de contrainte hétérogène. Les Figures 3.42a et b présentent les densités de distribution de  $\sigma_H$  obtenues pour chaque calcul. Toutes les densités de distribution ont l'allure de distributions gaussiennes. Leurs moyennes et écarts-types sont donnés dans le Tableau 3.11. Les densités de distribution moyennées de  $\sigma_H$  pour chaque lame sont présentées sur la Figure 3.42.c. Comme attendu, la différence entre les deux densités de distribution moyennes n'est pas importante : la contrainte hydrostatique vaut en moyenne -1,137 GPa contre -1,154 GPa pour la lame  $ZrO_2/Zy-4$ .

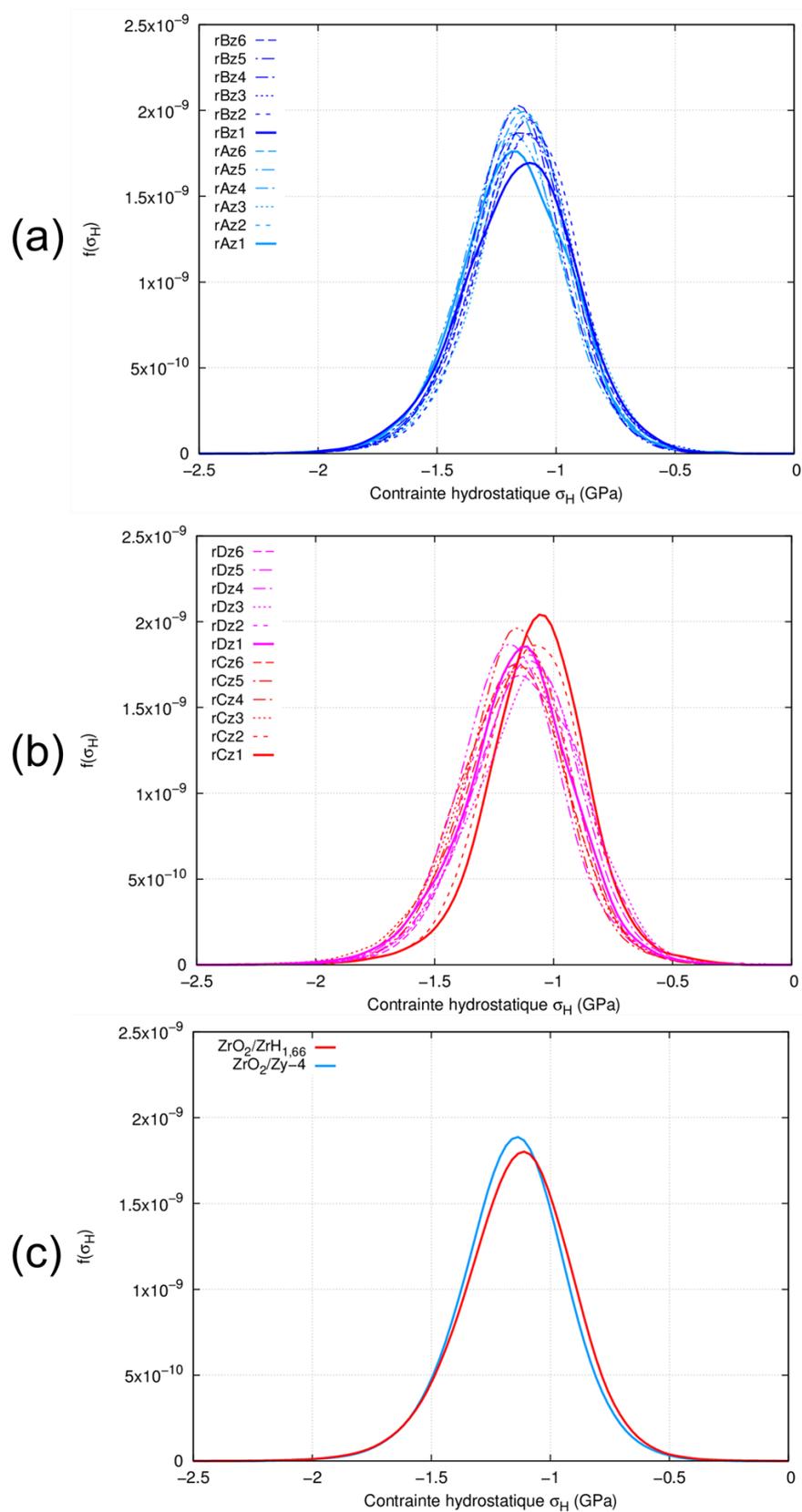


FIGURE 3.42 – Densités de distribution de la contrainte hydrostatique  $\sigma_H$  : (a) obtenues avec les zones de la lame  $ZrO_2/Zy-4$ , (b) obtenues avec les zones de la lame  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$  et (c) moyennées sur la totalité des lames. L'unité de l'axe des ordonnées est en  $GPa^{-1}$ .

Lame	Région	Zone	Moyenne (GPa)	Ecart-type (GPa)
<b>ZrO<sub>2</sub>/Zy-4</b>	A	1	-1,173	0,234
		2	-1,135	0,218
		3	-1,130	0,228
		4	-1,169	0,224
		5	-1,184	0,226
		6	-1,162	0,218
	B	1	-1,155	0,241
		2	-1,127	0,222
		3	-1,138	0,228
		4	-1,162	0,218
		5	-1,170	0,211
		6	-1,145	0,222
	<b>Globale</b>			<b>-1,154</b>
<b>ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub></b>	C	1	-1,072	0,219
		2	-1,083	0,223
		3	-1,182	0,244
		4	-1,159	0,236
		5	-1,169	0,219
		6	-1,178	0,235
	D	1	-1,152	0,238
		2	-1,149	0,227
		3	-1,104	0,247
		4	-1,124	0,232
		5	-1,160	0,227
		6	-1,113	0,238
	<b>Globale</b>			<b>-1,137</b>

 TABLE 3.11 – Moyennes et écarts-types de la contrainte hydrostatique  $\sigma_H$  dans les agrégats.

Les calculs de diffusion sont identiques aux calculs d'homogénéisation présentés en Section 3.3. On réalise les calculs en condition de gradient imposé pour les 6 zones de chaque cartographie. On obtient donc 12 coefficients  $D_{app}$  pour chaque lame (2 régions  $\times$  6 zones) que l'on peut moyenner pour déterminer un coefficient de diffusion apparent global.

La Figure 3.43 présente les 127 grains choisis, ainsi que le coefficient  $D_{app}^G$  calculé pour chaque zone des lames  $ZrO_2/Zy-4$  et  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$ . En moyennant les coefficients  $\tilde{D}_{app}^G$ , on obtient un coefficient de diffusion apparent  $\tilde{D}_{app} = 3,69.10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour  $ZrO_2/Zy-4$  et  $\tilde{D}_{app} = 3,75.10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$  (voir Tableau 3.12).

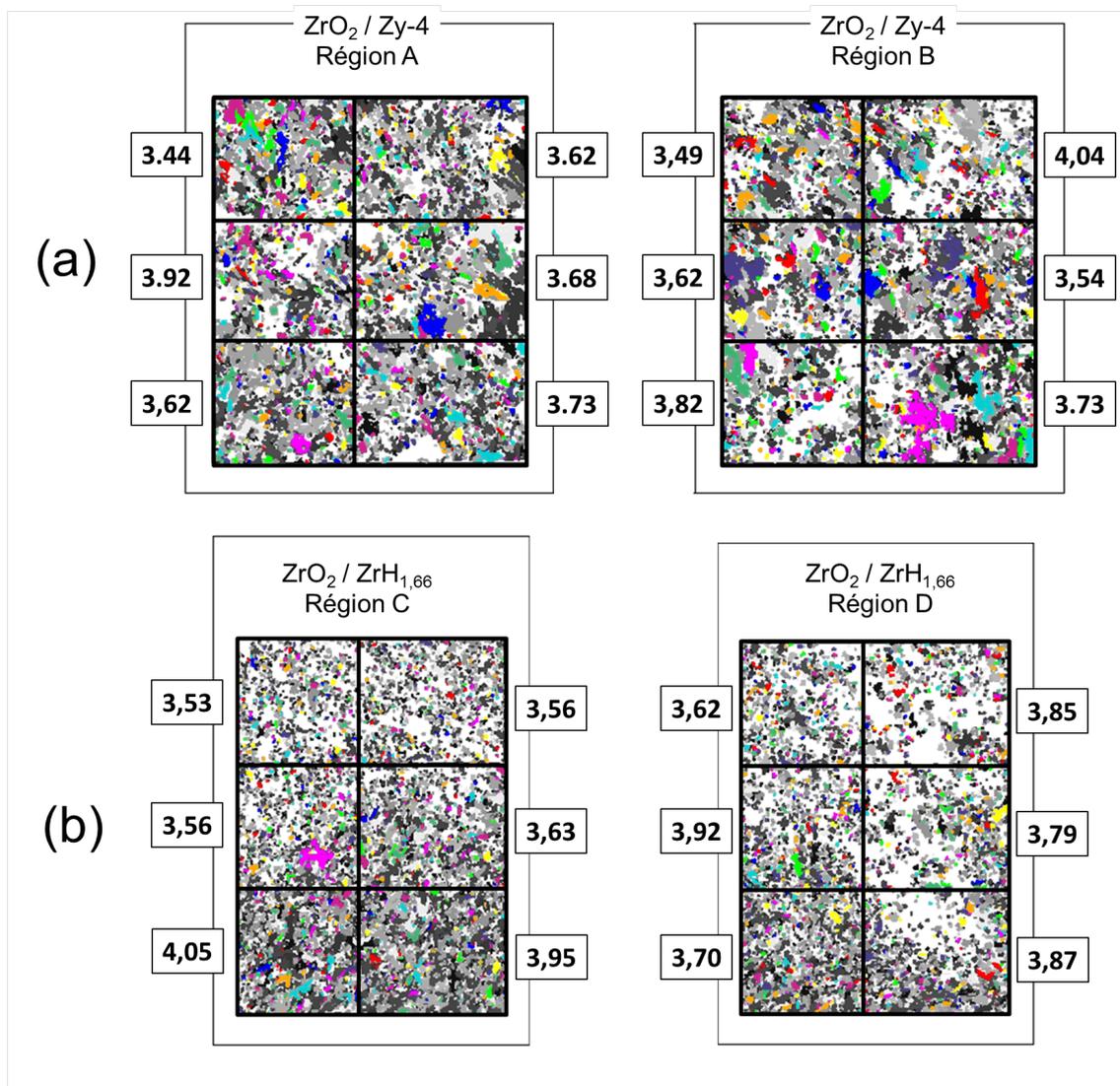


FIGURE 3.43 – Résultats des calculs de coefficients de diffusion apparents avec prise en compte des micro-contraintes pour les lames (a)  $ZrO_2/Zy-4$  et (b)  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$ . Les 127 grains choisis aléatoirement dans chaque zone sont affichés en couleur. Les valeurs indiquées correspondent au coefficient  $D_{app}^G$  de chaque zone ( $\times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

Lame	Modélisation de la microstructure					$\tilde{D}_{app}^G$ ( $10^{-15}$ cm <sup>2</sup> /s)
	Polycristal	$\tilde{g}$ (nm)	$\tilde{e}$ (Å)	$\psi$	$\tilde{f}$ (%)	
ZrO <sub>2</sub> /Zy-4	11	24,9	1	5	1,43	<b>3,69</b>
ZrO <sub>2</sub> /ZrH <sub>1,66</sub>						<b>3,75</b>

TABLE 3.12 – Influence des micro-contraintes sur le coefficient de diffusion.

Les calculs de diffusion dans des polycristaux avec prise en compte de la microtexture des couches ZrO<sub>2</sub>/Zy-4 et ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub> via les micro-contraintes donnent donc des résultats similaires. Cette conclusion est logique car les calculs d'homogénéisations de comportement mécanique donnent des tenseurs de modules d'élasticité également très proches, de même que les distributions de micro-contraintes. Notons que le coefficient de diffusion apparent dans ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub> est plus élevé que celui dans ZrO<sub>2</sub>/Zy-4 mais la différence n'explique pas la croissance plus rapide de l'oxyde sur substrat hydruré. Notons également que les calculs ont été réalisés avec le même comportement monocristallin pour les deux couches, mais un monocristal d'oxyde formé sur hydrure de zirconium pourrait avoir un comportement mécanique différent de celui de l'Equation 3.25. Malheureusement, il n'existe pas, à notre connaissance, d'information à ce sujet dans la littérature. De plus, les mêmes conditions aux limites ont été appliquées pour simuler l'expansion volumique de l'oxyde. Il est vrai que les rapports de Pilling et Bedworth des deux systèmes sont proches (1,55 pour ZrO<sub>2</sub>/Zr et 1,45 pour ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>2</sub>). Cependant, les observations de [Bisor \(2010\)](#) ont révélé que l'oxydation d'hydrure de zirconium semble favoriser la formation du sous-oxyde Zr<sub>3</sub>O à l'interface interne. Cette phase intermédiaire a un RPB avec l'hydrure de 0,96, ce qui laisse penser que la couche ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub> a un état de compression plus faible par rapport à la couche ZrO<sub>2</sub>/Zy-4, et donc un coefficient de diffusion plus élevé.

### 3.4.2 Effets des désorientations

[Bisor \(2010\)](#) a supposé que les grains d'oxyde développés à partir de ZrH<sub>1,66</sub> présentaient des espaces intergranulaires plus grands que ceux des grains développés sur Zircaloy-4, du fait d'une désorientation cristalline plus importante. Cette hypothèse expliquerait la part plus élevée d'oxygène diffusant à travers les joints de grains de ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub>.

Nos résultats expérimentaux ont montré des différences dans les répartitions des désorientations cristallines mesurées sur les lames minces prélevées sur ZrO<sub>2</sub>/Zy-4 et ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub> (voir

Figure 3.19, p. 132). Plus précisément, les désorientations comprises entre 45 et 70° (« joints jaunes » sur la Figure 3.18, p. 132) ainsi qu'entre 120 et 145° (« joints azurs ») sont plus fréquentes pour l'échantillon hydruré.

En supposant qu'un joint de grain « jaune » ou « azur » présente un espace plus grand pour la diffusion, nous avons construit avec Cast3M des polycristaux dont les joints de grains ont une épaisseur fonction de la désorientation. Nous avons ensuite simulé la diffusion de l'oxygène dans des échantillons numériques de  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  construits à partir des répartitions de désorientations expérimentales.

### 3.4.2.1 Construction de polycristaux avec prise en compte des désorientations

A notre connaissance, il n'existe pas de données sur une épaisseur équivalente de joint de grains séparant deux grains adjacents de zircone monoclinique en fonction de leur désorientation. Cependant, il existe des expériences de diffusion d'isotopes dans des bicristaux dont la désorientation est connue. C'est le cas de l'étude de [Upthegrove et Sinnott \(1958\)](#) sur la diffusion du  $^{63}\text{Ni}$  dans des bicristaux de nickel à une température de 1100 °C. La Figure 3.44, tirée de leurs travaux, montre la profondeur de pénétration du  $^{63}\text{Ni}$  au bout de 7,8 h de diffusion, dans le volume et dans le joint de grains, en fonction de la désorientation  $\theta$  du bicristal. On remarque que la profondeur de pénétration du nickel est environ deux fois plus importante dans les joints de grains désorientés de 30 à 60° que dans le volume ou dans les joints de grains désorientés de moins de 20° ou de plus de 70°.

Nous nous sommes inspirés des résultats de [Upthegrove et Sinnott \(1958\)](#) pour construire des échantillons numériques dont l'épaisseur  $\delta$  des joints de grains varie avec la désorientation  $\theta$ . La fonction  $\delta(\theta)$  que nous avons choisie est représentée sur la Figure 3.45 et correspond à l'Equation 3.30 :

$$\delta(\theta) = \left( \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \cos(4\theta) \right) \delta_0 \quad (3.30)$$

avec  $\delta_0$  l'épaisseur des joints de grains désorientés de  $\theta = 0^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $180^\circ$ . Avec cette fonction, l'épaisseur des joints jaunes et azurs est plus grande que celle des autres joints, avec un maximum pour  $\theta = 45^\circ$  et  $135^\circ$ .

Nous avons développé un programme de construction de polycristal à épaisseur de joints de

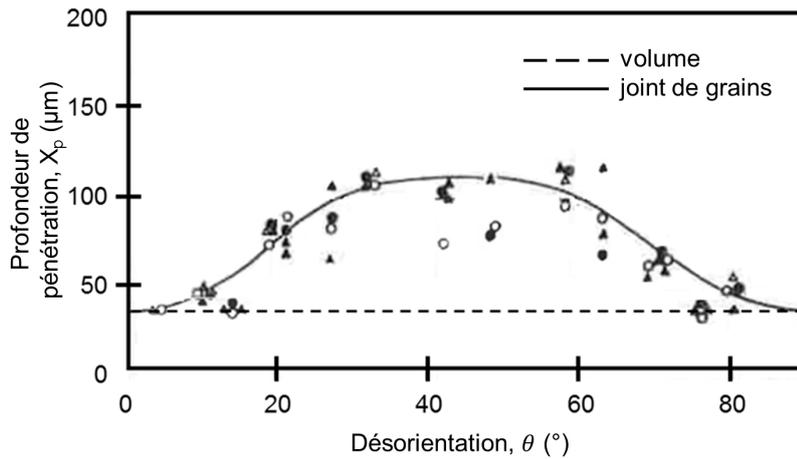


FIGURE 3.44 – Diffusion du  $^{63}\text{Ni}$  dans des bicristaux de nickel dont la désorientation entre les deux grains est connue. La profondeur de pénétration dans le volume et dans le joint de grains au bout de 7,8 h de diffusion à  $1100\text{ °C}$  est donnée en fonction de la désorientation  $\theta$ .

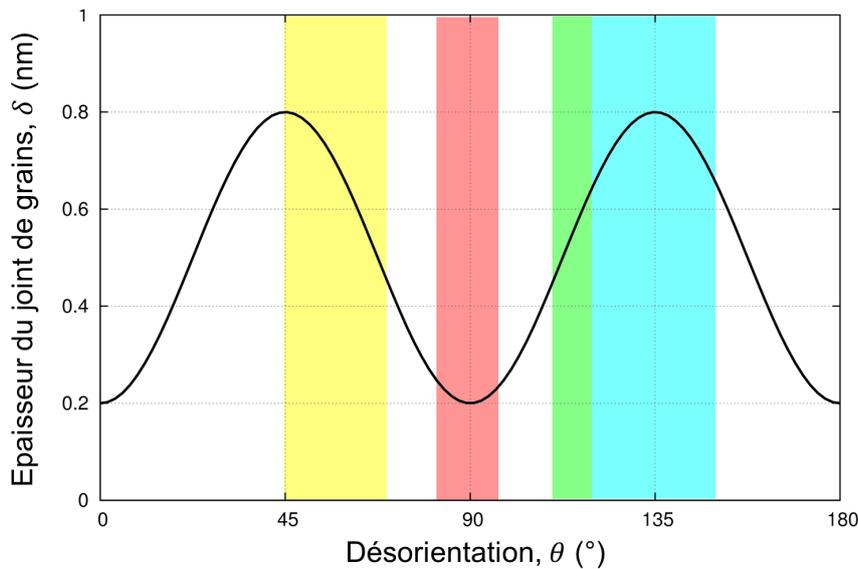


FIGURE 3.45 – Tracé de la courbe de variation de l'épaisseur  $\delta$  du joint de grains avec la désorientation  $\theta$  (Equation 3.30 avec  $\delta_0 = 0,2\text{ nm}$ ). Les bandes de couleur correspondent aux joints de grains de la Figure 3.18, p. 132.

grains variable dans Cast3M. La Figure 3.46 illustre la procédure de construction :

- a) La partition de Voronoï d'un domaine  $\Omega$  bidimensionnel est d'abord réalisée.
- b) Une désorientation  $\theta$  est ensuite attribuée à chaque arête des cellules de Voronoï, à partir des répartitions statistiques expérimentales.

- c) Les joints de grains sont construits en tenant compte de la relation  $\delta(\theta)$  de l'Equation 3.30.
- d) Le domaine  $\Omega$  est finalement extrudé dans la direction  $z_0$  pour obtenir des grains colonnaires.

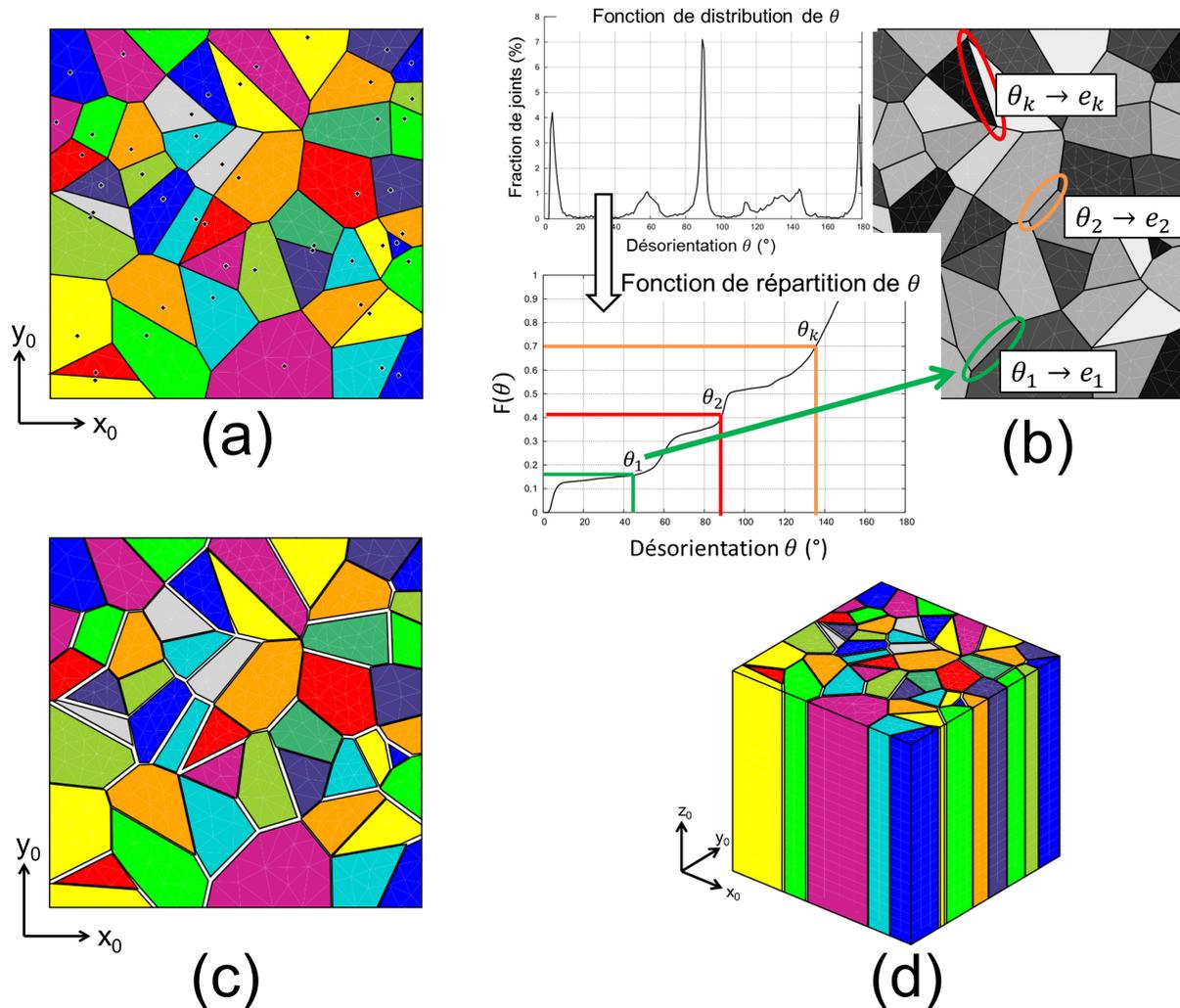


FIGURE 3.46 – Procédure de construction d’un polycristal à épaisseur de joints de grains variable : (a) partition de Voronoï d’un domaine  $\Omega$  bidimensionnel, (b) attribution d’une désorientation  $\theta$  à chaque arête à partir d’une fonction de répartition de  $\theta$  expérimentale, (c) construction des joints de grains en tenant compte de la relation  $\delta(\theta)$  et (d) extrusion du domaine  $\Omega$  pour modéliser des grains colonnaires.

Pour attribuer les désorientations aux arêtes des cellules de Voronoï, on utilise une méthode de Monte Carlo. On choisit aléatoirement selon une loi uniforme une valeur comprise entre 0 et 1 pour chaque arête : la valeur choisie correspond à une désorientation  $\theta$  via la fonction de répartition  $F(\theta)$  issue de l’intégration de l’histogramme de  $\theta$  obtenue expérimentalement. Les fonctions de répartition  $F(\theta)$  correspondant aux échantillons  $ZrO_2/Zy-4$  et  $ZrO_2/ZrH_{1,66}$  sont

représentées sur la Figure 3.47. En procédant ainsi, on n'assure pas la cohérence entre les différentes désorientations des joints et l'orientation cristalline des grains voisins. Cependant, l'anisotropie de diffusion n'étant pas prise en compte, cet inconvénient ne jouera pas de rôle sur les résultats.

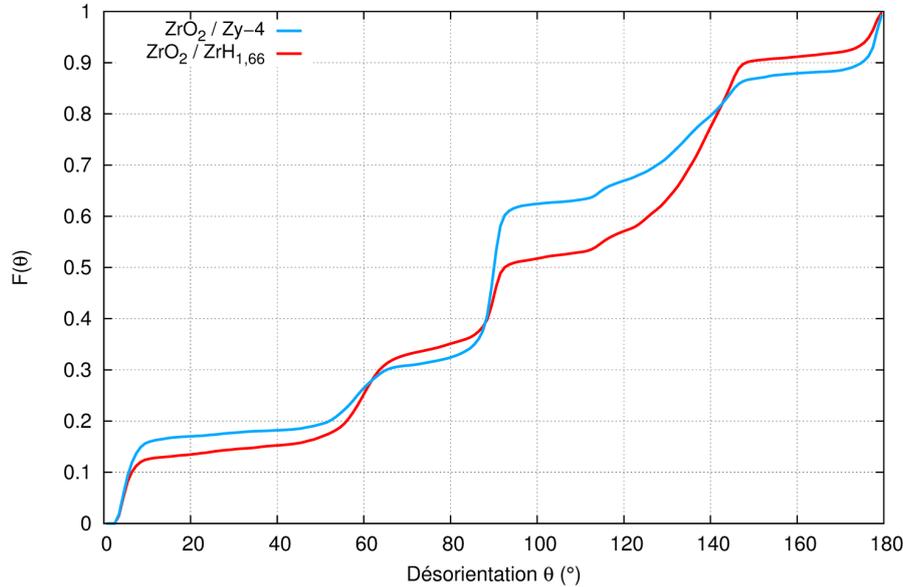


FIGURE 3.47 – Fonctions  $F(\theta)$  de répartition des désorientations obtenues pour les couches  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ .

### 3.4.2.2 Simulation de la diffusion dans des échantillons numériques de $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$ et $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$

Pour étudier l'influence des désorientations, deux polycristaux ont été construits avec la méthode précédente. Le polycristal 12 a été construit avec la fonction de répartition  $F(\theta)$  obtenue sur  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$ ; le polycristal 13 avec celle obtenue sur  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ . La Figure 3.48 montre les polycristaux 12 et 13 en vue du dessus. La Figure 3.49 présente, pour chaque échantillon numérique, les répartitions du diamètre équivalent et de l'épaisseur des joints de grains. Pour ces deux échantillons numériques, le diamètre des grains vaut en moyenne 35,6 nm et correspond à la valeur mesurée sur la lame  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$ . Les répartitions de l'épaisseur de joint de grains comportent deux maximums : un à 0,2 nm (joints fins) et un autre à 0,8 nm (joints épais). On observe que le polycristal 13, construit avec la fonction  $F(\theta)$  de  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ , a 4 % de joints épais en plus par rapport au polycristal 12.

Afin de coupler l'influence des désorientations avec celle de la microstructure, un troisième polycristal, le numéro 14, a été construit avec la fonction  $F(\theta)$  de  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  et un diamètre

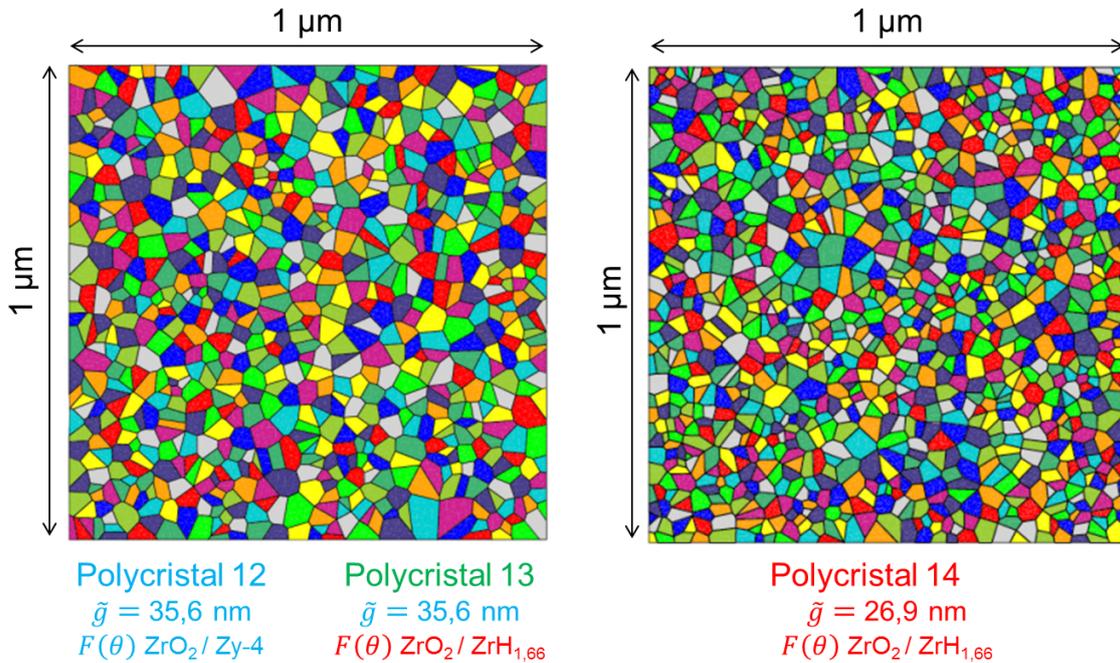


FIGURE 3.48 – Vue du dessus des polycristaux 12, 13 et 14, utilisés pour l'étude de l'influence des désorientations.

de grain moyen de 26,9 nm, correspondant à la valeur mesurée sur la lame  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ . Le polycristal 14 est représenté sur la Figure 3.48 en vue du dessus. Ses répartitions de  $g$  et de  $\delta$  sont données sur la Figure 3.49. On peut vérifier que la répartition de  $\delta$  est la même pour le polycristal 13 et 14.

Des calculs de diffusion en condition de gradient de concentration imposée, tels que ceux présentés dans la Section 3.3 p. 138, ont été réalisés afin de déterminer des coefficients de diffusion apparents dans les polycristaux 12 à 14. La diffusion est simulée avec un coefficient de diffusion  $D_{vol} = 1.10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  et un coefficient de diffusion dans les joints de grains de  $D_{jdg} = 1.10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Le Tableau 3.13 résume les caractéristiques des 3 polycristaux utilisés pour l'étude de l'influence des désorientations cristallines et présente les résultats des calculs d'homogénéisation. Le coefficient de diffusion apparent dans le polycristal 12 vaut  $\tilde{D}_{app}^{12} = 2,45.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Dans le polycristal 13, il vaut  $\tilde{D}_{app}^{13} = 2,97.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Les désorientations entre grains de la couche  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  conduisent donc à augmenter le coefficient de diffusion apparent de 21 % avec la fonction  $\delta(\theta)$  choisie. Dans le polycristal 14, le coefficient de diffusion apparent moyen vaut  $\tilde{D}_{app}^{14} = 3,42.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ , ce qui représente une augmentation de 40 % par rapport au polycristal 12 et de 15 % par rapport au polycristal 13.

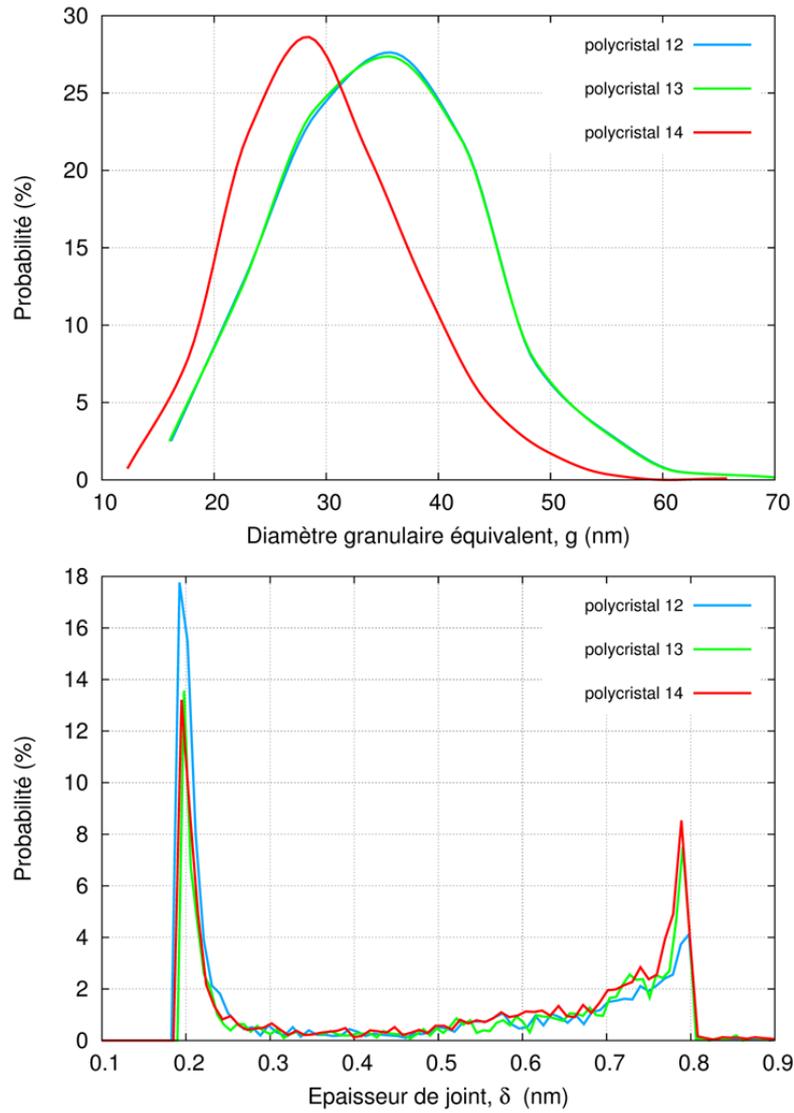


FIGURE 3.49 – Répartitions du diamètre équivalent  $g$  et de l'épaisseur  $\delta$  des joints de grains pour les polycristaux 12, 13 et 14.

Microstructure					Coefficient de diffusion apparent ( $10^{-14}$ cm <sup>2</sup> /s)		
Polycristal	$\tilde{g}$ (nm)	Joints fins (%)	Joints épais (%)	$\tilde{f}$ (%)	$D_{app}^{arith}$	$D_{app}^{harmo}$	$D_{app}^G$
12	35,6	17,8	4,1	2,3	2,39	0,102	<b>2,45</b>
13	35,6	13,6	7,5	2,9	3,00	0,103	<b>2,97</b>
14	26,9	13,2	8,5	3,3	3,40	0,103	<b>3,42</b>

TABLE 3.13 – Effet des désorientations.

Dans le Chapitre 1, Section 1.4.3, nous avons présenté les profils de diffusion de  $^{18}\text{O}$  dans des couches de  $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$  et de  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  obtenus par Bisor (2010) après exposition isotopique de 24 heures (voir Figure 3.2). Des calculs de diffusion en régime transitoire ont donc été réalisés avec les polycristaux 12, 13 et 14 pour pouvoir comparer les résultats numériques et expérimentaux. La diffusion de l'isotope  $^{18}\text{O}$  est simulée avec les mêmes coefficients de diffusion que précédemment. Les conditions initiales et aux limites de ces calculs sont les suivantes :

— **Conditions initiales**

Le champ de concentration  $\underline{C}$  en  $^{18}\text{O}$  est nul au temps  $t = 0$  :

$$C = 0 \quad \text{dans } \Omega \text{ à } t = 0 \quad (3.31)$$

— **Conditions aux limites**

La Figure 3.50 montre la surface  $S$  du polycristal  $\Omega$ . A  $t > 0$ , la concentration en  $^{18}\text{O}$  à la surface  $S$  est imposée à une concentration  $C_s$ .

$$\frac{C}{C_s} = 1 \quad \text{sur } S \text{ à } t > 0 \quad (3.32)$$

La diffusion de  $^{18}\text{O}$  est simulée pendant 24 h avec des pas de temps de 2,4 h. La Figure 3.51 montre le champ  $\frac{C}{C_s}$  dans chacun des polycristaux au bout de 6 h de diffusion. Comme attendu, la profondeur de pénétration de l'oxygène dans le polycristal 13, construit avec la fonction  $F(\theta)$  de  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ , est plus importante que celle dans le polycristal 12. L'oxygène pénètre encore plus profondément dans le polycristal 14 qui a une fraction volumique de joints de grains plus grande.

Pour tracer des profils de diffusion comparables aux profils SIMS expérimentaux, on divise les polycristaux en 30 tranches perpendiculaires à l'axe des colonnes sur lesquels on intègre la concentration en oxygène. La Figure 3.52 présente les profils de concentration de  $^{18}\text{O}$  au bout de 6 h de diffusion dans les polycristaux 12 à 14. On observe qu'avec les coefficients choisis, l'oxygène atteint déjà la partie basse des polycristaux (entre 0,6 et 1  $\mu\text{m}$  de profondeur) au bout de 6 heures de diffusion alors que les profils SIMS, mesurés après 24 h de diffusion, ne montrent quasiment pas d'oxygène à cette profondeur. Les coefficients de diffusion  $D_{vol}$  et  $D_{jdg}$  sont

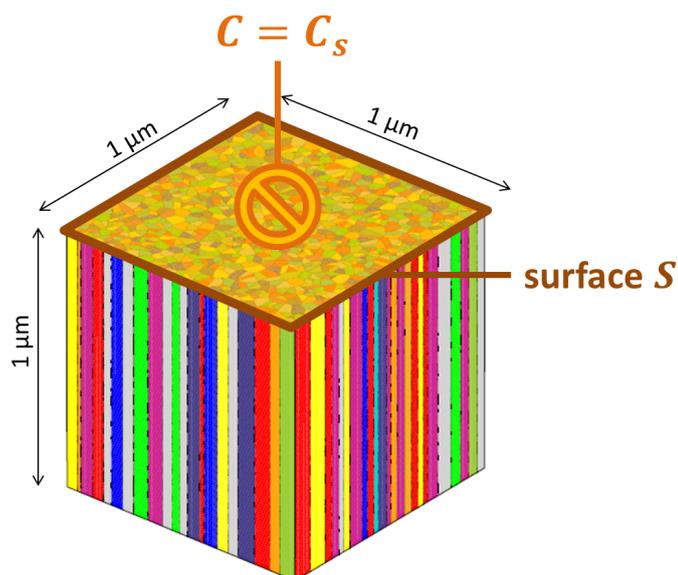


FIGURE 3.50 – Conditions aux limites des calculs de diffusion en régime transitoire.

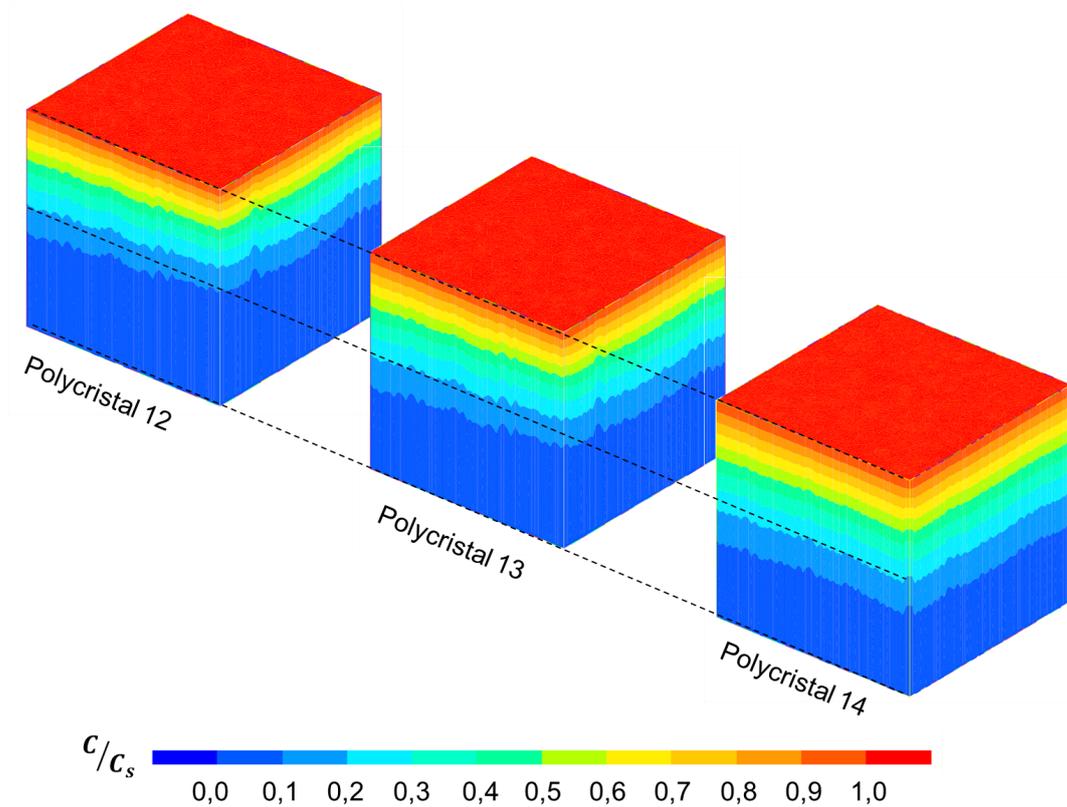


FIGURE 3.51 – Champ de concentration en  $^{18}\text{O}$  au bout de 6 h de diffusion dans les polycristaux 12, 13 et 14.

donc surestimés. De plus, la diffusion en volume est trop importante par rapport aux profils expérimentaux. En effet, la diffusion en volume n'est pas visible sur les profils SIMS, même sur la première dizaine de nanomètre. La concentration en  $^{18}\text{O}$  n'atteint d'ailleurs que 20 % proche de la surface. L'écart entre  $D_{jdg}$  et  $D_{vol}$  mériterait donc d'être augmenté. Néanmoins, on note que c'est le polycristal qui a les propriétés microstructurales de  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$  qui présente la plus grande profondeur de pénétration, conformément aux résultats expérimentaux.

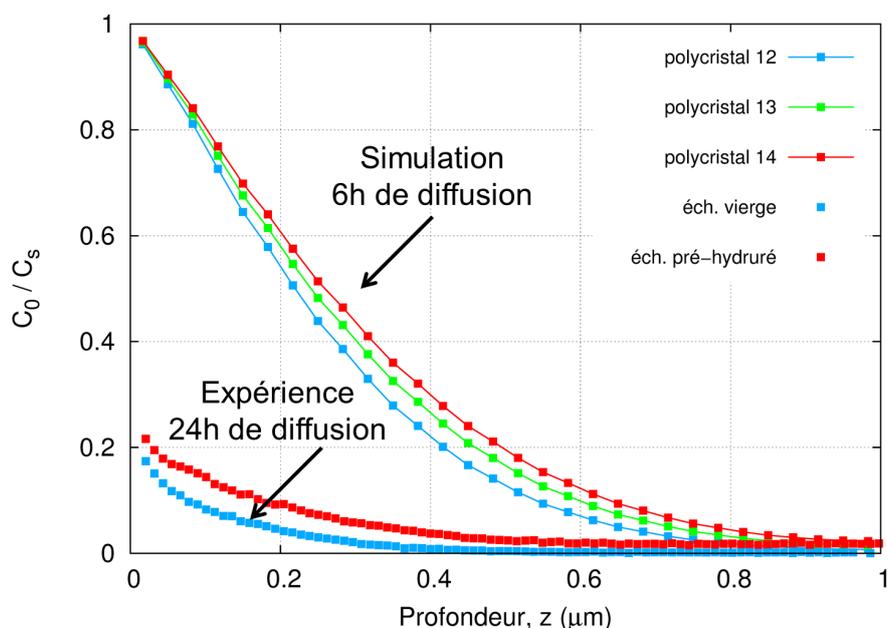


FIGURE 3.52 – Profils de concentration en  $^{18}\text{O}$  calculés au bout de 6 heures de diffusion dans les polycristaux 12, 13 et 14. Les profils de la Figure 3.2, p. 115 sont reportés pour comparaison.

### 3.4.3 Synthèse de l'étude

A l'aide des résultats expérimentaux présentés en Section 3.1.5, nous avons simulé la diffusion de l'oxygène à travers des polycristaux numériques modélisant les couches  $\text{ZrO}_2/\text{ZrH}_{1,66}$ . La microtexture a été prise en compte de deux manières différentes.

La première méthode a consisté à prendre en compte l'effet des micro-contraintes sur le coefficient de diffusion apparent des échantillons numériques possédant les densités de distribution d'orientations cristallines mesurées expérimentalement à l'aide du système ASTAR. Chaque grain a donc un comportement mécanique propre à son orientation dans le polycristal. En appliquant aux polycristaux un chargement mécanique simulant l'expansion volumique de l'oxyde, on obtient un champ de contrainte hétérogène. L'influence des contraintes est prise en compte avec la loi de Dollins dans les grains et les joints de grains. Les coefficients de diffusion apparents

ainsi calculés sont finalement très proches pour les deux matériaux ( $\tilde{D}_{app} = 3,69.10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s pour ZrO<sub>2</sub>/Zy-4 et  $\tilde{D}_{app} = 3,75.10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s pour ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub>). Ce résultat est dû à la similarité des microtextures des deux zircons. On peut se poser des questions sur l'opportunité d'adopter un comportement mécanique monocristallin identique pour les deux matériaux. De plus, l'hypothèse d'un tenseur de transformation identique pour les deux oxydes est certainement discutable. Enfin, nous avons considéré que l'oxyde formé sur échantillon hydruré ou celui formé sur échantillon vierge présentent la même expansion volumique. Or, la présence de sous-oxyde entre la zircone et l'hydrure devrait aboutir à un état mécanique légèrement différent entre les deux oxydes.

La deuxième méthode a consisté à simuler la diffusion de l'oxygène dans des polycristaux dont l'épaisseur  $\delta$  des joints de grains varie en fonction des désorientations cristallines. L'anisotropie de diffusion n'est pas prise en compte. Les polycristaux ont été construits à partir des répartitions des désorientations obtenues avec le logiciel HKL pour les couches ZrO<sub>2</sub>/Zy-4 et ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub>. La variation de l'épaisseur des joints de grains en fonction de la désorientation a été choisie en s'inspirant de données de la littérature. La taille moyenne des grains mesurée dans les couches ZrO<sub>2</sub>/Zy-4 et ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub> a également été prise en compte dans la construction des polycristaux. Dans ces conditions, le coefficient de diffusion apparent de l'échantillon numérique de ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub> est 40 % supérieur à celui de l'échantillon numérique de ZrO<sub>2</sub>/Zy-4. Cette différence est autant due à la microstructure plus fine de l'échantillon hydruré qu'à l'influence des désorientations ZrO<sub>2</sub>/ZrH<sub>1,66</sub>. Nous avons donc pu dissocier les effets de la microstructure et de la microtexture. Il s'avère que l'hypothèse de [Bisor \(2010\)](#) n'explique qu'en partie la cinétique d'oxydation 1,8 fois plus rapide de ZrH<sub>1,66</sub> par rapport au Zy-4 (jusqu'à une épaisseur de 1,2  $\mu$ m d'oxyde). Cette différence entre les vitesses d'oxydation s'explique également par une différence de taille de grains entre les deux oxydes et sans doute par d'autres facteurs qui n'ont pas été pris en compte dans cette étude. Cependant, nous avons simulé la diffusion de l'oxygène avec des coefficients de diffusion trop élevé, notamment pour la diffusion en volume. De plus, il faudrait augmenter l'écart entre les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains pour pouvoir comparer nos calculs avec les profils de diffusion expérimentaux. La convergence de l'algorithme de résolution des équations de la diffusion n'est alors plus assurée.

# Conclusion générale

Les alliages de zirconium sont utilisés comme matériau de gainage du combustible nucléaire dans les réacteurs à eau pressurisée. Les crayons combustibles, formés des pastilles d'oxyde d'uranium et du gainage en alliages de zirconium, sont plongés dans l'eau du circuit primaire. La corrosion des gaines par l'eau se traduit par la formation d'une couche de zircone à l'interface externe et par la précipitation de phases fragiles d'hydrures de zirconium sous l'interface oxyde/métal. L'oxydation et l'hydruration altèrent les propriétés mécaniques du gainage. Le gainage constituant la première barrière de confinement des produits de fission, il est nécessaire de comprendre et de limiter ces phénomènes de dégradation.

La corrosion des alliages de zirconium est déjà bien documentée par une littérature riche de 60 ans d'études. On sait notamment que l'oxydation du zirconium est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde jusqu'au métal sous-jacent. De plus, la majeure partie de l'oxygène diffuse par les joints de grains de cette couche et qu'une faible part diffuse dans le volume des grains via un mécanisme de diffusion lacunaire. D'autres expériences ont également montré l'existence d'un couplage entre l'oxydation et l'hydruration, cette dernière ayant un effet accélérateur sur la première.

Les modélisations cinétiques de croissance d'une couche d'oxyde sur Zircaloy-4 prévoit, en phase pré-transitoire, une évolution parabolique de l'épaisseur. En pratique, les expériences d'oxydation d'alliages de zirconium révèlent, dans des conditions représentatives de celles des REP, des cinétiques d'oxydation sous-paraboliques, voire cubiques. Cet écart entre le modèle classique de Wagner et la loi cinétique expérimentale peut être dû à l'influence des contraintes sur la diffusion et c'est ce que nous avons étudié.

Le premier objectif de ce travail était de simuler la diffusion-corrosion du Zircaloy-4 en tenant compte de l'influence des contraintes de croissance. Pour cela, le code de calcul par

éléments finis Cast3M a été utilisé pour coupler la résolution des équations de la diffusion à celles de la mécanique. L'oxydation a été modélisée par la diffusion de l'oxygène dans deux milieux (zircone/Zircaloy-4) séparés par une interface mobile. La méthode des éléments finis classiques ne disposant pas de fonctions d'interpolations capables de décrire les discontinuités de concentration et de propriétés à l'interface oxyde/métal, deux solutions de traitement de cette interface ont été envisagées.

La première solution a été de remplacer l'interface par une zone de mélange où les grandeurs varient continûment dans l'espace. Ce modèle est appelé « modèle d'interface diffuse ». Ce modèle ne permet pas de contrôler la taille de la zone de mélange qui croît au cours de l'oxydation pour atteindre des valeurs non réalistes. De plus, il est nécessaire d'identifier une concentration limite d'oxygène pour définir l'interface oxyde/métal en comparant la cinétique de croissance théorique à la simulation. Une seconde approche a donc été mise en œuvre afin de limiter l'épaisseur de la zone de mélange à la plus petite taille possible pour la méthode des éléments finis, c'est-à-dire à un élément. Le principe de ce « modèle d'interface franche » est d'imposer les concentrations d'oxygène de l'interface oxyde/métal aux noeuds de l'élément de la zone de mélange. Cet élément est considéré comme oxydé lorsque les flux nodaux de réaction, relatifs aux concentrations imposées, permettent d'atteindre la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation totale de l'élément. L'élément suivant devient alors la zone de mélange. De cette manière, on modélise le mouvement de l'interface oxyde/métal en déplaçant le saut de concentration d'un élément au suivant. Ce modèle a été utilisé pour analyser l'influence des contraintes sur la cinétique d'oxydation.

L'effet des contraintes a été séparé en deux contributions. La première, appelée « effet Dollins », traduit la dépendance du coefficient de diffusion avec la contrainte hydrostatique. La deuxième contribution, appelée « effet Stephenson », exprime l'effet du gradient de contrainte hydrostatique sur le flux d'oxygène. Pour des niveaux de contraintes classiquement mesurés dans les couches de zircone, l'effet Dollins a une forte influence sur la cinétique d'oxydation. En effet, pour une contrainte hydrostatique homogène de -0,95 GPa dans l'oxyde, le coefficient de diffusion est diminué de 72%. La cinétique demeure cependant parabolique si la distribution de contrainte est homogène.

L'effet Stephenson induit un flux qui s'oppose au flux de Fick dans le cas d'un gradient de contrainte négatif, ce qui réduit la vitesse d'oxydation. L'effet Stephenson a été analysé en imposant des gradients de contrainte issues de données de la littérature simplifiées. De ce fait,

deux gradients de contrainte uniformes de  $-0,30$  et  $-0,60$  GPa/ $\mu\text{m}$  ont été étudiés. Cet effet conduit à une cinétique sous-parabolique, voire cubique pour le gradient le plus fort, proche de la cinétique expérimentale. L'effet des contraintes, et notamment leurs distributions dans la couche d'oxyde, pourrait donc expliquer l'écart à la loi parabolique observé sur la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium. En résumé, la cinétique expérimentale peut être simulée avec les effets des contraintes en utilisant directement les données de la littérature. Cependant, ce résultat a été obtenu avec un écart à la stœchiométrie de la zircone que l'on n'observe pas. Diminuer la valeur de ce paramètre conduirait à augmenter celle du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Or, la valeur utilisée pour ce paramètre a déjà été choisie parmi les coefficients de diffusion les plus élevées de la littérature. C'est un point qui reste donc à investiguer.

Cette étude a montré que le couplage entre la diffusion et la mécanique dans la couche est important. D'autres couplages sont peut-être à considérer pour justifier les valeurs de sous-stœchiométrie attendues de la couche à l'interface oxyde/métal, tels qu'un couplage électrochimique, la prise en compte de l'effet Soret (thermo-diffusion) ou bien la prise en compte de la mécanique du substrat.

Le deuxième objectif de ce travail était d'étudier l'effet des micro-contraintes sur la diffusion de l'oxygène à travers une couche polycristalline de zircone. Un modèle de polycristal a donc été créé afin de simuler la diffusion de l'oxygène dans ce milieu polycristallin. Les grains sont modélisés par un agrégat de polyèdres de Voronoï, construit et maillé à l'aide d'une procédure de Cast3M modifiée pour obtenir des grains colonnaires. Pour construire les joints de grains, nous avons développé une nouvelle procédure de construction. Le principe de cette procédure est de construire une cellule fille à l'intérieur de chaque cellule mère de l'agrégat. Une cellule mère est une cellule de la partition de Voronoï initiale et une cellule fille est une copie de la cellule mère, construite en déplaçant les faces mères d'une distance qui correspond à la demi-épaisseur de joint de grains souhaitée. Le maillage du volume créé entre les cellules mères et filles correspond alors au maillage des joints de grains. Ce modèle de polycristal permet de simuler la diffusion en volume et aux joints de grains, en les considérant comme un milieu continu.

Ces échantillons numériques ont d'abord été utilisés pour étudier l'effet de la microstructure sur le coefficient de diffusion apparent. Comme attendu, plus le diamètre des grains est faible, plus le coefficient de diffusion apparent est important, plus l'épaisseur des joints de grains est importante, plus le coefficient de diffusion apparent l'est aussi. Un effet morphologique a éga-

lement été observé : plus les grains sont allongés dans le sens de diffusion, plus le coefficient de diffusion apparent est important. En effet, cette morphologie s'approche du modèle de grains en parallèle pour lequel le coefficient de diffusion apparent est égal à la moyenne arithmétique des diffusivités en volume et aux joints de grains, borne supérieure du coefficient de diffusion apparent. L'écart entre la simulation et le résultat analytique pour les polycristaux à grains équiaxes montrent cependant que la moyenne arithmétique classiquement utilisée surestime la diffusivité apparente pour ce type de microstructure.

L'étude de l'influence des micro-contraintes sur la diffusion a été mise en rapport avec les travaux de C. Bisor sur le couplage entre l'oxydation et l'hydruration. Ses travaux ont montré qu'un oxyde se formant sur substrat hydruré croît 1,8 fois plus vite qu'un oxyde se formant sur Zircaloy-4 pauvre en hydrogène. En réalisant des expériences d'expositions isotopiques, C. Bisor a montré que l'oxygène a un coefficient de diffusion apparent plus élevé dans la zircone formée sur un substrat fortement hydruré que dans celle formée sur un substrat de Zircaloy-4 pauvre en hydrogène. De plus, le flux de diffusion aux joints de grains est nettement plus élevé dans l'échantillon hydruré. Pour expliquer cette différence, C. Bisor a émis l'hypothèse que les désorientations cristallines entre grains adjacents de zircone seraient plus marquées pour l'oxyde formé sur hydrure, offrant ainsi un espace intergranulaire plus grand pour la diffusion de l'oxygène dans les joints de grains.

Dans un premier temps, des échantillons numériques ont été construits avec les densités de distribution des orientations cristallines de lames minces d'oxyde formé sur hydrure et sur substrat vierge. Pour cela, des cartographies d'orientations cristallines ont été réalisées sur deux lames minces prélevées sur les échantillons de C. Bisor. L'utilisation du système ASTAR a permis de mettre en évidence des différences entre l'oxyde formé sur hydrure et celui formé sur échantillon vierge. D'une part, l'oxyde formé sur hydrure est constitué de grains plus petits (28 nm de diamètre contre 35 nm), présentant donc une fraction volumique de joints de grains plus importante. D'autre part, les histogrammes de désorientations cristallines montrent que les désorientations cristallines comprises entre 45 à 70° et entre 120 à 145° sont plus fréquentes pour l'échantillon hydruré.

Le tenseur des modules d'élasticité d'un monocristal de zircone monoclinique a été utilisé pour le comportement mécanique des grains des échantillons numériques. En appliquant le tenseur de Parise pour simuler l'état de contraintes dû à l'expansion volumique de l'oxyde,

un champ de contrainte hétérogène a été obtenu dans les échantillons numériques. L'effet des micro-contraintes sur la diffusion en volume et aux joints de grains a été simulé en appliquant la loi de Dollins aux coefficient de diffusion. L'homogénéisation des comportements mécaniques des polycristaux donnent des tenseurs de modules élastiques quasiment identiques, qu'ils soient construits avec les orientations des grains d'oxyde formé sur hydrure ou sur substrat vierge. De plus, ces tenseurs peuvent être assimilés à ceux d'un matériau isotrope transverse. Les échantillons numériques ayant des comportements mécaniques proches, les coefficients de diffusion apparents le sont donc également, ce qui ne permet pas d'expliquer la vitesse d'oxydation quasiment deux fois plus rapide de l'hydrure de zirconium par rapport au Zircaloy-4.

Dans un second temps, les densités de distribution des désorientations cristallines ont été utilisées pour construire des échantillons numériques avec une épaisseur de joints de grains variable. En s'inspirant de la littérature, la courbe d'évolution de l'épaisseur du joint de grains en fonction de la désorientation cristalline a été élaborée pour générer une épaisseur plus grande aux joints désorientés de 45 à 70° et de 120 à 145° que ceux désorientés de 0, 90 ou 180°. De cette manière, nous avons calculé un coefficient de diffusion apparent 1,2 fois plus élevé dans le polycristal construit avec les désorientations de l'oxyde formé sur hydrure. En tenant compte de la taille des grains dans les calculs, le coefficient de diffusion apparent augmente d'un facteur 1,4 pour la microstructure de l'oxyde formé sur hydrure par rapport à celui relatif à la microstructure sur substrat vierge. L'hypothèse de C. Bisor sur les désorientations, ainsi que la taille plus fine des grains d'oxyde formé sur substrat hydruré, contribuent donc à expliquer la cinétique d'oxydation 1,8 fois plus rapide de l'hydrure de zirconium, sous réserve que le choix de la courbe d'évolution de l'épaisseur des joints de grains en fonction de la désorientation cristalline ne soit pas erronée. Cependant, d'autres facteurs sont à considérer, comme, par exemple, des états de contraintes différents entre les deux oxydes ou la présence d'une couche continue de sous-oxyde  $Zr_3O$  à l'interface oxyde/hydrure susceptible de modifier les équilibres chimiques locaux.

## Perspectives

Le modèle d'interface franche capable de simuler la cinétique d'oxydation expérimentale pourrait être employé pour simuler des expériences d'expositions isotopiques, souvent réalisées pour étudier l'oxydation et l'hydruration des alliages de zirconium. Pour ce faire, il faudrait

intégrer à la couche d'oxyde les courts-circuits de diffusion que forment les joints de grains. Le modèle de diffusion devra également être amélioré pour tenir compte du couplage entre la diffusion des différents isotopes de l'oxygène utilisés pour effectuer les expériences d'oxydations alternées. Ces travaux ont déjà été entrepris dans le cadre de ce travail mais des difficultés numériques n'ont pas permis d'obtenir de résultats concluants. En effet, la prise en compte des termes de diffusion couplées est responsable d'un mauvais conditionnement de la matrice de diffusivité, ce qui conduit à des difficultés de convergence.

D'un point de vue pratique, la procédure de génération de polycristaux mériterait d'être plus robuste. En effet, le succès de la construction d'un polycristal dépend du nombre de germes choisis, de leurs positions et de l'épaisseur moyenne des joints de grains visée. La procédure a permis de construire des polycristaux en trois dimensions avec un maximum de 125 grains. Il serait appréciable de pouvoir augmenter cette valeur afin d'obtenir des échantillons numériques plus représentatifs. De plus, le fait que les joints de grains dépassent légèrement à la surface des polycristaux pose des problèmes lors d'application de conditions aux limites. Il serait possible, en modifiant l'algorithme de construction des joints de grains, de ne pas déplacer les faces mères constituant la surface extérieure et, ainsi, d'éviter ces désagréments.

Pour l'étude de l'effet des micro-contraintes sur la diffusion, les orientations cristallines ont été attribuées aléatoirement dans les polycristaux, sans tenir compte des relations de voisinage. Il existe dans la littérature des algorithmes permettant de distribuer les orientations cristallines dans un échantillon numérique en respectant la position relative des grains par rapport à leurs voisins. Les polycristaux construits de cette manière possèdent alors la même densité de distribution d'orientations, ainsi que la même densité de distribution de désorientations. La mise en œuvre de tels algorithmes n'a pas pu être effectuée à temps mais permettrait aux échantillons numériques d'être plus représentatifs.

L'effet des orientations sur la diffusion pourrait également être étudié en tenant compte d'une diffusivité anisotrope dépendant de l'orientation des grains. Il faudrait pour cela connaître l'évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de l'orientation de la structure monoclinique de la zircone. Comme l'a montrée l'étude bibliographique, il existe de grandes incertitudes sur sa valeur et des hypothèses devraient sans nul doute être émises quant à son évolution avec l'orientation.

L'étude de l'effet des désorientations cristallines sur la diffusion a été réalisée en utilisant une loi d'évolution de l'épaisseur des joints de grains en fonction de la désorientation identifiée à partir d'une étude concernant le nickel. Cette courbe pourrait être obtenue en répétant les expériences de [Upthegrove et Sinnott \(1958\)](#) sur des bicristaux de zircone stabilisée à l'yttrium. Cependant, la présence d'yttrium modifie *a priori* la diffusion de l'oxygène, d'autant plus que la zircone est stabilisée dans sa forme quadratique ou cubique. Un autre moyen serait de coupler des cartographies ASTAR, permettant de déterminer la désorientation des joints de grains, avec des mesures de sonde atomique pour connaître la quantité d'oxygène présente dans le joint de grains.

Les simulations de la diffusion de l'oxygène dans une couche polycristalline pourraient servir à l'identification des coefficients de diffusion de l'oxygène en volume et aux joints de grains à partir de profils SIMS pour des temps courts de diffusion. Pour cela, la prise en compte de la microstructure et des contraintes mécaniques est indispensable. Cependant, la diffusion aux joints de grains doit être extrêmement favorisée par rapport à celle en volume pour pouvoir simuler les ruptures de pentes observés expérimentalement sur les profils de diffusion. Le rapport du coefficient de diffusion aux joints de grains sur celui en volume devrait d'être de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5$  mais de telles valeurs posent des difficultés de résolution numérique avec la méthode des éléments finis.

# Bibliographie

- ADDA, Y. et PHILIBERT, J. (1966). La diffusion dans les solides. INSTN/PUF.
- AMMAR, K. (2010). Modelling and simulation of phase transformation-mechanics coupling using a phase field method. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Mines de Paris.
- ANDRA (2012). Rapport de synthèse : Inventaire national des matières et déchets radioactifs. Rapport technique, ANDRA.
- ARONSON, S. (1961). Oxidation and equilibrium in nonstoichiometric zirconium dioxide powder. Journal of the Electrochemical Society.
- BERDIN, C., PASCAL, S. et TANG, Y. (2015). Internal stresses at the crystalline scale in textured ZrO<sub>2</sub> films before lateral cracking. Journal of Nuclear Materials, 460:44–51.
- BERDIN, C., YAO, Z. Y. et PASCAL, S. (2013). Internal stresses in polycrystalline zirconia : Microstructure effects. Computational Materials Science, 70:140 – 144.
- BERTRAND, N. (2006). Prévision de la corrosion sèche des conteneurs de déchets radioactifs en condition d'entreposage : étude des mécanismes d'oxydation du fer à basse température et simulation numérique de la croissance d'une couche d'oxyde. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- BISOR, C. (2010). Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP - Impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- BLAT, M., LEGRAS, L., NOEL, D. et AMANRICH, H. (2000). Contribution to a better understanding of the detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of Zircaloy-4 cladding materials. The 12th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP-1295, pages 563–591.

- 
- BLAT, M. et NOEL, D. (1996). Detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zirconium alloys. The 11th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP-1295, pages 319–337.
- BOISOT, P. et BÉRANGER, G. (1969). Variations des paramètres cristallins de la solution solide zirconium-oxygène en fonction de la teneur en oxygène. Compte-Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, 269:587–590.
- BONDARS, B., HEIDEMANE, G., GRABIS, J., LASCHKE, K., BOYSEN, H., SCHNEIDER, J. et FREY, F. (1995). Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia. Journal of Materials Science, 30(6):1621–1625.
- BONDI, A. (1964). van der Waals volumes and radii. Journal of Physical Chemistry, 68:441–451.
- BOSSIS, P., LEFEBVRE, F., BARBERIS, P. et GALERIE, A. (2001). Corrosion of zirconium alloys : link between the metal/oxide interface roughness, the degradation of the protective oxide layer and the corrosion kinetics. Materials Science Forum, 369-372:255–262.
- BOSSIS, P., PECHEUR, D., HANIFI, K., THOMAZET, J. et BLAT, M. (2005). Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4. The 14th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP-1467, 3:494–525.
- BROWNE, K. (1972). Mechanical relaxation and diffusion of interstitial atoms in h.c.p. metals. Acta Metallurgica, 20:507.
- CALLENS, C. et SEGURA, H. (2009). Procédé de conception du ressort d'araignée d'une grappe de contrôle d'un assemblage de combustible nucléaire. EP Patent 1,483,766.
- CORVALÀN-MOYA, C., DESGRANGES, C., TOFFOLON-MASCLET, C., SERVANT, C. et BRACHET, J. (2010). Numerical modeling of oxygen diffusion in the wall thickness of low-tin Zircaloy-4 fuel cladding tube during high temperature (1100° C) steam oxidation. Journal of Nuclear Materials, 400:196–204.
- COX, B. et PEMSLER, J. (1968). Diffusion of oxygen in growing zirconia films. Journal of Nuclear Materials, 28:73–78.
- COX, B. et ROY, C. (1966). Electrochem. Tech., 4:121.
- DANCKWERTS, P. (1950). Unsteady-state diffusion or heat-conduction with moving boundary. Transactions of the Faraday Society, 46:701–712.
-

- DAUM, R. S., CHU, Y. S. et MOTTA, a. T. (2009). Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X-ray diffraction. Journal of Nuclear Materials, 392(3):453–463.
- DAVID, D., AMSEL, G., BOISOT, P. et BÉRANGER, G. (1975). A study of the diffusion of oxygen in alpha-zirconium by means of nuclear microanalysis. Journal of the Electrochemical Society, 122:388–396.
- DAWSON, J., LONG, G., SEDDON, W. E. et WHITE, J. F. (1968). The kinetics and mechanism of the oxidation of Zircaloy-2 at 350-500 °C. Journal of Nuclear Materials, 25:179–200.
- DE GABORY, B., MOTTA, A. et WANG, K. (2015). Transmission electron microscopy characterization of Zircaloy-4 and ZIRLO oxide layers. Journal of Nuclear Materials, 456:272–280.
- DE PAULA E SILVA, E., COM-NOUGUÉ, J., BÉRANGER, G. et LACOMBE, P. (1971). Relation entre la cinétique de vieillissement après déformation du zirconium- $\alpha$  et la diffusion anisotrope de l'oxygène à courte distance. Scripta Metallurgica, 5:795–800.
- DEBUIGNE, J. (1966). Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et le métal. Thèse de doctorat, Faculté des sciences de l'université de Paris.
- DEBUIGNE, J. et LEHR, P. (1962). Corrosion of reactor materials. Rapport technique, IAEA.
- DESGRANGES, C., BERTRAND, N., ABBAS, K., MONCEAU, D. et POQUILLON, D. (2004). Numerical model for oxide scale growth with explicit treatment of vacancy fluxes. Materials Science Forum, 461-464:481–488.
- DOLLINS, C. et JURSIK, M. (1983). A model for the oxidation of zirconium-based alloys. Journal of Nuclear Materials, 113:19–24.
- DOUGLASS, D. (1962). Corrosion of reactor materials. Rapport technique, IAEA.
- DRALEY, J., BRADHURST, D. et VAN DRUNEN, C. (1964). Anl-7000. Rapport technique, Argonne National Lab.
- DUTIL, Y., ROUSSE, D., SALAHB, N. B., LASSUEC, S. et ZALEWSKI, L. (2011). A review on phase change materials : Mathematical modeling and simulations. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15:112–130.

- 
- ELOFF, G., GREYLING, C. et VILJOEN, P. (1993). The role of space charge in the oxidation of Zircaloy-4 between 350 and 450 °C in air. Journal of Nuclear Materials, 199:285–288.
- ESLING, C. et BUNGE, H. (2012). m3040 - texture et anisotropie des matériaux polycristallins - définitions et techniques expérimentales. Techniques de l'ingénieur.
- EVANS, H., NORFOLK, D. et SWAN, T. (1978). Perturbation of parabolic kinetics resulting from the accumulation of stress in protective oxide layer. Journal of Electrochemistry Society, 125:1180–1185.
- FAVERGEON, J. (2001). Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et de ses alliages. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.
- FAYETTE, L. et ALI, C. (2003). Impact de l'hydrogène sur la corrosion de l'alliage AFA2G et détermination des énergies d'activation associées (alliages vierges et alliages pré-hydurés. Rapport technique, CEA.
- FISCHER, E. et RENKEN, C. (1964). Single-crystal elastic moduli and the hcp/bcc transformation in Ti, Zr and Hf. Physical Review, 135:484–494.
- GARCIA, E. A. (1995). Dynamical diffusion model to simulate the oxide crystallization and grain growth during oxidation of zirconium at 573 K and 623 K. Journal of Nuclear Materials, 224:299–304.
- GARDE, A. (1991). Enhancement of aqueous corrosion of Zircaloy-4 due to hydride precipitation at the metal-oxide interface. The 9th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP-1132, pages 566–594.
- GARNER, A., GHOLINIA, A., FRANKEL, P., GASS, M., MACLAREN, I. et PREUSS, M. (2014). The microstructure and microtexture of zirconium oxide films studied by transmission electron backscatter diffraction and automated crystal orientation mapping with transmission electron microscopy. Acta Materialia, 80:159–171.
- GEGUZIN, Y. et KRIVOGLAZ, M. (1973). Migration of macroscopic inclusions in solids. New York, Consultant édition.
- GODLEWSKI, J., BOUVIER, P., LUCAZEAU, G. et FAYETTE, L. (2000). Stress distribution measured by Raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of Zr based alloys. The 12th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354, page 887.
-

- HART, E. (1957). On the role of dislocations in bulk diffusion. Acta Metallurgica, 5:597.
- HU, J., GARNER, A., NI, N., GHOLINIA, A., NICHOLLS, R., LOZANO-PEREZ, S., FRANKEL, P., PREUSS, M. et GROVENOR, C. (2015). Identifying suboxide grains at the metal-oxide interface of a corroded Zr-1.0%Nb alloy using STEM-transmission-EBSD and EELS. Micron, 69:35–42.
- KASS, S. (1969). Aqueous corrosion of the Zircalloys at low temperatures. Journal of Nuclear Materials, 29:315.
- KEARNS, J. (1967). Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. Journal of Nuclear Materials, 22:292–303.
- KIDO, T. (1993). A study on enhanced uniform corrosion of Zircaloy-4 cladding during high burnup operation in PWR's. 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, pages 449–455.
- KIM, Y., RHEEM, K. et MIN, D. (1994). Phenomenological study of in-reactor corrosion of Zircaloy-4 in Pressurized Water Reactors. The 10th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, pages 745–759.
- LARCHÉ, F. et CAHN, J. (1982). The effect of self-stress on diffusion in solids. Acta Metallurgica, 30:276–288.
- LIN, J., LI, H., SZPUNAR, J., BORDONI, R., OLMEDO, A., VILLEGAS, M. et MAROTO, A. (2004). Analysis of zirconium oxide formed during oxidation at 623 K on Zr-2.5Nb and Zircaloy-4. Materials Science and Engineering, 381:104–112.
- MACHIELS, A. (2007). Spent fuel transportation applications - assessment of cladding performance (a synthesis report). Rapport technique, EPRI.
- MALLET, M. et ALBRECHT, W. (1955). High temperature oxidation of two zirconium-tin alloys. Journal of Electrochemical Society, 102:407–414.
- MALLET, M. et WILSON, W. A. P. (1959). The diffusion of oxygen in alpha and beta Zircaloy-2 and Zircaloy-3 at high temperature. Journal of Electrochemical Society, 106:181–184.
- MARDON, J. (2008). bn3700 : Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée. Techniques de l'ingénieur.
- MASSALSKI, T. (1990). Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition, ASM International.

- MAZERES, B., DESGRANGES, C., TOFFOLON-MASCLET, C. et MONCEAU, D. (2013). Contribution to modeling of hydrogen effect on oxygen diffusion in Zy-4 alloy during high temperature steam oxidation. Oxidation of Metals, 79:121–133.
- MCCULLOUGH, J. D. et TRUEBLOOD, K. N. (1959). The crystal structure of baddeleyite (monoclinic  $ZrO_2$ ). Acta Crystallographica, 12(7):507–511.
- MOTTA, A., YILMAZBAYHAN, A., COMSTOCK, R., PARTEZANA, J., SABOL, G., LAI, B. et CAI, Z. (2005). Microstructure and growth mechanism of oxide layers formed on Zr alloys studied with micro-beam synchrotron radiation. The 14th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1467, page 205.
- NEA (2010). Nuclear fuel behaviour under reactivity-initiated accident (RIA) conditions. Rapport technique, Nuclear Energy Agency.
- NEVITT, M., CHAN, S.-K., LIU, J., GRIMSDITCH, M. et FANG, Y. (1988). The elastic properties of monoclinic  $ZrO_2$ . Physica B : Condensed Matter, 150:230–233.
- NI, N., HUDSON, D., WEI, J., WANG, P., LOZANO-PEREZ, S., SMITH, G., SYKES, J., YARDLEY, S., MOORE, K., LYON, S., COTTIS, R., PREUSS, M. et GROVENOR, C. (2012). How the crystallography and nanoscale chemistry of the metal/oxide interface develops during the aqueous oxidation of zirconium cladding alloys. Acta Materialia, 60:7132–7149.
- PAPIN, J., CAZALIS, B., FRIZONNET, J., FÉDÉRICI, E. et LEMOINE, F. (2003). Synthesis of CABRI-RIA tests interpretation. Eurosafe Meeting.
- PARISE, M. (1996). Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium - Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal-oxyde. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- PARISE, M., SICARDY, O. et CAILLETAUD, G. (1998). Modelling of the mechanical behavior of the metal-oxide system during Zr alloy oxidation. Journal of Nuclear Materials, 256:35–46.
- PÊCHEUR, D. (1993). Evolution des précipités à base de zirconium lors de l'oxydation et de l'irradiation d'alliages de Zr (impact sur la cinétique d'oxydation de Zr). Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- PEMSLER, J. (1958). Diffusion of oxygen in zirconium and its relation to oxidation and corrosion. Journal of Electrochemistry Society, 105:315–322.

- PILLING, N. et BEDWORTH, R. (1923). The oxidation of metals at high temperatures. Journal of the Institute of Metals, 29:529–591.
- PLATT, P., FRANKEL, P., GASS, M., HOWELLS, R. et PREUSS, M. (2014). Finite element analysis of the tetragonal to monoclinic phase transformation during oxidation of zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials, 454:290–297.
- PLOC, R. (1976). Transmission electron microscopy of  $\alpha\text{ZrO}_2$  films formed in 573 K oxygen. Journal of Nuclear Materials, 61:79–87.
- PLOC, R. (1981). Lattice parameter of cubic  $\text{ZrO}_2$  formed on zirconium. Journal of Nuclear Materials, 99:124–128.
- PÉTIGNY, N., BARBERIS, P., LEMAIGNAN, C., VALOT, C. et LALLEMANT, M. (2000). In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy-4 and Zr-1NbO. Journal of Nuclear Materials, 280:318–330.
- RANDLE, V. (1993). The measurement of grain boundary geometry. London, IOM Publis édition.
- RAPPAZ, M., BELLET, M. et DEVILLE, M. (1998). Traité des matériaux, volume 10, Modélisation numérique en science et génie des matériaux. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- RAUCH, E. et VÉRON, M. (2014). Automated crystal orientation and phase mapping in TEM. Materials Characterization, 98:1–9.
- RITCHIE, I. et ATRENS, A. (1976). The diffusion of oxygen in alpha-zirconium. Journal of Nuclear Materials, 67:254–264.
- SABOL, G. et DALGAARD, S. (1975). The origin of the cubic rate law in zirconium alloy oxidation. Journal of Electrochemistry Society, 122:316–317.
- SAINFORT, G. (1984). Le rôle des joints de grain dans les matériaux. Ecole d'été de Métallurgie Physique, pages 3–40.
- SCHEMEL, J. (1977). ASTL Manual on Zirconium and Hafnium. American society for testing and materials édition.
- SHACKELFORD, J. (2001). Materials Science and Engineering Handbook. Third Edition, CRC Press.

- SMELTZER, W., HAERING, R. et KIRKALDY, J. (1961). Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen. Acta Metallurgica, 9:880–885.
- STEPHENSON, G. (1988). Deformation during interdiffusion. Acta Metallurgica, 36:2663–2683.
- THOMAZET, J., DALMAIS, A., BOSSIS, P., GODLEWSKI, J., BLAT, M. et MIQUET, A. (2005). The corrosion of the alloy M5 : an overview. In AIEA Technical Committee Meeting on behavior of high corrosion Zr-based alloys.
- TREMBLAY, M. et ROY, C. (1973). Elastic parameter of single crystal Zr-O alloys. Materials Science and Engineering, 12:235–243.
- TRICOT, R. (1994). m2360 : Zirconium et hafnium - Métallurgie. Techniques de l'ingénieur.
- TUPIN, M., BISOR, C., CHÊNE, J., BÉCHADE, J. et JOMARD, F. (2015). Mechanism of corrosion of zirconium hydride and impact of precipitated hydrides on the Zircaloy-4 corrosion behaviour. Corrosion Science, xx:xxx–xxx.
- TUPIN, M., PIJOLAT, M., VALDIVIESO, F., SOUSTELLE, M., FRICHET, A. et BARBERIS, P. (2003). Mechanism of corrosion of zirconium hydride and impact of precipitated hydrides on the Zircaloy-4 corrosion behaviour. Journal of Nuclear Materials, 317:130–144.
- UPTHEGROVE, W. et SINNOTT, M. (1958). Grain boundary self-diffusion of nickel. Transactions of ASM, 50:1031–1046.
- WAGNER, C. (1933). Z. Phys. Chem. B, 21:42.
- WWW.ASN.FR (2015). Le parc français des centrales nucléaires.
- WWW.ENSI.CH (2015). Réacteur à eau sous pression.
- YILMAZBAYHAN, A., BREVAL, E., MOTTA, A. et COMSTOCK, R. (2006). Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys. Journal of Nuclear Materials, 349:265–281.
- ZHILYAEV, A. et SZPUNAR, J. (1999). Influence of stress developed due to oxide layer formation on the oxidation kinetics of Zr-2.5%Nb alloy. Journal of Nuclear Materials, 264:327–332.
- ZUMPICCHIAT, G., PASCAL, S., TUPIN, M. et BERDIN-MÉRIC, C. (2015). Finite element modelling of the oxidation kinetics of Zircaloy-4 with a controlled metal-oxide interface and the influence of growth stress. Corrosion Science, pages –.

# Annexe A

## Modélisation numérique de la diffusion

La méthode des éléments finis (MEF), ainsi que celle des différences finies (MDF), sont utilisées pour la recherche de solutions approchées d'équations aux dérivées partielles, généralement spatiale et temporelle. Nous allons les présenter à travers la discrétisation des lois de Fick.

### A.1 Méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis a été élaborée par l'ingénieur Olgierd Zienkiewicz dans les années 50. Cette méthode consiste à vérifier les équations de conservation de la physique sous une forme faible (c'est-à-dire en moyenne) par intégration sur une base de fonctions tests. La discrétisation spatiale du domaine à l'aide d'un maillage permet de faire le choix d'une base de fonctions d'intégration de la solution, ainsi que de celui de fonctions tests. La solution numérique du problème EF est donc réduit à cet espace de fonctions. Lorsque la solution physique ne fait pas parti de cet espace de fonctions, cela conduit a des approximations plus ou moins acceptable.

Nous allons présenté la formulation éléments finis du problème de diffusion d'une espèce dans un domaine  $\Omega$ . Les lois de Fick sont présentées dans le Chapitre 1, Section 1.3.3 et sont rappelées ici :

$$\underline{J} = -D\underline{\nabla}C \tag{A.1}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\underline{\nabla} \cdot \underline{J} = \underline{\nabla} \cdot (D\underline{\nabla}C) \tag{A.2}$$

avec :

- $C(\underline{x})$  le champ de concentration de l'espèce dans  $\Omega$ ,
- $\underline{J}$  le flux de diffusion de l'espèce,
- $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce dans le domaine  $\Omega$ .

### A.1.1 Régime stationnaire de la diffusion

Prenons l'exemple du régime stationnaire ( $\underline{\nabla} \cdot \underline{J} = 0$ ) du problème de diffusion d'une espèce dans le domaine  $\Omega$  dont une partie du contour  $\partial\Omega_J$  est imposée à un flux  $\underline{J}^0$  et une autre partie  $\partial\Omega_C$  est imposée à une concentration  $C^I$ . La formulation locale de ce problème (loi de conservation + conditions aux limites + loi de comportement) est :

$$\begin{cases} \underline{\nabla} \cdot (D\underline{\nabla}C(\underline{x})) = 0 & \forall \underline{x} \in \Omega \\ -D\underline{\nabla}C(\underline{x}) = \underline{J}^0 & \forall \underline{x} \in \partial\Omega_J \\ C(\underline{x}) = C^I & \forall \underline{x} \in \partial\Omega_C \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

La formulation variationnelle du problème A.3 est obtenue par le biais de plusieurs opérations successives. On multiplie d'abord la première équation par une fonction test  $C^*(\underline{x})$  choisie nulle sur  $\partial\Omega_C$  où la concentration est connue, on intègre sur le domaine  $\Omega$  puis on applique le théorème de la divergence pour enfin obtenir le problème A.4 :

$$\begin{cases} \int_{\Omega} \underline{\nabla}C^* \cdot D\underline{\nabla}C \, dV = - \int_{\partial\Omega} C^* \underline{J}^0 \cdot \underline{n} \, dS \\ C(\underline{x}) = C^I \quad \forall \underline{x} \in \partial\Omega_C \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

La méthode des éléments finis consiste à calculer une solution approchée du problème variationnel A.4, ce qui donnera une solution approchée du problème local A.3. L'idée de base consiste à résoudre le problème A.4 dans un espace de dimension finie  $\mathcal{M}$ . La construction de  $\mathcal{M}$  repose sur la notion géométrique de maillage (voir Figure A.1), qui est un ensemble de sous-domaines, appelés éléments, décomposants  $\Omega$ . Ces éléments sont de forme et de taille arbitraires. Suivant le type d'éléments utilisé, un certain nombre de points, appelés noeuds, est défini dans chaque élément du maillage. Le champ solution du problème est alors composé des solutions nodales  $C_i$  en chaque noeud  $i$ . Le problème continu devient un problème discret.

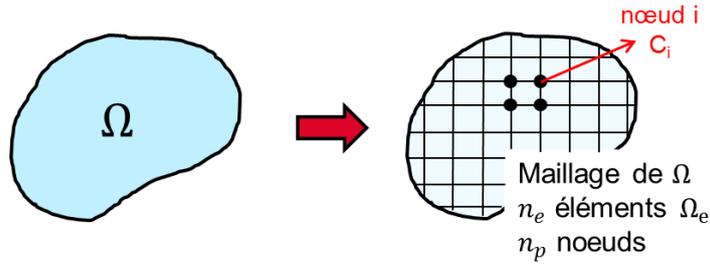


FIGURE A.1 – Décomposition du domaine  $\Omega$  en sous-domaines  $\Omega_e$ , appelés éléments, définissant les noeuds  $i$ , lieux d’interpolation du champ solution.

Chaque type d’élément est associé à des fonctions d’interpolation continues et dérivables par morceaux. Le champ solution du problème va être approché à l’aide des fonctions interpolation. L’approximation d’une fonction  $C(\underline{x}, t)$  sur un domaine géométrique discrétisé par un maillage comportant  $n$  noeuds s’effectue comme une combinaison linéaire des fonctions d’interpolation  $N_i(\underline{x})$  :

$$C(\underline{x}, t) = \sum_{i=1}^n C_i(t) N_i(\underline{x}) \quad (\text{A.5})$$

avec :

- $C_i(t)$  la valeur de la solution au noeud  $i$  et au temps  $t$  (en régime stationnaire  $C_i(t) = C_i$ ),
- $N_i(\underline{x})$  la fonction d’interpolation au noeud  $i$ .

En utilisant la discrétisation spatiale A.5 du champ solution dans la formulation variationnelle A.4, on obtient la formulation matricielle du problème, s’exprimant sur chaque élément fini  $e$  du maillage  $\mathcal{M}$  :

$$\sum_{e=1}^{n_e} \left[ \underbrace{\sum_{i,j} \left( \int_{\Omega_e} \underline{\nabla} N_i^e(\underline{x}) D \underline{\nabla} N_j^e(\underline{x}) dV \right)}_{K_{ij}^e} C_i + \sum_i \left( \underbrace{\int_{\Omega_e} N_i^e(\underline{x}) \underline{J}^0 \cdot \underline{n} dS}_{-Q_i^e} \right) \right] = 0 \quad (\text{A.6})$$

Dans cette équation, la première somme s’effectue sur les éléments, les deux autres sur les noeuds du maillage. La résolution du problème de diffusion stationnaire se ramène à celle d’un système linéaire, que l’on peut résoudre numériquement :

$$\begin{cases} \underline{K} \underline{C} = \underline{Q} \\ \underline{C} = \underline{C}^I \quad \text{sur} \quad \partial \mathcal{M}_C \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

avec :

- $\underline{C}$  le vecteur colonne de concentrations aux noeuds,  $\underline{C} = (C_1 \dots C_i \dots C_n)^t$  l'inconnu du problème ;
- $\mathbf{K} = \sum_e \mathbf{K}^e$ , la matrice de diffusivité, assemblage des matrices de diffusivité élémentaires ;
- $\underline{Q}$  le vecteur second membre, issu de l'intégration du flux imposé  $\underline{J}^0$  sur la frontière  $\partial\Omega$  du domaine.

### A.1.2 Régime non-stationnaire de la diffusion

Pour les problèmes non-stationnaires, il faut ajouter un terme à l'Equation A.7 afin de décrire l'évolution temporelle du vecteur  $\underline{C}$  :

$$\mathbf{M}\dot{\underline{C}} + \mathbf{K}\underline{C} = \underline{Q} \quad (\text{A.8})$$

avec  $\mathbf{M}$  assimilable à la matrice de capacité en thermique :

$$M_{ij}^e = \int_{\Omega_e} N_i(\underline{x})N_j(\underline{x})dV \quad (\text{A.9})$$

Pour exprimer  $\dot{\underline{C}}$ , il est nécessaire de discrétiser en temps l'Equation A.8. Cette discrétisation peut être réalisée suivant différents schémas numériques. Connaissant les conditions initiales et les conditions aux limites du problème, on peut alors calculer les valeurs de la solution pour chaque noeud et à chaque pas de temps.

## A.2 Schémas numériques usuels

Pour présenter les trois principaux schémas utilisés pour résoudre les équations de la diffusion non-stationnaire, nous allons prendre l'exemple de la résolution du problème par la méthode des éléments finis. En effet, ces schémas ne sont pas inhérents à la MEF. En formulant le problème sous forme matricielle, les équations de Fick conduisent donc à l'équation A.8. Supposons la solution déterminée à l'instant  $t$ . On cherche à calculer les nouvelles concentrations nodales  $\underline{C}^{t+\Delta t}$ . La méthode la plus répandue consiste à discrétiser le temps de la manière suivante ([Rappaz et al., 1998](#)) :

$$\mathbf{M} \left( \frac{\underline{C}^{t+\Delta t} - \underline{C}^t}{\Delta t} \right) + \mathbf{K} \left( \theta \underline{C}^{t+\Delta t} + (1 - \theta) \underline{C}^t \right) = \theta \underline{Q}^{t+\Delta t} + (1 - \theta) \underline{Q}^t \quad (\text{A.10})$$

avec le réel  $\theta$  variant de 0 à 1. Le choix de la valeur de  $\theta$  détermine la nature du schéma numérique.

### A.2.1 Schéma explicite ( $\theta = 0$ )

Lorsqu'on choisit  $\theta$  nul, le schéma est dit explicite car il est obtenu en calculant la dérivée sur l'incrément de temps  $\dot{\underline{C}}^t$  à partir des concentrations  $\underline{C}^t$  connue au temps  $t$  :

$$\mathbf{M} \dot{\underline{C}}^t = \underline{Q}^t - \mathbf{K} \underline{C}^t \quad (\text{A.11})$$

Le système devient donc :

$$\underbrace{\frac{1}{\Delta t} \mathbf{M}}_A \underline{C}^{t+\Delta t} = \underbrace{\left( \frac{1}{\Delta t} \mathbf{M} - \mathbf{K} \right)}_B \underline{C}^t + \underline{Q}^t \quad (\text{A.12})$$

### A.2.2 Schémas implicite ( $\theta = 1$ ) et semi-implicite ( $\theta = \frac{1}{2}$ )

Lorsqu'on choisit  $\theta = 1$ , le schéma est dit implicite car la valeur cherchée au temps  $t + \Delta t$  dépend des grandeurs évaluées aussi au temps  $t + \Delta t$  :

$$\mathbf{M} \dot{\underline{C}}^{t+\Delta t} = \underline{Q}^{t+\Delta t} - \mathbf{K} \underline{C}^{t+\Delta t} \quad (\text{A.13})$$

Le système devient donc :

$$\underbrace{\left( \frac{1}{\Delta t} \mathbf{M} + \mathbf{K} \right)}_A \underline{C}^{t+\Delta t} = \underbrace{\frac{1}{\Delta t} \mathbf{M} \underline{C}^t + \underline{Q}^{t+\Delta t}}_B \quad (\text{A.14})$$

Avec  $\theta = \frac{1}{2}$ , le schéma est dit semi-implicite, obtenu en prenant la dérivée temporelle de  $\underline{C}$  sur l'incrément de temps égale à la moyenne arithmétique de  $\dot{\underline{C}}^t$  et de  $\dot{\underline{C}}^{t+\Delta t}$  (Equations A.11 et A.13). Dans tous les cas, le problème revient à résoudre le système linéaire suivant :

$$\begin{cases} \underline{A}\underline{C}^{t+\Delta t} = \underline{B} \\ \underline{C} = \underline{C}^I \quad \text{sur} \quad \partial\mathcal{M}_C \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

La Figure A.2 illustre de manière simplifiée les différents schémas numériques usuels. Sur cette figure, on cherche à calculer la solution sur le noeud rouge. Pour cela, on utilise les solutions déjà connues des noeuds colorés en noir.

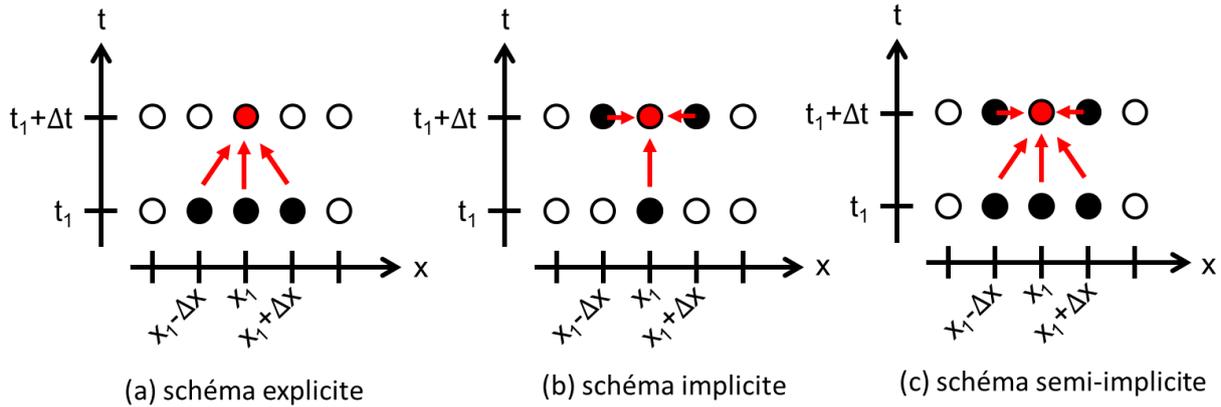


FIGURE A.2 – Illustration 1D des schémas numériques usuels. La solution est connue sur tous les noeuds au temps  $t_1$ . La solution au temps  $t_1 + \Delta t$  sur le noeud rouge est calculée avec la solution des noeuds colorés en noir suivant le schéma utilisé.

Le calcul de  $\underline{C}^{t+\Delta t}$  par un schéma explicite est plus rapide en temps de calcul qu'avec un schéma implicite mais n'est stable que pour des petits pas de temps. En revanche, un schéma implicite est inconditionnellement stable et permet d'utiliser des grandes valeurs de pas de temps. Le schéma semi-implicite avec  $\theta = \frac{1}{2}$  est plus précis car il est du second ordre en temps alors que les deux autres ne sont que du premier ordre. Cependant, sa stabilité n'est pas garantie.

### A.3 Méthode des différences finies

Dans la méthode des différences finies (MDF), on discrétise également le domaine  $\Omega$  en éléments. Les opérateurs de dérivation sont approchés par différentes formules. Pour le problème de la diffusion, la variation temporelle de la concentration d'une espèce dans l'élément  $e$ , notée  $\dot{C}_e$ , est calculée à chaque pas de temps selon les lois de Fick :

$$\dot{C}_e = \frac{\partial C_e}{\partial t} = -\frac{J_e - J_{e-1}}{x_e} \quad (\text{A.16})$$

avec :

- $J_{e-1}$  et  $J_e$  les flux de l'espèce entrant, et sortant, de l'élément  $e$ ,
- $x_e$  l'épaisseur de l'élément  $e$ .

Le flux  $J_e$  passant de l'élément  $e$  à l'élément  $e + 1$  est donné, dans le cas « centré », par l'équation :

$$J_e = -D \frac{C_{e+1} - C_e}{\frac{x_e + x_{e+1}}{2}} \quad (\text{A.17})$$

Enfin, la concentration dans l'élément  $e$  à l'instant  $t + \Delta t$  peut être obtenue en utilisant le développement limité de  $C(x, t)$  par rapport au temps, tronqué à l'ordre 1 :

$$C_e^{t+\Delta t} = C_e^t + \dot{C}_e \Delta t \quad (\text{A.18})$$

# Annexe B

## Expression de $\varphi(C)$

Déterminons l'expression du paramètre  $\varphi$  en fonction de la fraction molaire d'oxygène  $C$  dans la zone de mélange ZM. Pour cela, il faut d'abord dénombrer toutes les espèces présentes dans cette zone de mélange. Cette zone est constituée d'un mélange de phase métallique Zr et de phase d'oxyde sous-stœchiométrique  $\text{ZrO}_{2-\chi}$ . Nous noterons :

**dans la phase métallique de la zone de mélange :**

- $n_{\text{Zr}}^m$  le nombre d'atomes de zirconium,
- $n_{\text{O}}^m$  le nombre d'atomes d'oxygène dissout,
- $n^m$  le nombre total d'atomes de métal saturé :

$$n^m = n_{\text{Zr}}^m + n_{\text{O}}^m \quad (\text{B.1})$$

**dans la phase oxyde :**

- $n_{\text{Zr}}^{\text{ox}}$  le nombre d'atomes de zirconium dans le sous-réseau métallique de l'oxyde,
- $n_{\text{O}}^{\text{ox}}$  le nombre d'atomes d'oxygène dans le sous-réseau d'oxygène de l'oxyde,
- $n_{\text{V}}^{\text{ox}}$  le nombre de lacunes d'oxygène,
- $n^{\text{ox}}$  le nombre total de sites dans l'oxyde :

$$n^{\text{ox}} = n_{\text{Zr}}^{\text{ox}} + n_{\text{O}}^{\text{ox}} + n_{\text{V}}^{\text{ox}} \quad (\text{B.2})$$

Enfin, nous noterons  $n$  le nombre total de sites dans la zone de mélange :

$$n = n^m + n^{ox} \quad (\text{B.3})$$

$n_O$  le nombre total d'atomes d'oxygène dans la zone de mélange :

$$n_O = n_O^m + n_O^{ox} \quad (\text{B.4})$$

et  $n_{Zr}$  le nombre total d'atomes de zirconium dans la zone de mélange :

$$n_{Zr} = n_{Zr}^m + n_{Zr}^{ox} \quad (\text{B.5})$$

On définit  $\varphi$  comme étant le rapport de la quantité de zirconium utilisée dans l'oxyde sur la quantité totale de zirconium :

$$\varphi = \frac{n_{Zr}^{ox}}{n_{Zr}} \quad (\text{B.6})$$

On peut aussi écrire :

$$1 - \varphi = \frac{n_{Zr}^m}{n_{Zr}} \quad (\text{B.7})$$

La fraction molaire d'oxygène  $C$  présent dans la zone de mélange est donnée par :

$$C = \frac{n_O}{n} = \frac{n_O^m + n_O^{ox}}{n_{Zr}^m + n_O^m + n_{Zr}^{ox} + n_O^{ox} + n_V^{ox}} \quad (\text{B.8})$$

Exprimons maintenant les quantités  $n_{Zr}^{ox}$ ,  $n_{Zr}^m$ ,  $n_O^m$ ,  $n_O^{ox}$ , et  $n_V^{ox}$  en fonction  $\varphi$  et  $n_{Zr}$ .

D'après l'Equation [B.6](#) :

$$n_{Zr}^{ox} = \varphi n_{Zr} \quad (\text{B.9})$$

D'après l'Equation [B.7](#)

$$n_{Zr}^m = (1 - \varphi)n_{Zr} \quad (\text{B.10})$$

En supposant la phase métallique de la zone de mélange comme étant saturée en oxygène, on peut écrire :

$$C_s = \frac{n_O^m}{n^m} = \frac{n_O^m}{n_O^m + n_{Zr}^m} \quad (\text{B.11})$$

où  $C_s$  est la fraction molaire d'oxygène de saturation du zirconium.

D'après les Equations B.10 et B.11 :

$$n_O^m = \frac{C_s}{1 - C_s} n_{Zr}^m = \frac{C_s}{1 - C_s} (1 - \varphi) n_{Zr} \quad (\text{B.12})$$

Enfin, en considérant que la phase oxyde de la zone de mélange est sous-stœchiométrique et en utilisant B.9 :

$$n_O^{ox} = (2 - \chi) n_{Zr}^{ox} = (2 - \chi) \varphi n_{Zr} \quad (\text{B.13})$$

et,

$$n_V^{ox} = \chi n_{Zr}^{ox} = \chi \varphi n_{Zr} \quad (\text{B.14})$$

Remplaçons les expressions B.9, B.10, B.12, B.13 et B.14 dans l'Equation B.8 de  $C$  ;

$$C = \frac{\left[ \frac{C_s}{1 - C_s} (1 - \varphi) + (2 - \chi) \varphi \right] n_{Zr}}{\left[ 1 + \frac{C_s}{1 - C_s} (1 - \varphi) + (2 - \chi) \varphi + \chi \varphi \right] n_{Zr}} \quad (\text{B.15})$$

Puis simplifions :

$$C = \frac{C_s + (2 - \chi - 3C_s + C_s \chi) \varphi}{1 + (2 - 3C_s) \varphi} \quad (\text{B.16})$$

On peut, en inversant la formule de  $C$ , obtenir l'expression de  $\varphi$  en fonction de  $C$  :

$$\boxed{\varphi = \frac{C - C_s}{(3C_s - 2)C + 2 - \chi - 3C_s + C_s \chi}} \quad (\text{B.17})$$

# Annexe C

## Expression de $D^*(\varphi)$

Le coefficient de diffusion  $D^*$  dans la zone de mélange est donnée par la moyenne harmonique des coefficients de diffusion  $D^{Zr}$  de l'oxygène dans le métal et  $D^{ZrO_2}$  dans l'oxyde, pondérée par la fraction volumique d'oxyde, qu'on note  $f_v^{ox}$  :

$$D^* = \frac{1}{\frac{f_v^{ox}}{D^{ZrO_2}} + \frac{1 - f_v^{ox}}{D^{Zr}}} \quad (C.1)$$

La fraction volumique d'oxyde est définie par le rapport du volume d'oxyde  $V^{ox}$  et du volume total  $V = (V^m + V^{ox})$  :

$$f = \frac{V^{ox}}{V^m + V^{ox}} \quad (C.2)$$

On cherche à exprimer  $D^*$  en fonction de  $\varphi$ . Rappelons sa définition (voir Annexe B) :

$$\varphi = \frac{n_{Zr}^{ox}}{n_{Zr}} \quad \text{ou} \quad 1 - \varphi = \frac{n_{Zr}^m}{n_{Zr}} \quad (C.3)$$

avec :

- $n_{Zr}^{ox}$  le nombre de moles de zirconium utilisée dans l'oxyde
- $n_{Zr}$  le nombre de moles de zirconium total.

Exprimons donc les volumes de métal et d'oxyde en fonction de  $\varphi$ . Le volume d'oxyde est donné par :

$$V^{ox} = \frac{M^{ox}}{\rho^{ox}} n^{ox} \quad (C.4)$$

---

avec :

- $M^{ox}$  la masse molaire de la zircone en kg/mol,
- $\rho^{ox}$  sa masse volumique en kg/m<sup>3</sup>
- $n^{ox}$  le nombre de moles de zircone.

En remarquant que  $n^{ox} = n_{Zr}^{ox}$ , on peut écrire que, d'après C.3 :

$$\boxed{V^{ox} = \frac{M^{ox}}{\rho^{ox}} \varphi n_{Zr}} \quad (C.5)$$

Le volume de métal, considéré comme étant saturé d'oxygène dans la zone de mélange, est donné par :

$$V^m = \frac{M^{Zr(O)}}{\rho^{Zr(O)}} n_{Zr(O)} \quad (C.6)$$

avec :

- $M^{Zr(O)}$  la masse molaire de la solution solide Zr-O en kg/mol,
- $\rho^{Zr(O)}$  sa masse volumique en kg/m<sup>3</sup>,
- $n_{Zr(O)}$  le nombre de moles de solution solide.

D'après la définition de  $\varphi$  et l'Equation B.12 de l'Annexe B :

$$\begin{aligned} n_{Zr(O)} &= n_{Zr}^m + n_O^m \\ &= (1 - \varphi)n_{Zr} + \frac{C_s}{1 - C_s}(1 - \varphi)n_{Zr} \\ &= \frac{1 - \varphi}{1 - C_s} n_{Zr} \end{aligned} \quad (C.7)$$

Donc :

$$\boxed{V^m = \left( \frac{M^{Zr(O)}}{\rho^{Zr(O)}} \right) \left( \frac{1 - \varphi}{1 - C_s} \right) n_{Zr}} \quad (C.8)$$

Remplaçons maintenant les expressions C.5 et C.7 dans l'expression C.2 de la fraction volumique d'oxyde :

$$f = \frac{\frac{M^{ox}}{\rho^{ox}} \varphi}{\frac{M^{ox}}{\rho^{ox}} \varphi + \frac{M^{Zr(O)}}{\rho^{Zr(O)}} \frac{1 - \varphi}{1 - C_s}} \quad (C.9)$$

On peut donc exprimer le coefficient de diffusion  $D^*$  de l'oxygène dans la zone de mélange en fonction  $\varphi$  en injectant l'expression C.9 dans C.1.

Les valeurs utilisées pour les différents paramètres sont regroupées dans le Tableau C.1.

Paramètre	Valeur	Désignation
$M^{ox}$	123 g/mol	Masse molaire de la zircone
$M^{Zr(O)}$	97,72 g/mol	Masse molaire du zirconium saturé en oxygène
$\rho^{ox}$	5,8 g/m <sup>3</sup>	Masse volumique de l'oxyde
$\rho^{Zr(O)}$	6,776 g/m <sup>3</sup>	Masse volumique du zirconium saturé en oxygène
$C_s$	0,29	Limite de saturation en oxygène du zirconium (fraction atomique)

TABLE C.1 – Valeurs utilisées pour calculer  $f_v^{ox}$ .

# Annexe D

## Solution analytique de Fick

On suppose que la vitesse d'oxydation est limitée par la diffusion des lacunes donc l'évolution temporelle de l'épaisseur  $X$  de l'oxyde peut être exprimée en fonction du flux des lacunes (noté  $J_V$ ) :

$$\frac{dX}{dt} = V_e J_V \quad (\text{D.1})$$

avec  $V_e$  le volume molaire de la zircone.

D'après la loi de Fick, on peut exprimer le flux  $J_V$  en fonction du gradient de la concentration en lacunes  $C_V$  de la manière suivante (diffusion unidirectionnelle) :

$$J_V = -D_V \frac{\partial C_V}{\partial x} \quad (\text{D.2})$$

En supposant que le régime est pseudo-stationnaire et donc que le gradient de concentration est linéaire dans l'épaisseur de l'oxyde, l'équation D.2 peut s'écrire :

$$J_V = -D_V \frac{C_{V_{ext}} - C_{V_{int}}}{X} \quad (\text{D.3})$$

avec  $C_{V_{ext}}$  et  $C_{V_{int}}$ , les concentrations en lacunes d'oxygène à l'interface externe et interne.

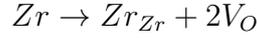
L'équation D.1 devient :

$$\frac{dX}{dt} = -V_e D_V \frac{C_{V_{ext}} - C_{V_{int}}}{X} \quad (\text{D.4})$$

Montrons que  $C_{V_{ext}}$  est négligeable devant  $C_{V_{int}}$ . Pour cela, factorisons l'expression D.4 par  $C_{V_{int}}$  et cherchons à exprimer les concentrations en lacunes en fonction des constantes de réaction.

$$\frac{dX}{dt} = -V_e D_V \frac{C_{V_{int}} \left( \frac{C_{V_{ext}}}{C_{V_{int}}} - 1 \right)}{X} \quad (\text{D.5})$$

A l'interface interne a lieu la réaction d'oxydation suivante :



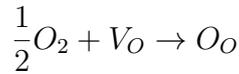
La constante de réaction s'écrit :

$$K_{int} = [\text{V}_O]^2 = C_{V_{int}}^2$$

Ce qui nous permet d'obtenir une expression de  $C_{V_{int}}$  en fonction de  $K_{int}$  :

$$\boxed{C_{V_{int}} = K_{int}^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{D.6})$$

A l'interface externe a lieu la réaction suivante :



La constante de réaction externe s'écrit :

$$K_{ext} = \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} [\text{V}_O]} = \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} C_{V_{ext}}}$$

Ce qui nous permet d'obtenir une expression de  $C_{V_{ext}}$  en fonction de  $K_{ext}$  :

$$\boxed{C_{V_{ext}} = \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} K_{ext}}} \quad (\text{D.7})$$

Le rapport  $\frac{C_{V_{ext}}}{C_{V_{int}}}$  s'exprime donc, d'après les équations D.6 et D.7 :

$$\frac{C_{V_{ext}}}{C_{V_{int}}} = \left( \frac{1}{P_{\text{O}_2} K_g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{D.8})$$

avec  $K_g = K_{int} K_{ext}^2$  la constante d'équilibre de la réaction globale  $\text{Zr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$ .

Finalement, on peut exprimer l'évolution de l'épaisseur d'oxyde de la manière suivante (d'après l'équation D.8) :

---


$$\frac{dX}{dt} = -V_e D_V \frac{C_{V_{int}} \left( \left( \frac{1}{P_{O_2} K_g} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right)}{X} \quad (\text{D.9})$$

Or, la constante d'équilibre  $K_g$  étant très grande, on peut négliger le terme à la puissance  $\frac{1}{2}$  :

$$\frac{dX}{dt} = D_V C_{V_{int}} \frac{V_e}{X} \quad (\text{D.10})$$

On intègre cette dernière équation entre l'instant initial  $t_0 = 0$  et l'instant  $t$  et on obtient l'expression de l'évolution de l'épaisseur de zircone dans le temps :

$$X = \sqrt{2D_V C_{V_{int}} V_e t} \quad (\text{D.11})$$

# Annexe E

## Couplage diffusion/mécanique

### E.1 Effet Dollins

Dans un solide seulement soumis à la pression atmosphérique, le coefficient de diffusion  $D$  suit une loi d'Arrhenius ([Adda et Philibert, 1966](#)) telle que :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right) \quad (\text{E.1})$$

avec :

- $D_0$  une constante dépendant du système cristallin ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),
- $\Delta G_0$  l'énergie d'activation pour un saut atomique élémentaire (J),
- $k$  la constante de Boltzmann (J/K),
- $T$  la température (K).

Considérons maintenant le cas où le solide est soumis à une contrainte hydrostatique  $\sigma_H$ . La contrainte hydrostatique est égale à l'opposée de la pression  $p$  (Pa) :

$$\sigma_H = \frac{1}{3} \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma}) = -p \quad (\text{E.2})$$

La pression, suivant son signe, favorise ou non les sauts atomiques. En effet, Les équations de Maxwell permettent d'écrire :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = V_A \quad (\text{E.3})$$

avec :

- $G$  l'énergie de Gibbs (J),
- $V_A$  un volume d'activation ( $\text{m}^3$ ) indépendant de la pression, qui correspond à la variation de volume du cristal causée par un saut atomique.

Il y a donc une partie  $\Delta G^p$  de la variation de l'énergie de Gibbs qui provient de la variation de pression entre l'état initial et l'état courant. D'après l'Equation E.3, on peut écrire :

$$\Delta G^p = pV_A \quad (\text{E.4})$$

En combinant les Equations E.1, E.2 et E.4, on obtient :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\sigma_H V_A}{kT}\right) \quad (\text{E.5})$$

L'Equation E.5 peut s'écrire :

$$D = D_{\sigma_0} \exp\left(\frac{\sigma_H V_A}{kT}\right) \quad (\text{E.6})$$

avec  $D_{\sigma_0}$  le coefficient de diffusion dans le milieu lorsqu'il est libre de contrainte.

Une espèce diffusant dans un milieu sous pression positive, c'est-à-dire dans un état de compression, a donc un coefficient de diffusion plus faible que dans le même milieu soumis seulement à la pression atmosphérique. En effet, la probabilité des sauts atomiques est réduite à cause de la taille des sites diminuée par la compression.

Pour la zircone, le volume d'activation est pris égal à 0,8 fois le volume atomique de l'oxygène. Cette valeur a été obtenue par Dollins et Jursich (1983) par ajustement de leur modèle avec des expériences d'oxydation de Zircaloy-2 à 500 °C. C'est pourquoi nous avons appelé cet effet de la contrainte sur la diffusion « l'effet Dollins ».

## E.2 Effet Stephenson

Selon la thermodynamique des phénomènes irréversibles, le flux de diffusion  $j_k$  ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ) de l'espèce  $k$  est proportionnel au gradient du potentiel chimique  $\tilde{\mu}_k$  généralisé ( $\text{J}/\text{mol}$ ). Dans

le cas d'une diffusion unidirectionnelle selon  $x$ , on peut écrire :

$$j_k = -\frac{c_k D_k}{RT} \frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} \quad (\text{E.7})$$

- $c_k$  la concentration volumique ( $\text{mol/m}^3$ ) de l'espèce  $k$ ,
- $R$  la constante des gaz parfaits ( $\text{J/mol/K}$ ),
- $T$  la température ( $\text{K}$ ).

Considérons l'espèce  $k$  comme des lacunes d'oxygène ( $V$ ). La présence de contraintes modifie le potentiel chimique généralisé des lacunes d'oxygène ( $\tilde{\mu}_V$ ) et donc, le flux  $j_V$ . Le potentiel chimique généralisé est défini comme une fonction de la concentration en lacunes d'oxygène  $c_V$  et de la contrainte hydrostatique  $\sigma_H$  (Stephenson, 1988; Geguzin et Krivoglaz, 1973) :

$$\tilde{\mu}_V = \mu_V^0 + RT \ln C_V + \Omega_V N_A \sigma_H \quad (\text{E.8})$$

avec :

- $\mu_V^0$  le potentiel chimique standard des lacunes à l'état standard,
- $C_V$  la fraction molaire de lacunes d'oxygène,
- $\Omega_V$  le volume d'une lacune d'oxygène,
- $N_A$  le nombre d'Avogadro.

En combinant les Equations E.7 et E.8, le flux de diffusion des lacunes d'oxygène en présence de contraintes devient :

$$j_V = -D_V \frac{\partial c_V}{\partial x} - D_V \frac{\Omega_V}{kT} \frac{\partial \sigma_H}{\partial x} c_V \quad (\text{E.9})$$

L'Equation E.9 peut être exprimée en termes de vitesse de diffusion  $J_V$  et de fraction molaire  $C_V$  :

$$J_V = -D_V \frac{\partial C_V}{\partial x} - D_V \frac{\Omega_V}{kT} \frac{\partial \sigma_H}{\partial x} C_V \quad (\text{E.10})$$

Les anions d'oxygène diffuse dans le sens opposé des lacunes d'oxygène :

$$J_O = -J_V \quad (\text{E.11})$$

et la fraction molaire de lacunes d'oxygène peut être calculée par :

$$C_V = C_O^A - C_O \quad (\text{E.12})$$

où  $C_O^A$  est la fraction molaire d'oxygène dans une couche de zircone stœchiométrique.  $C_O^A$  est égale à  $\frac{2}{3}$  (voir Figure 1.8, p. 25).

En supposant que  $D_O \sim D_V$  et que  $\Omega_O \sim \Omega_V$  et en combinant les Equations E.10, E.11 et E.12, la vitesse de diffusion de l'oxygène en présence de contraintes est :

$$J_O = -D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} + D_O \frac{\Omega_O}{kT} \frac{\partial \sigma_H}{\partial x} (C_O^A - C_O) \quad (\text{E.13})$$

# Annexe F

## Tenseurs des modules élastiques

$\tilde{C}^{CLDH}$ pour la région A					
RAZ5	$\begin{bmatrix} 330 & 153 & 92 & -5 & -7 & 0,8 \\ 153 & 358 & 102 & -4 & 3 & -30 \\ 92 & 102 & 282 & 2 & -3 & -19 \\ -5 & -4 & 2 & 95 & -16 & -5 \\ -7 & 3 & -3 & -16 & 102 & -2 \\ 0,7 & -31 & -19 & -5 & -2 & 108 \end{bmatrix}$	RAZ6	$\begin{bmatrix} 326 & 154 & 92 & 0,4 & -3 & 3 \\ 154 & 359 & 99 & -0,2 & 2 & -13 \\ 92 & 99 & 281 & 0,8 & -2 & -8 \\ 0,2 & -0,4 & 0,7 & 94 & -8 & -3 \\ -3 & 1 & -2 & -8 & 100 & -0,3 \\ 3 & -13 & -8 & -3 & -0,3 & 107 \end{bmatrix}$		
RAZ3	$\begin{bmatrix} 321 & 154 & 92 & -2 & -3 & 1 \\ 154 & 358 & 101 & -2 & 4 & -22 \\ 92 & 101 & 285 & -0,7 & -2 & -14 \\ -2 & -2 & -0,8 & 92 & -12 & -4 \\ -3 & 4 & -2 & -12 & 103 & -1 \\ 1 & -22 & -14 & -4 & -1 & 111 \end{bmatrix}$	RAZ4	$\begin{bmatrix} 329 & 154 & 91 & 0,2 & 0,5 & 0,2 \\ 154 & 356 & 100 & -0,1 & 0,9 & -13 \\ 91 & 100 & 281 & -0,4 & 0,3 & -8 \\ 0 & -0,2 & -0,4 & 94 & -6 & -1 \\ 0,4 & 0,9 & 0,2 & -6 & 101 & -0,8 \\ 0,1 & -13 & -8 & -1 & -0,8 & 107 \end{bmatrix}$		
RAZ1	$\begin{bmatrix} 320 & 150 & 96 & 3 & -1 & 0,4 \\ 150 & 352 & 100 & 2 & 6 & -21 \\ 96 & 100 & 290 & -2 & -1 & -13 \\ 3 & 2 & -2 & 93 & -10 & -3 \\ -1 & 6 & -1 & -10 & 102 & 0 \\ 0,4 & -21 & -13 & -3 & 0 & 109 \end{bmatrix}$	RAZ2	$\begin{bmatrix} 320 & 152 & 94 & 0,2 & -5 & 4 \\ 152 & 357 & 99 & 0 & 1 & -9 \\ 94 & 99 & 285 & -1 & -3 & -6 \\ 0 & 0 & -1 & 92 & -7 & -3 \\ -5 & 0,9 & -3 & -7 & 101 & -0,7 \\ 4 & -10 & -6 & -3 & -0,7 & 109 \end{bmatrix}$		

TABLE F.1 – Tenseurs des modules élastiques obtenus en CLDH avec les orientations cristallines des 6 zones de la région A (RAZ1 = Région A Zone 1).

$\tilde{C}^{CLCH}$ pour la région A					
RAZ5	$\begin{bmatrix} 321 & 152 & 91 & -5 & -7 & -1 \\ 152 & 353 & 102 & -4 & 3 & -32 \\ 91 & 102 & 279 & 2 & -3 & -20 \\ -5 & -4 & 2 & 92 & -16 & -5 \\ -7 & 3 & -3 & -16 & 100 & -2 \\ -1 & -32 & -20 & -5 & -2 & 105 \end{bmatrix}$	RAZ6	$\begin{bmatrix} 318 & 152 & 91 & 1 & -3 & 2 \\ 152 & 354 & 97 & 0 & 1 & -14 \\ 91 & 97 & 278 & 0 & -2 & -9 \\ 1 & 0 & 0 & 92 & -8 & -3 \\ -3 & 1 & -2 & -8 & 97 & -1 \\ 2 & -14 & -9 & -3 & -1 & 104 \end{bmatrix}$		
RAZ3	$\begin{bmatrix} 312 & 153 & 91 & -2 & -3 & -1 \\ 153 & 352 & 100 & -2 & 4 & -23 \\ 91 & 100 & 283 & -1 & -3 & -15 \\ -2 & -2 & -1 & 89 & -12 & -4 \\ -3 & 4 & -2 & -12 & 100 & -1 \\ -1 & -23 & -15 & -4 & -1 & 107 \end{bmatrix}$	RAZ4	$\begin{bmatrix} 321 & 153 & 90 & 1 & 1 & -1 \\ 153 & 349 & 98 & 0 & 1 & -14 \\ 90 & 98 & 278 & -1 & 0 & -9 \\ 1 & 0 & -1 & 90 & -6 & -1 \\ 1 & 1 & 0 & -6 & 98 & -1 \\ -1 & -13 & -9 & -1 & -1 & 103 \end{bmatrix}$		
RAZ1	$\begin{bmatrix} 311 & 148 & 94 & 3 & -1 & -1 \\ 148 & 346 & 99 & 2 & 6 & -21 \\ 94 & 99 & 287 & -2 & -2 & -14 \\ 3 & 2 & -2 & 90 & -10 & -3 \\ -1 & 6 & -2 & -10 & 100 & 0 \\ -1 & -21 & -13 & -3 & 0 & 106 \end{bmatrix}$	RAZ2	$\begin{bmatrix} 312 & 151 & 93 & 0 & -5 & 3 \\ 151 & 351 & 97 & 0 & 1 & -10 \\ 93 & 97 & 282 & -1 & -3 & -7 \\ 0 & 0 & -1 & 89 & -7 & -3 \\ -5 & 1 & -3 & -7 & 98 & -1 \\ 3 & -10 & -7 & -3 & -1 & 106 \end{bmatrix}$		

TABLE F.2 – Tenseurs des modules élastiques obtenus en CLCH avec les orientations cristallines des 6 zones de la région A (RAZ1 = Région A Zone 1).

$\tilde{C}^{CLDH}$ pour la région B					
RBZ5	$\begin{bmatrix} 336 & 155 & 94 & 5 & 16 & 0,8 \\ 155 & 363 & 97 & 5 & -4 & 20 \\ 94 & 97 & 274 & 5 & 9 & 11 \\ 5 & 5 & 5 & 97 & 11 & 10 \\ 16 & -4 & 9 & 11 & 99 & 2 \\ 0,8 & 20 & 11 & 10 & 2 & 105 \end{bmatrix}$	RBZ6	$\begin{bmatrix} 328 & 153 & 93 & 9 & 11 & -3 \\ 153 & 356 & 100 & 10 & -6 & 16 \\ 93 & 100 & 283 & 2 & 7 & 9 \\ 9 & 10 & 2 & 94 & 10 & 8 \\ 11 & -6 & 7 & 10 & 102 & 3 \\ -3 & 15 & 9 & 8 & 3 & 109 \end{bmatrix}$		
RBZ3	$\begin{bmatrix} 342 & 156 & 93 & 4 & 18 & 3 \\ 156 & 354 & 98 & 4 & -4 & 19 \\ 93 & 98 & 276 & 4 & 12 & 11 \\ 4 & 4 & 4 & 97 & 10 & 11 \\ 18 & -4 & 11 & 10 & 101 & 1 \\ 3 & 18 & 11 & 11 & 1 & 105 \end{bmatrix}$	RBZ4	$\begin{bmatrix} 330 & 154 & 91 & 10 & 10 & -0,6 \\ 154 & 360 & 101 & 10 & -6 & 22 \\ 91 & 101 & 279 & 2 & 6 & 13 \\ 10 & 10 & 2 & 95 & 12 & 8 \\ 10 & -6 & 6 & 12 & 101 & 3 \\ -0,7 & 21 & 13 & 8 & 3 & 107 \end{bmatrix}$		
RBZ1	$\begin{bmatrix} 344 & 154 & 97 & 2 & 5 & 7 \\ 154 & 316 & 97 & 2 & -0,5 & -2 \\ 97 & 97 & 294 & -0,9 & 5 & 6 \\ 2 & 2 & -1 & 89 & -4 & 2 \\ 5 & -0,6 & 5 & -4 & 112 & 0,3 \\ 7 & -2 & 6 & 2 & 0,3 & 107 \end{bmatrix}$	RBZ2	$\begin{bmatrix} 328 & 154 & 92 & 12 & 3 & 4 \\ 154 & 347 & 102 & 12 & -7 & 14 \\ 92 & 102 & 286 & 0,1 & 4 & 11 \\ 12 & 12 & 0 & 91 & 6 & 5 \\ 3 & -7 & 3 & 6 & 104 & 3 \\ 4 & 14 & 11 & 5 & 3 & 110 \end{bmatrix}$		

TABLE F.3 – Tenseurs des modules élastiques obtenus en CLDH avec les orientations cristallines des 6 zones de la région B (RBZ1 = Région B Zone 1).

$\tilde{C}^{CLCH}$ pour la région B					
RBZ5	$\begin{bmatrix} 328 & 154 & 92 & 6 & 16 & 2 \\ 154 & 357 & 96 & 6 & -4 & 21 \\ 92 & 96 & 271 & 5 & 10 & 12 \\ 6 & 6 & 5 & 95 & 11 & 10 \\ 16 & -3 & 10 & 11 & 96 & 1 \\ 2 & 21 & 12 & 10 & 1 & 102 \end{bmatrix}$	RBZ6			
RBZ3	$\begin{bmatrix} 335 & 155 & 92 & 4 & 19 & 4 \\ 155 & 346 & 97 & 4 & -3 & 19 \\ 92 & 97 & 273 & 4 & 12 & 11 \\ 4 & 5 & 4 & 94 & 10 & 11 \\ 19 & -3 & 12 & 10 & 97 & 1 \\ 4 & 19 & 11 & 11 & 1 & 102 \end{bmatrix}$	RBZ4	$\begin{bmatrix} 323 & 153 & 90 & 11 & 11 & 1 \\ 153 & 354 & 100 & 11 & -6 & 23 \\ 90 & 100 & 277 & 2 & 7 & 13 \\ 11 & 11 & 2 & 92 & 12 & 8 \\ 11 & -6 & 7 & 12 & 98 & 2 \\ 1 & 23 & 13 & 8 & 2 & 105 \end{bmatrix}$		
RBZ1	$\begin{bmatrix} 335 & 151 & 96 & 2 & 5 & 7 \\ 151 & 305 & 95 & 2 & 0 & -3 \\ 96 & 95 & 290 & -1 & 5 & 5 \\ 2 & 2 & -1 & 86 & -4 & 2 \\ 5 & 0 & 5 & -4 & 108 & 0 \\ 7 & -3 & 5 & 2 & 0 & 104 \end{bmatrix}$	RBZ2	$\begin{bmatrix} 320 & 153 & 91 & 13 & 4 & 5 \\ 153 & 339 & 101 & 12 & -7 & 14 \\ 91 & 101 & 283 & 0 & 4 & 11 \\ 13 & 12 & 0 & 88 & 7 & 5 \\ 4 & -7 & 4 & 7 & 101 & 2 \\ 5 & 14 & 11 & 5 & 2 & 106 \end{bmatrix}$		

TABLE F.4 – Tenseurs des modules élastiques obtenus en CLCH avec les orientations cristallines des 6 zones de la région B (RBZ1 = Région B Zone 1).

$\tilde{C}^{CLDH}$ pour la région C					
RCZ5		RCZ6	$\begin{bmatrix} 335 & 151 & 96 & -2 & -4 & -3 \\ 151 & 330 & 97 & -2 & -0,3 & -7 \\ 96 & 97 & 294 & 2E-1 & -0,8 & -4 \\ -2 & -2 & 0,1 & 91 & -2 & -1 \\ -4 & -0,4 & -0,9 & -2 & 105 & -0,4 \\ -3 & -7 & -4 & -1 & -0,4 & 106 \end{bmatrix}$		
RCZ3	$\begin{bmatrix} 328 & 152 & 95 & -5 & -2 & 0,2 \\ 152 & 333 & 98 & -5 & 1 & 6 \\ 95 & 98 & 296 & -3 & -0,3 & 3 \\ -6 & -5 & -3 & 89 & 2 & -0,8 \\ -2 & 0,9 & -0,5 & 2 & 106 & -3 \\ 0,1 & 6 & 3 & -0,8 & -3 & 108 \end{bmatrix}$		RCZ4	$\begin{bmatrix} 334 & 155 & 94 & -8 & -15 & 2 \\ 155 & 341 & 98 & -8 & -0,6 & 16 \\ 94 & 98 & 288 & -5 & -9 & 9 \\ -8 & -8 & -5 & 91 & 5 & -5 \\ -15 & -0,6 & -9 & 5 & 105 & -4 \\ 2 & 15 & 9 & -5 & -4 & 107 \end{bmatrix}$	
RCZ1	$\begin{bmatrix} 343 & 158 & 93 & -17 & -14 & 1 \\ 158 & 342 & 98 & -17 & 1 & 23 \\ 93 & 98 & 282 & -7 & -8 & 12 \\ -17 & -18 & -7 & 92 & 9 & -6 \\ -14 & 1 & -8 & 9 & 106 & -8 \\ 1 & 23 & 12 & -6 & -8 & 107 \end{bmatrix}$		RCZ2	$\begin{bmatrix} 330 & 158 & 93 & -18 & -11 & 2 \\ 158 & 351 & 99 & -18 & -3 & 25 \\ 93 & 99 & 283 & -6 & -4 & 13 \\ -18 & -18 & -6 & 92 & 9 & -1 \\ -11 & -3 & -4 & 9 & 104 & -9 \\ 2 & 25 & 13 & -1 & -9 & 109 \end{bmatrix}$	

TABLE F.5 – Tenseurs des modules élastiques obtenus en CLDH avec les orientations cristallines des 6 zones de la région C (RCZ1 = Région C Zone 1).

$\tilde{C}^{CLCH}$ pour la région C					
RCZ5		RCZ6	$\begin{bmatrix} 329 & 149 & 95 & -3 & -4 & -3 \\ 149 & 323 & 96 & -3 & -1 & -7 \\ 95 & 96 & 290 & 0 & -1 & -4 \\ -3 & -2 & 0 & 88 & -2 & -1 \\ -4 & 0 & -1 & -2 & 102 & 0 \\ -3 & -7 & -4 & -1 & 0 & 104 \end{bmatrix}$		
RCZ3	$\begin{bmatrix} 320 & 149 & 94 & -6 & -2 & 0 \\ 149 & 325 & 96 & -5 & 1 & 6 \\ 94 & 96 & 293 & -3 & -1 & 3 \\ -6 & -5 & -3 & 87 & 2 & -1 \\ -2 & 1 & -1 & 2 & 103 & -3 \\ 1 & 6 & 4 & -1 & -3 & 105 \end{bmatrix}$		RCZ4	$\begin{bmatrix} 327 & 153 & 93 & -9 & -16 & 2 \\ 153 & 335 & 97 & -9 & -1 & 16 \\ 93 & 97 & 285 & -5 & -9 & 9 \\ -8 & -9 & -5 & 89 & 5 & -5 \\ -16 & -1 & -9 & 5 & 102 & -4 \\ 2 & 16 & 9 & -5 & -4 & 105 \end{bmatrix}$	
RCZ1	$\begin{bmatrix} 338 & 158 & 92 & -18 & -15 & 2 \\ 158 & 336 & 97 & -19 & 1 & 24 \\ 92 & 97 & 280 & -7 & -8 & 12 \\ -18 & -18 & -7 & 90 & 9 & -6 \\ -15 & 1 & -8 & 9 & 103 & -8 \\ 2 & 24 & 12 & -6 & -8 & 105 \end{bmatrix}$		RCZ2	$\begin{bmatrix} 324 & 157 & 92 & -19 & -13 & 2 \\ 158 & 347 & 98 & -19 & -4 & 26 \\ 92 & 98 & 281 & -7 & -4 & 13 \\ -19 & -19 & -6 & 91 & 9 & -1 \\ -12 & -4 & -4 & 9 & 102 & -9 \\ 3 & 26 & 14 & -1 & -9 & 106 \end{bmatrix}$	

TABLE F.6 – Tenseurs des modules élastiques obtenus en CLCH avec les orientations cristallines des 6 zones de la région C (RCZ1 = Région C Zone 1).

$\tilde{C}^{CLDH}$ pour la région D					
RDZ5	$\begin{bmatrix} 345 & 152 & 95 & 2 & -18 & -1 \\ 152 & 356 & 95 & 1 & 2 & -2 \\ 95 & 95 & 276 & 1 & -12 & -3 \\ 2 & 0,8 & 1 & 97 & -0,4 & -9 \\ -18 & 2 & -12 & -0,4 & 98 & 0,7 \\ -1 & -2 & -3 & -9 & 0,7 & 102 \end{bmatrix}$	RDZ6	$\begin{bmatrix} 342 & 153 & 94 & 1 & -15 & -1 \\ 153 & 358 & 96 & -0,1 & 6 & 2 \\ 94 & 96 & 274 & 2 & -12 & -2 \\ 0,8 & -0,3 & 2 & 97 & 1 & -9 \\ -15 & 6 & -12 & 1 & 98 & 1 \\ -1 & 2 & -2 & -9 & 1 & 103 \end{bmatrix}$		
RDZ3	$\begin{bmatrix} 345 & 151 & 96 & 5 & -20 & -1 \\ 151 & 363 & 95 & 4 & 6 & 8 \\ 96 & 95 & 272 & 2 & -12 & 2 \\ 5 & 4 & 2 & 99 & 4 & -12 \\ -20 & 5 & -12 & 4 & 96 & 2 \\ -1 & 8 & 2 & -12 & 2 & 102 \end{bmatrix}$	RDZ4	$\begin{bmatrix} 345 & 152 & 94 & 2 & -11 & 1 \\ 152 & 349 & 97 & 1 & 5 & 5 \\ 94 & 97 & 276 & 1 & -10 & 0,5 \\ 2 & 0,9 & 1 & 96 & 1 & -7 \\ -11 & 5 & -10 & 1 & 99 & 1 \\ 1 & 5 & 0,4 & -7 & 1 & 103 \end{bmatrix}$		
RDZ1	$\begin{bmatrix} 325 & 154 & 96 & -7 & -21 & 4 \\ 154 & 351 & 96 & -7 & -0,3 & 15 \\ 97 & 96 & 287 & -4 & -12 & 9 \\ -7 & -8 & -4 & 92 & 4 & -8 \\ -21 & -0,4 & -12 & 4 & 103 & -4 \\ 4 & 15 & 9 & -8 & -4 & 108 \end{bmatrix}$	RDZ2	$\begin{bmatrix} 350 & 150 & 98 & -1 & -20 & 4 \\ 150 & 341 & 95 & -2 & 4 & 7 \\ 98 & 95 & 278 & -2 & -13 & 1 \\ -2 & -2 & -2 & 97 & 1 & -11 \\ -20 & 4 & -13 & 1 & 101 & -0,9 \\ 3 & 7 & 1 & -11 & -0,9 & 102 \end{bmatrix}$		

TABLE F.7 – Tenseurs des modules élastiques obtenus en CLDH avec les orientations cristallines des 6 zones de la région D (RDZ1 = Région D Zone 1).

$\tilde{C}^{CLCH}$ pour la région D					
RDZ5	$\begin{bmatrix} 338 & 152 & 94 & 2 & -18 & -1 \\ 152 & 348 & 94 & 1 & 1 & -2 \\ 94 & 94 & 272 & 1 & -12 & -3 \\ 2 & 1 & 1 & 94 & 0 & -9 \\ -18 & 1 & -12 & 0 & 95 & 1 \\ -1 & -2 & -3 & -9 & 1 & 99 \end{bmatrix}$	RDZ6	$\begin{bmatrix} 335 & 152 & 93 & 1 & -15 & -1 \\ 152 & 351 & 94 & 0 & 5 & 2 \\ 93 & 94 & 271 & 2 & -13 & -2 \\ 1 & 0 & 2 & 94 & 2 & -10 \\ -15 & 5 & -13 & 2 & 95 & 1 \\ -1 & 2 & -2 & -10 & 1 & 100 \end{bmatrix}$		
RDZ3	$\begin{bmatrix} 338 & 151 & 94 & 5 & -20 & -1 \\ 151 & 357 & 93 & 4 & 5 & 8 \\ 94 & 93 & 269 & 2 & -13 & 2 \\ 5 & 4 & 2 & 97 & 4 & -12 \\ -20 & 5 & -13 & 4 & 94 & 2 \\ -1 & 8 & 2 & -12 & 2 & 99 \end{bmatrix}$	RDZ4	$\begin{bmatrix} 338 & 151 & 93 & 2 & -10 & 2 \\ 151 & 342 & 96 & 1 & 5 & 5 \\ 93 & 96 & 273 & 1 & -11 & 0 \\ 2 & 1 & 2 & 93 & 2 & -7 \\ -10 & 5 & -11 & 2 & 97 & 1 \\ 2 & 5 & 0 & -7 & 1 & 100 \end{bmatrix}$		
RDZ1	$\begin{bmatrix} 319 & 153 & 96 & -8 & -22 & 5 \\ 153 & 345 & 96 & -8 & -1 & 16 \\ 96 & 96 & 285 & -4 & -13 & 9 \\ -8 & -8 & -4 & 90 & 4 & -8 \\ -22 & -1 & -12 & 4 & 101 & -4 \\ 5 & 16 & 9 & -8 & -4 & 106 \end{bmatrix}$	RDZ2	$\begin{bmatrix} 345 & 150 & 97 & -2 & -21 & 4 \\ 150 & 335 & 94 & -3 & 3 & 7 \\ 97 & 94 & 275 & -2 & -14 & 1 \\ -2 & -3 & -2 & 94 & 1 & -11 \\ -21 & 3 & -14 & 1 & 98 & -1 \\ 4 & 7 & 1 & -11 & -1 & 100 \end{bmatrix}$		

TABLE F.8 – Tenseurs des modules élastiques obtenus en CLCH avec les orientations cristallines des 6 zones de la région D (RDZ1 = Région D Zone 1).



**Titre :** Modélisation numérique de la diffusion-corrosion des alliages de zirconium

**Mots clés :** zirconium, oxydation, diffusion, éléments finis, Polyèdres de Voronoï, contraintes de croissance

**Résumé :** Dans les réacteurs à Eau Pressurisée (REP), les pastilles d'uranium sont isolées de l'eau du circuit primaire par des gaines en alliages de zirconium (Zy-4, M5, ZIRLO). Ces gaines jouent un rôle crucial en termes de sûreté car elles sont la première barrière de confinement des produits de fission. En conditions nominales d'utilisation, la corrosion des gaines induite par l'environnement du circuit primaire (320 °C, 155 bars, présence de lithium et de bore) se traduit par l'oxydation du zirconium et la formation de phases fragiles d'hydrures de zirconium sous l'interface oxyde/métal. Ces phénomènes couplés affectent la tenue mécanique de la gaine et, in fine, limitent la durée de vie des assemblages combustibles en réacteur (~ 5 ans). Ce travail vise à mieux comprendre le phénomène de corrosion des alliages de zirconium.

Dans un premier temps, une modélisation par éléments finis de la diffusion-corrosion du Zircaloy-4 a été réalisée pour simuler la cinétique d'oxydation observée expérimentalement. Le modèle analytique de Wagner prédit une évolution de l'épaisseur d'oxyde proportionnelle à la racine carrée du

temps (régime parabolique). En pratique, la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 en autoclave s'écarte de la loi parabolique et est quasiment cubique. Plusieurs phénomènes sont susceptibles d'expliquer cette différence entre la cinétique expérimentale et le modèle analytique, notamment la présence de fortes contraintes de compression au sein de la couche d'oxyde. La prise en compte dans la modélisation de l'effet des contraintes sur la diffusion de l'oxygène permet de simuler et d'expliquer cet écart à la loi parabolique.

Dans un second temps, nous avons simulé par éléments finis la diffusion de l'oxygène à travers une couche polycristalline de zircone. Les grains de zircone sont modélisés par un agrégat de polyèdres de Voronoï. Un espace entre les polyèdres est également maillé pour modéliser les joints de grains. Ces échantillons numériques ont été utilisés pour étudier l'effet de la microstructure et de la microtexture des couches de zircone. Les simulations sont nourries par les données expérimentales obtenues sur des lames minces de zircone formées sur Zircaloy-4 et hydrure de zirconium.

**Title :** Finite element modeling of zirconium-based alloys corrosion

**Keywords :** zirconium, oxidation, diffusion, finite element, Voronoi tessellation, growth stress

**Abstract:** In Pressurized Water Reactor (PWR), zirconium-based alloy cladding tubes are immersed in high pressure water containing boron (1000 wt. ppm) and lithium (2 wt. ppm) at high temperature (320 °C). The corrosion induced by this environment is mainly due to the oxidation of the zirconium which transforms in zirconia. This phenomenon is one of the limiting factors of the in-pile fuel rod lifetime (~ 5years). Therefore, it is important to predict the corrosion process of zirconium based alloys in PWR conditions.

Zirconium-based alloys oxidation is sub-parabolic inlike the Wagner theory which predicts a parabolic kinetics. Two finite element models were developed to simulate this phenomenon: the diffuse interface model and the sharp interface model. Both simulate parabolic oxidation kinetics. The growth stress effects on oxygen diffusion were studied to explain the gap between theory and experience.

Taking into account the influence of the hydrostatic stress and its gradient into the oxygen flux expression, sub-parabolic oxidation kinetics were simulated. The sub-parabolic behavior of the oxidation kinetics can be explained by a non-uniform compressive stress level into the oxide layer.

Simulations of oxygen diffusion through polycrystalline layer of zirconia were performed. Zirconia grains are modelled by Voronoi tessellation and a space between grains is meshed to model grain boundaries. These numerical samples are used to study the effect of zirconia microstructure and microtexture on oxygen diffusion. Experimental data from thin foils of zirconia formed on Zircaloy-4 and zirconium hydrure are used in the simulations.

