



**HAL**  
open science

# Etude de l'application d'une tension électrique sur la cinétique d'oxydation contrôlée par diffusion à haute température

Juan Carlos Pereira Ibarra

► **To cite this version:**

Juan Carlos Pereira Ibarra. Etude de l'application d'une tension électrique sur la cinétique d'oxydation contrôlée par diffusion à haute température. Génie des procédés. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSEM011 . tel-03412673

**HAL Id: tel-03412673**

**<https://theses.hal.science/tel-03412673>**

Submitted on 3 Nov 2021

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

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



N°d'ordre NNT : 2020LYSEM011

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**l'Ecole des Mines de Saint-Etienne**

**Ecole Doctorale N° 488**  
**Sciences, Ingénierie, Santé**

**Spécialité de doctorat** : Génie de Procédés

Soutenue publiquement le 01/07/2020, par :  
**(Juan Carlos Pereira Ibarra)**

---

**ETUDE DE L'APPLICATION D'UNE  
TENSION ELECTRIQUE SUR LA  
CINETIQUE D'OXYDATION CONTROLEE  
PAR DIFFUSION A HAUTE  
TEMPERATURE.**

---

Devant le jury composé de :

Président :

Wouters, Yves

Professeur

Université Grenoble Alpes

Rapporteurs :

Vernoux, Philippe

Directeur de recherche

CNRS/ IRCELYon

Mathieu, Stéphane

Professeur

Institut Jean Lamour/Univ. Lorraine

Examineur :

Favergeon, Loïc

Maître de recherche

Ecole des Mines de Saint-Etienne

Directeur de thèse :

Viricelle, Jean-Paul

Directeur de recherche

Ecole des Mines de Saint-Etienne

Co-encadrant :

Breuil, Philippe

Ingénieur de recherche

Ecole des Mines de Saint-Etienne

Invitée :

Peres, Véronique

Ingénieure

ORANO



N°d'ordre NNT : 2020LYSEM011

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**l'Ecole des Mines de Saint-Etienne**

**Ecole Doctorale N° 488**  
**Sciences, Ingénierie, Santé**

**Spécialité de doctorat** : Génie de Procédés

Soutenue publiquement le 01/07/2020, par :  
**(Juan Carlos Pereira Ibarra)**

---

**ETUDE DE L'APPLICATION D'UNE  
TENSION ELECTRIQUE SUR LA  
CINETIQUE D'OXYDATION CONTROLEE  
PAR DIFFUSION A HAUTE  
TEMPERATURE.**

---

Devant le jury composé de :

Président :

Wouters, Yves

Professeur

Université Grenoble Alpes

Rapporteurs :

Vernoux, Philippe  
Mathieu, Stéphane

Directeur de recherche  
Professeur

CNRS/ IRCELYon  
Institut Jean Lamour/Univ. Lorraine

Examineur :

Favergeon, Loïc

Maître de recherche

Ecole des Mines de Saint-Etienne

Directeur de thèse :

Viricelle, Jean-Paul

Directeur de recherche

Ecole des Mines de Saint-Etienne

Co-encadrant :

Breuil, Philippe

Ingénieur de recherche

Ecole des Mines de Saint-Etienne

Invitée :

Peres, Véronique

Ingénieure

ORANO

## Spécialités doctorales

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
MECANIQUE ET INGENIERIE  
GENIE DES PROCÉDES  
SCIENCES DE LA TERRE  
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

## Responsables :

K. Wolski Directeur de recherche  
S. Drapier, professeur  
F. Gruy, Maître de recherche  
B. Guy, Directeur de recherche  
D. Graillot, Directeur de recherche

## Spécialités doctorales

MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
INFORMATIQUE  
SCIENCES DES IMAGES ET DES FORMES  
GENIE INDUSTRIEL  
MICROELECTRONIQUE

## Responsables

O. Roustant, Maître-assistant  
O. Boissier, Professeur  
JC. Pinoli, Professeur  
N. Absi, Maître de recherche  
Ph. Lalevée, Professeur

## EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

ABSI	Nabil	MR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	PR	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
CAMEIRAO	Ana	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
CHRISTIEN	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	MR	Sciences des Images et des Formes	SPIN
DEGEORGE	Jean-Michel	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DELAFOSSÉ	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DIENZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
BERGER-DOUCE	Sandrine	PR1	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FAUCHEU	Jenny	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Sciences de la Terre	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Sciences des Images et des Formes	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GONZALEZ FELIU	Jesus	MA(MDC)	Sciences économiques	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1	Génie des Procédés	SPIN
O CONNOR	Rodney Philip	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
OWENS	Rosin	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PERES	Véronique	MR	Génie des Procédés	SPIN
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Sciences des Images et des Formes	SPIN
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
SANAUR	Sébastien	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

École Nationale Supérieure des Mines

de Saint-Étienne

NNT : 2020LYSEM011

Juan Carlos PEREIRA IBARRA

## STUDY OF THE APPLICATION OF AN ELECTRIC TENSION ON THE KINETICS OXIDATION CONTROLLED BY DIFFUSION AT HIGH TEMPERATURE

Speciality: Process Engineering

Keywords: corrosion, oxidation, diffusion, oxygen, kinetics, thermogravimetry, polarization, electrical resistance, Zircaloy-4, zirconium, MASC

Abstract:

When the oxidation kinetics of a material are controlled by the diffusion of charged species (ions, electrons, ...) through the oxide layer, it is expected that an electrical potential difference applied between the internal and the external interfaces of the oxide could alter the oxidation rate. Although this phenomenon has been studied for many years, it has not been possible to reach a consensus to explain wide experimental results according to the nature of the material, the electrical properties of the oxide, the temperature and the oxidizing atmosphere.

The work presented in this thesis concerns the evaluation of the oxidation process under the influence of an external polarization. Thermogravimetric analysis technique coupled with the *in-situ* application of an electrical tension was used. Two types of materials were chosen: zirconium alloys (Zircaloy-4 and Zirconium 99.2% pure) and the metal and silicide composite (MASC).

For MASC, the results show that oxidation kinetic is accelerated with the application of electrical tension, regardless of the polarization direction. This phenomenon was attributed to heating of the sample by Joule effect. For zirconium alloys, we found that the oxidation rate remains independent on the applied tension. The study of polarization curves and the electrical modelling of the metal/oxide/electrode system have shown that it is not possible to reach the electrical potential difference necessary to modify the corrosion kinetic, due to the conductivity of the oxide and the existence of electrical resistance at the oxide/electrode interface.

École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne

NNT : 2020LYSEM011

Juan Carlos PEREIRA IBARRA

ETUDE DE L'APPLICATION D'UNE TENSION ELECTRIQUE SUR LA  
CINETIQUE D'OXYDATION CONTROLEE PAR DIFFUSION A HAUTE  
TEMPERATURE.

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs : corrosion, oxydation, diffusion, oxygène, cinétique, thermogravimétrie, polarisation, résistance électrique, Zircaloy-4, zirconium, MASC.

Résumé :

Lorsque la cinétique d'oxydation d'un matériau est contrôlée par la diffusion d'espèces chargées (ions, électrons, ...) à travers la couche d'oxyde, il est possible d'envisager qu'une différence de potentiel appliquée entre les interfaces interne et externe de l'oxyde puisse modifier la vitesse d'oxydation. Ce phénomène, bien qu'étudié depuis de longues années n'a pas permis d'aboutir à un consensus pour expliquer les résultats expérimentaux très divers selon la nature du matériau, les propriétés électriques de l'oxyde, la température et l'atmosphère oxydante.

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'évaluation du processus d'oxydation sous l'influence d'une polarisation externe. La technique d'analyse thermogravimétrique couplée avec l'application *in situ* d'une tension électrique a été employée. Deux types de matériaux ont été choisis : des alliages de zirconium (Zircaloy-4 et zirconium 99,2% pur) et le composite niobium/siliciures (MASC en anglais).

Pour le MASC, les résultats montrent que la cinétique d'oxydation s'accélère avec l'application de la tension électrique, quel que soit le sens de polarisation. Ce phénomène a été attribué à un échauffement de l'échantillon par effet Joule. Pour les alliages de zirconium, nous avons trouvé que la vitesse d'oxydation reste indépendante de la tension appliquée. L'étude des courbes de polarisation et la modélisation électrique du système métal/oxyde/électrode ont mis en évidence qu'il n'est pas possible d'atteindre une différence de potentiel suffisante pour modifier la cinétique de corrosion, en raison de la conductivité de l'oxyde et de l'existence d'une résistance électrique à l'interface oxyde/électrode.

# Remerciements

---

---

Je tiens tout d'abord à remercier l'équipe de professionnels de l'École de Mines de Saint-Étienne, notamment le groupe du département PTSI pour leur accueil chaleureux, leur appui, et leurs conseils. Leur collaboration a été essentielle pour mener à bien ce travail. Mes remerciements vont spécialement à Richard DROGO, à Laëtitia VIEILLE et à mes collègues thésards, qui ont permis de rendre ces années pleines d'échanges et de moments agréables dans la région stéphanoise.

Merci à Véronique PERES pour me confier ce projet de recherche. Je souhaiterais remercier en particulier mon directeur de thèse Jean-Paul VIRICELLE et mon encadrant Philippe BREUIL, d'avoir pris le relais du suivi de cette recherche et de m'avoir accordé leur confiance et leur disponibilité. Merci pour leur encadrement autour de cette thèse et leur temps, précieux, qu'ils ont voulu m'accorder pour m'apporter leur aide et me donner des conseils sur un sujet très complexe mais passionnant.

Pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteur et/ou jury de ma thèse, je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. Yves WOUTERS professeur à l'université Grenoble Alpes, M. Philippe VERNOUX directeur de recherche du CNRS, M. Stéphane MATTHIEU professeur à l'institut Jean Lamour de l'université Lorraine et M. Loïc FAVERGEON maître de recherche à l'École de Mines de Saint-Étienne.

Merci à mes proches pour leur soutien. Ils ont toute ma gratitude et mon estime.

Merci également à ma famille, le plus beau cadeau que la vie m'a donné.

Je remercie spécialement ma copine Marta, à qui j'aime beaucoup, pour être toujours à mes côtés.

Enfin, je tiens à dédier ce travail à mes parents Iliez IBARRA et Julio PEREIRA.



# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>8</b>
<b>Notations .....</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre I : étude bibliographique.....</b>	<b>12</b>
<b>I.1. Études sur l'effet d'un champ électrique sur l'oxydation des métaux.....</b>	<b>13</b>
Conclusions.....	19
<b>I.2. Champ Electrique intrinsèque de l'oxydation : Approche théorique.....</b>	<b>20</b>
<b>I.3. Oxydation des alliages à base de Zr .....</b>	<b>23</b>
I.3.1. La Zircone.....	23
I.3.2. Cinétique d'oxydation des alliages à base de Zr.....	25
I.3.2.1. Pré-Transition.....	26
I.3.2.2. Transition Cinétique.....	27
I.3.3. Mécanisme d'oxydation pré-transitoire des alliages à base de Zr.....	30
I.3.3.1. Adsorption et dissociation de l'oxygène à l'interface oxyde/gaz.....	30
I.3.3.2. Incorporation des ions oxygène dans le réseau de l'oxyde .....	31
I.3.3.3. Diffusion des ions oxygène à travers la couche d'oxyde.....	31
Diffusion via lacunes d'oxygène. Modèle du saut .....	33
I.3.3.4. Transport électronique dans la couche d'oxyde.....	34
Jonction métal/semi-conducteur.....	35
I.3.3.5. Dissolution de l'oxygène dans le substrat métallique.....	37
I.3.3.6. Incorporation des cations $Zr^{4+}$ dans le réseau de l'oxyde.....	38
<b>I. 4. Oxydation du Composite à base de Niobium (MASC).....</b>	<b>38</b>
I. 4. 1. Cinétique d'oxydation du MASC.....	39
I. 4. 2. Mécanisme d'oxydation de MASC.....	40
<b>Chapitre II : démarche et méthodologie expérimentale.....</b>	<b>42</b>
<b>II. 1. Présentation de la démarche .....</b>	<b>43</b>
<b>II. 2. Matériaux d'étude .....</b>	<b>43</b>
II. 2. 1. Zirconium.....	43
II. 2. 2. Zircaloy-4.....	44
II. 2. 3. Composite à base de Niobium (MASC).....	46
II. 2. 4. Échantillons.....	47
<b>II. 3. Couplage thermogravimétrie/tension électrique.....</b>	<b>48</b>
II. 3. 1 Montage expérimental .....	48
II. 3. 2 Configurations de mesure .....	51
<b>II. 4. Protocole expérimental.....</b>	<b>53</b>
II. 4. 1 Méthode des décrochements.....	53
II. 4. 2 Courbe de polarisation .....	54

II. 4. 3 Caractérisation des échantillons .....	54
<b>Chapitre III. MASC : résultats et discussion .....</b>	<b>57</b>
III. 1. Conditions expérimentales et validation du régime parabolique (hors courant électrique) .....	58
III. 2. Oxydation sous Tension Electrique à 850°C .....	60
III. 2. 1. Comportement électrique.....	60
III. 2. 2. Épaisseur des couches d'oxyde sous tension électrique : .....	62
III. 2. 3. Modèle thermique.....	64
III. 3. Conclusion .....	66
<b>Chapitre IV. Zirconium et Zircaloy-4 : résultats et discussion.....</b>	<b>67</b>
IV. 1. Conditions expérimentales et validation du régime parabolique.....	68
IV. 2. Validation du montage expérimental pour mesure sous tension électrique.....	71
IV. 3. Calcul du flux d'oxygène et effet attendu de l'application d'une tension électrique .....	72
IV.3.1 Calcul du flux d'oxygène .....	72
IV.3.2 Effet attendu de l'application d'une tension électrique.....	75
IV. 4. Oxydation sous Tension Electrique.....	76
IV.4.1 Résultats avec deux grilles en platine fonctionnant en tant qu'électrodes (Configuration A) .....	76
IV.4.1.1. Comportement électrique .....	76
IV.4.1.2. Cinétique d'oxydation sous tension : .....	78
IV. 4.2 Résultats avec le substrat métallique fonctionnant en tant qu'électrode (Configuration A, Chapitre II) .....	79
IV. 5. Approche Electrochimique .....	83
IV. 5.1 Mesure du courant issu de la réaction d'oxydation.....	83
IV. 5.2 Mesure du potentiel pendant l'oxydation.....	88
IV. 5.3 Cinétique d'oxydation des échantillons avec dépôt d'or.....	90
IV.5.3.1. Cinétique en circuit fermé et en circuit ouvert.....	90
IV.5.3.2. Cinétique sous tension externe .....	91
IV. 5.4 Courbes de polarisation .....	92
IV.5.4.1. Hystérésis de la courbe.....	93
IV.5.4.2. Analyse des domaines de la courbe de polarisation .....	95
IV.5.4.3. Évolution de la courbe de polarisation au cours du temps d'oxydation .....	97
IV.5.4.4. Courbe de polarisation sous He .....	99
IV. 6. Discussion de résultats et modèle électrique : .....	103
IV. 6.1 Modèle électrique sous O <sub>2</sub> .....	106
IV. 6.2 Modèle électrique sous He .....	107
IV. 6.3 Aspect non ohmique de la courbe de polarisation sous O <sub>2</sub> .....	108
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>114</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>118</b>
<b>ANNEXE A : Vérification de l'apport d'oxygène non limitant.....</b>	<b>125</b>

**ANNEXE B : Résistance Electrique du Montage Experimental. ....129**

# Introduction

---

---

L'étude de l'effet de l'application d'une tension électrique sur la réactivité des matériaux et particulièrement sur l'oxydation des métaux à haute température a récemment attiré l'intérêt de la communauté scientifique en raison de ses multiples applications sur le développement des nouvelles technologies. La manufacture de nanomatériaux et l'amélioration des méthodes de fabrication de nano-outils avec l'application d'une tension électrique sont un bon exemple, ainsi que les techniques de transformation de matériaux ou de densification de céramiques sous l'application d'un potentiel électrique.

Outre les diverses applications possibles, l'effet de l'application d'une tension électrique sur l'oxydation des métaux à haute température est un sujet à étudier en détail dans des technologies émergentes comme par exemple les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC). La perte de la conductivité électrique des interconnecteurs métalliques dans ce type de pile à cause de l'oxydation constitue un cas de corrosion à haute température où le courant et la tension électrique appliqués au matériau doivent être pris en compte pour évaluer la vitesse de dégradation et pour déterminer la durée de vie du dispositif.

Une méthode de protection à la corrosion à hautes températures avec l'application *in situ* d'une tension électrique externe sur des pièces métalliques qui sont soumises à une atmosphère oxydante s'avère aussi envisageable. Néanmoins, les études trouvées dans la littérature en lien avec le sujet, qui a été abordé expérimentalement et théoriquement depuis les années 50, mettent en évidence des résultats mitigés. Ceci s'explique par le fait que chaque étude a été faite sous des conditions expérimentales très diverses : des matériaux différents, des températures et des atmosphères variables et des techniques d'application de la tension distinctes.

A ce jour, la cinétique d'oxydation sous tension électrique et l'influence des propriétés électriques d'un matériau de base et de l'oxyde en formation sont encore mal comprises. Le but principal de cette thèse est ainsi d'apporter des informations permettant d'éclaircir la relation entre l'effet de la tension sur la vitesse de corrosion et les propriétés électriques d'un système constitué par l'ensemble substrat/oxyde/électrodes.

Ce travail porte en particulier sur l'étude de l'application d'une tension électrique sur la cinétique d'oxydation à haute température lorsqu'elle est contrôlée par la diffusion ionique à travers la couche d'oxyde en formation. Pour ce faire, deux types de matériaux ont été ciblés. Le premier matériau est un

composite à base de niobium (MASC), fabriqué principalement pour remplacer les superalliages à base de nickel dans les sections chaudes des moteurs à turbine. Le zirconium et ses alliages, qui sont largement utilisés dans le gainage des crayons de combustible nucléaire, entre autres applications, constituent le deuxième type de matériau étudié.

L'étude cinétique a été mise en œuvre à l'aide de la technique d'analyse thermogravimétrique (mesure de la prise de masse d'un échantillon dans un milieu gazeux en fonction du temps) associée à des mesures *in situ* des variables électriques (courant et tension) à différents stades de la transformation.

Ce mémoire se décompose en quatre chapitres. Le premier présente l'état de l'art des études portant sur l'effet d'un champ électrique sur l'oxydation des métaux. Il est complété avec la synthèse des aspects les plus importants du mécanisme d'oxydation des deux matériaux étudiés. Le deuxième chapitre est consacré à la description de la démarche et de la méthodologie expérimentales. Le montage développé dans le cadre de cette étude est également décrit. Le troisième chapitre est dédié aux résultats obtenus sur l'étude de l'oxydation du MASC, expliqués à partir d'un modèle thermique. Finalement, le chapitre quatre montre les résultats sur l'oxydation du zirconium et du Zircaloy-4, l'évaluation des propriétés électriques de l'ensemble  $Zr(O)/ZrO_{2-x}/Au-Pt$  et l'introduction d'un modèle électrique.

# Notations

---



---

$C_{O^{2-}}(x)$	concentration d'oxygène dans l'oxyde ( $\text{g.m}^{-3}$ )
D	coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_{O^{2-}}$	coefficient de diffusion de l'ion oxygène dans la zircone ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
$\frac{dC_{O^{2-}}(x)}{dx}$	gradient de concentration d'oxygène dans la couche d'oxyde
$\frac{d\varphi(x)}{dx}$	champ électrique
$\frac{d\Delta m}{dt}$	vitesse d'oxydation ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$e'$	électron
F	constante de Faraday
h	coefficient de convection thermique ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )
I	courant électrique (A)
$I_{Ox}$	courant électronique issu de la réaction d'oxydation (A)
$I_{Ox}^{Ext}$	courant électronique issu de la réaction d'oxydation passant par le circuit externe (A)
$I_{Ox}^{Int}$	courant électronique issu de la réaction d'oxydation traversant la couche d'oxyde (A)
$I_{CC}$	courant électronique de court-circuit (A)
$I_{ionique}$	courant ionique dans la couche d'oxyde (A)
$J_{O^{2-}}$	flux d'oxygène total à travers la couche d'oxyde ( $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$J_D$	flux d'oxygène par diffusion chimique ( $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$J_M$	flux d'oxygène par migration électrique ( $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$k_P$	constante parabolique ( $\text{kg}^2.\text{m}^4.\text{s}^{-1}$ )
M	masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
Nu	nombre adimensionnel de Nusselt
OCP	potentiel de circuit ouvert (volts)
$O_O^X$	ion oxygène en position normale dans le réseau de la zircone
$P_{Conv}$	puissances dissipées par convection (W)
$P_{Joule}$	puissance produite par effet Joule (W)
$P_{Ray}$	puissances dissipées par rayonnement (W)
Pr	nombre adimensionnel de Prandtl
R	constante universelle des gaz parfaits
$R_L$	nombre de Reynolds en régime laminaire
$R_i$	résistance électrique de l'oxyde ( $\Omega$ )

$r_{\text{cont}}$	résistance de "contact" comportement ohmique ( $\Omega$ )
$R_{\text{Cont}}$	résistance de "contact" comportement non-ohmique ( $\Omega$ )
$U$	tension électrique (volts)
$V_{\text{O}^{\circ\circ}}$	lacune d'oxygène
$z$	charge électrique
$Zr_{Zr}^X$	ion zirconium en position normale dans le réseau de la zircone
$\Delta m/S$	prise de masse par unité de surface ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
$\lambda$	conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\mu$	viscosité dynamique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\mu_{\text{O}^{2-}}$	mobilité des ions oxygène ( $\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\rho$	masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\sigma$	constante de Stefan-Boltzmann ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^4$ )
$\phi$	tension électrique (volts)

# Chapitre I : étude bibliographique

---

---

Ce chapitre est composé de trois parties : la première constitue une synthèse bibliographique des études expérimentales sur l'application d'un champ électrique pendant l'oxydation sèche des métaux. La deuxième partie concerne la description des mécanismes d'oxydation du zirconium et ses alliages. Finalement, la troisième partie est consacrée aux aspects principaux de la cinétique d'oxydation du composite à base de niobium (MASC)

## I.1. Études sur l'effet d'un champ électrique sur l'oxydation des métaux

L'étude de l'effet d'un champ électrique sur la réactivité des matériaux et particulièrement sur l'oxydation des métaux à haute température a été abordée expérimentalement et théoriquement depuis les années 50. Récemment, ce sujet a attiré l'intérêt de la communauté scientifique grâce à ses multiples applications sur le développement des nouvelles technologies, telles que les piles à combustible, les nano-outils, la protection des matériaux utilisés à ultra haute température (UHT) et les techniques de transformation de matériaux ou de densification de céramiques sous l'application d'un champ électrique.

L'une des premières études sur l'oxydation du cuivre sous air à 150°C a été menée par Uhlig et Brenner [1], où le champ électrique a été appliqué à travers des échantillons en forme de plaquettes (2,5x2,5x0,6cm), qui jouent le rôle d'électrodes dans un montage type condensateur, comme le montre la figure I.1(a). Cependant, ils n'ont pas vu l'influence sur la cinétique d'oxydation de cuivre en appliquant des champs électriques aussi élevés que 155x10<sup>4</sup> Volts/m. De même, Cismaru et Cismaru [2] ont été incapables d'influencer la vitesse d'oxydation de Zinc sous oxygène en imposant un champ électrique dans un montage de type condensateur représenté sur la figure I.1(b). Jorgensen [3] suggère que dans ce type de montage, toute la chute de potentiel se produit à travers le gaz ; par conséquent, aucun champ électrique ne se développe à travers la couche d'oxyde. Cette absence de champ électrique explique les résultats d'Uhlig et Brenner et Cismaru et Cismaru.

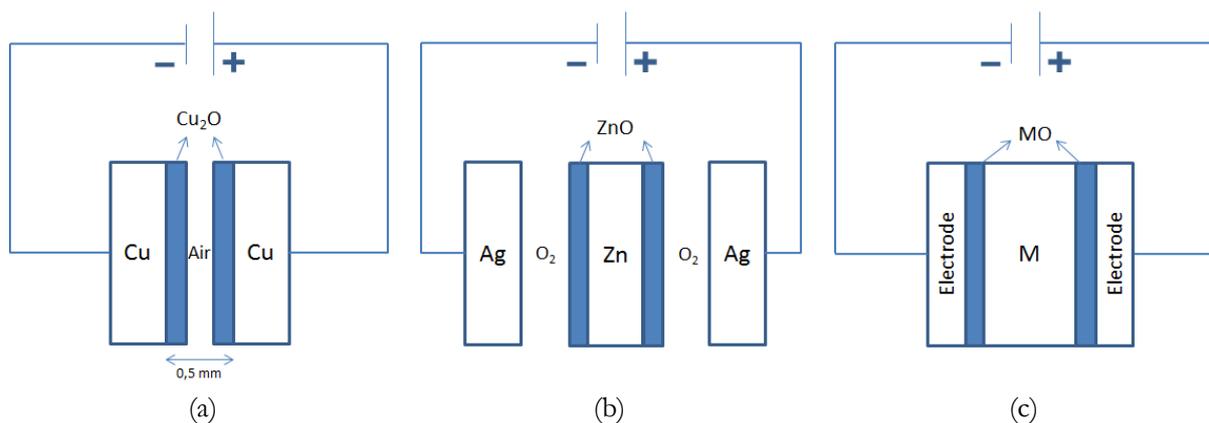


Figure I.1. Arrangement expérimental pour l'application du champ électrique (a) Uhlig et Brenner [1] (b) Cismaru et Cismaru [2] et (c) Jorgensen [3], [4].

Jorgensen a donc proposé un montage expérimental où il y a un contact direct entre les électrodes et la surface externe de l'échantillon, de sorte que la chute de tension se produit uniquement à travers la couche d'oxyde (Figure I.1(c)). De cette façon, Jorgensen [4] a montré que l'oxydation du silicium à 850°C sous oxygène est contrôlée par la diffusion des anions à travers la couche d'oxyde et que, par conséquent, il

est possible d'augmenter ou de diminuer sa cinétique avec l'application d'un champ électrique égal à 106 Volts/m, en fonction de sa direction par rapport à l'interface métal/oxyde (Figure I.2(a)). Néanmoins, certaines des interprétations présentées dans cette publication ont provoqué plusieurs controverses ; par exemple Raleigh [5] a affirmé que l'effet du champ ne prouve pas un contrôle par la diffusion puisque l'étape limitante pourrait être une réaction d'interface comme la formation de lacunes anioniques. Cette critique a suscité un échange assez vigoureux de lettres aux éditeurs entre Jorgensen et Raleigh dans le « Journal of Electrochemical Society » [6], [7].

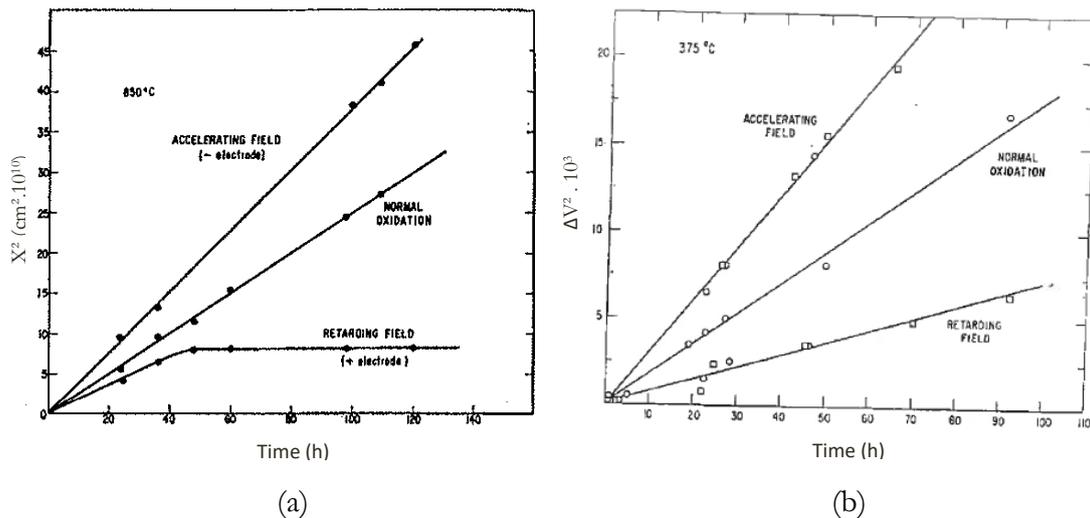


Figure I.2. Effet accélérateur et retardateur de l'application d'un champ électrique sur l'oxydation (O<sub>2</sub>) du (a) silicium à 850°C, et (b) du Zinc à 375°C [3], [4].

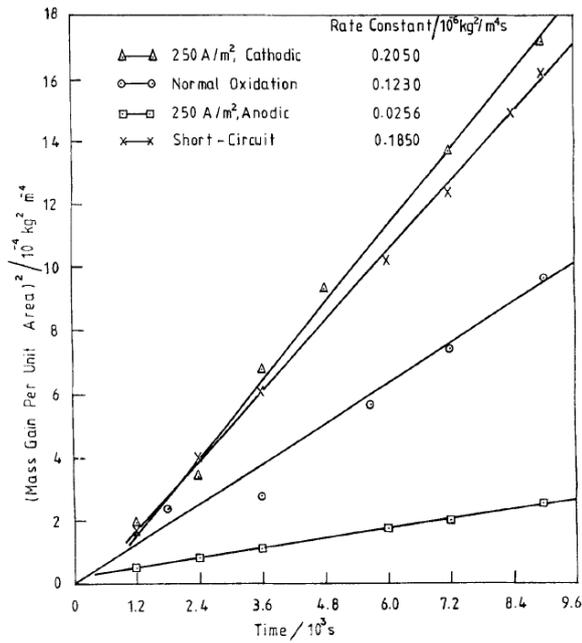
Jorgensen [3] a également étudié (avec un montage expérimental similaire) l'effet de l'application d'un champ électrique ( $33 \cdot 10^4$  Volts/m) sur l'oxydation du Zinc à 375 °C sous oxygène pur. À différence de Cismaru et Cismaru [2], il a conclu qu'il est possible d'influencer la diffusion des ions Zn<sup>2+</sup> dans la couche d'oxyde et par conséquent, d'augmenter ou de diminuer la cinétique de corrosion en fonction de l'orientation du champ par rapport à l'interface métal/oxyde (Figure I.2(b)). Dans ce cas, la tension mesurée (U) est proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde (X) selon l'équation I.1 où  $\rho$  est la résistivité électrique de l'oxyde, I est l'intensité du courant et A la surface de l'électrode. La principale hypothèse de Jorgensen a été de supposer que le système garde un comportement de type ohmique pour toutes les valeurs de tension et de courant, ce qui n'est pas toujours le cas.

$$U = IR = I\left(\frac{\rho X}{A}\right) \quad (\text{Eq. I.1})$$

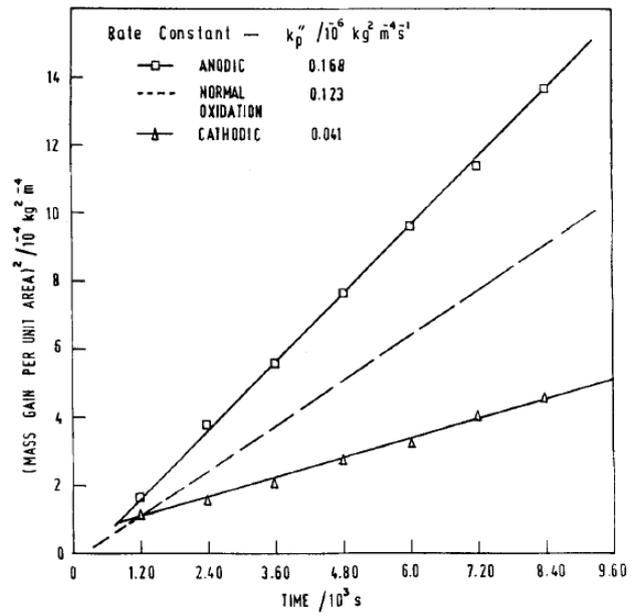
D'autres auteurs comme Ritchie et al. [8] ont étudié l'influence d'un champ électrique (107 Volts/m) sur l'oxydation du Nickel à différentes températures. Ils ont mis en évidence le fait que la vitesse de la réaction est augmentée à des températures supérieures à 350°C, si l'interface oxyde/oxygène est polarisée

négativement par rapport au métal, ce qui est cohérent avec les résultats à Jorgensen sur le Silicium et sur le Zinc [3], [4]. En revanche, entre 250 et 350°C, l'effet du champ électrique est retardant. Ils ont attribué ce phénomène à un changement de l'étape limitante. Au-dessus de 350°C la cinétique est contrôlée par diffusion de  $Ni^{2+}$  via des lacunes cationiques dans la couche d'oxyde et en dessous de 350°C l'oxydation est limitée par la formation de lacunes cationiques à l'interface gaz/oxyde.

Plus tard Roy, Ananth et Bose [9] ont montré que l'application de deux manières différentes d'un courant électrique peut provoquer des effets opposés sur la cinétique de corrosion du cuivre sous air entre 700 et 850°C. Une densité de courant de 250A/m<sup>2</sup> appliquée de manière continue génère une accélération de la vitesse d'oxydation quand le métal joue le rôle de cathode (connecté à l'électrode négative de la source) (Figure I.3(a)). Cette accélération est attribuée à l'augmentation de la diffusion cationique à travers la couche de Cu<sub>2</sub>O [9], [10]. À l'opposé un courant de la même intensité appliqué de manière interrompue (courant coupé pendant 90 sec dans chaque période d'exposition), retarde la croissance de l'oxyde quand l'interface oxyde/oxygène est polarisée négativement (Figure I.3(b)). Ils expliquent ce phénomène par un mécanisme complexe où la formation de lacunes est limitée par l'électrolyse de l'oxyde. Ils ont aussi mis en évidence une différence entre l'oxydation du cuivre et ses variétés dopées au Cr et au Li, sous condition normale et sous condition de court-circuit ; c'est à dire avec une connexion électrique de basse impédance entre l'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/gaz [9], [11]. Ils ont trouvé qu'à des températures inférieures à 500°C les valeurs de la constante d'oxydation parabolique ( $k_p$ ) sont plus faibles en court-circuit pour le Cu et le Cu(Li), alors que le cuivre dopé au chrome présentait une augmentation du  $k_p$  par rapport à son oxydation normale dans la même gamme de température (Figure I.4(a)). Cependant, au-dessus de 500 °C, les trois systèmes soumis à l'arrangement en court-circuit présentent des vitesses plus importantes (Figure I.4(b)). Ces résultats ont été expliqués en termes de la variation de concentration de défauts et du gradient de potentiel électrochimique dans la couche Cu<sub>2</sub>O, provoqués par les éléments dopants.

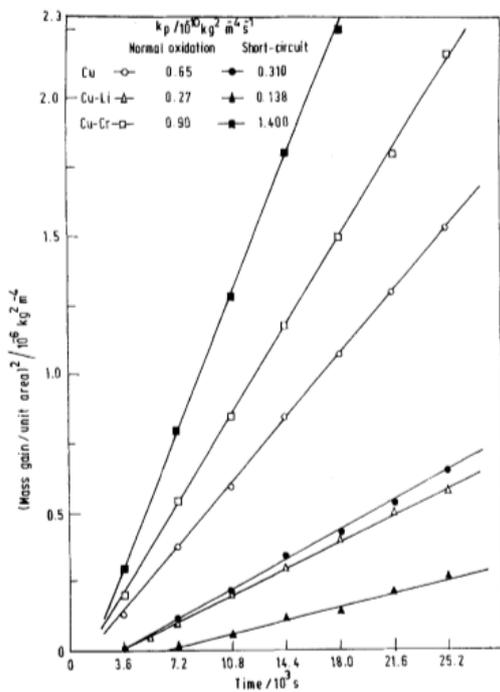


(a)

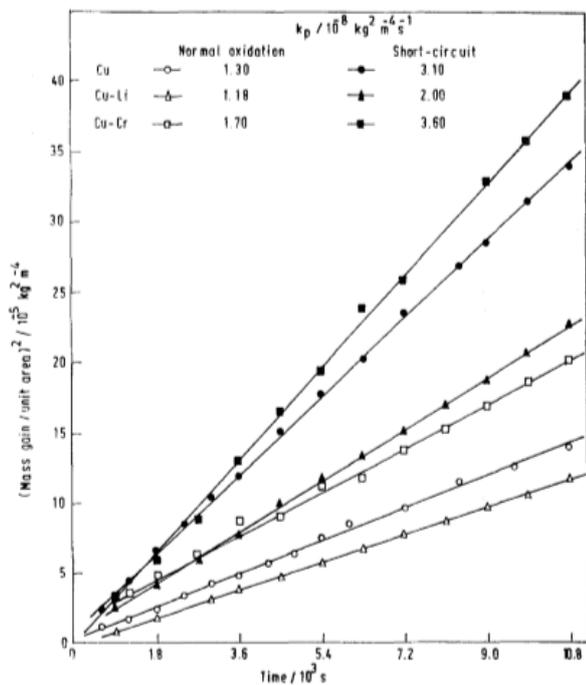


(b)

Figure I.3. Carré de la prise de masse par unité de surface en fonction du temps pour l'oxydation du Cu à 700°C sous  $\text{PO}_2 = 21,27 \text{ kPa}$  dans les conditions normales, (a) court-circuit, courant continu et (b) courant interrompu, [9].



(a)



(b)

Figure I.4. Carré de la prise de masse par unité de surface en fonction du temps pour l'oxydation du Cu, du Cu dopé au Li et du Cu dopé au Cr dans des conditions normales et de court-circuit avec  $\text{PO}_2 = 21,27 \text{ kPa}$  (a) à 250°C et (b) à 500°C [11].

L'effet du champ électrique appliqué à l'oxydation des métaux a aussi été traité théoriquement par plusieurs auteurs. Kroger [12] a fait une extrapolation de la théorie de Wagner [13] sur l'oxydation dans des conditions de circuit ouvert afin d'inclure l'effet des champs électriques externes sur la cinétique contrôlée par diffusion. Hinze J. W. [14] a comparé les calculs théoriques de ce modèle avec ses résultats expérimentaux et ceux de Jorgensen [4] sur l'oxydation du Silicium à 850°C sous oxygène avec l'application d'un champ électrique. Comme le montre la figure I.5, les courbes théoriques ne constituent pas une description adéquate de l'effet des champs appliqués sur le système Si-O<sub>2</sub>.

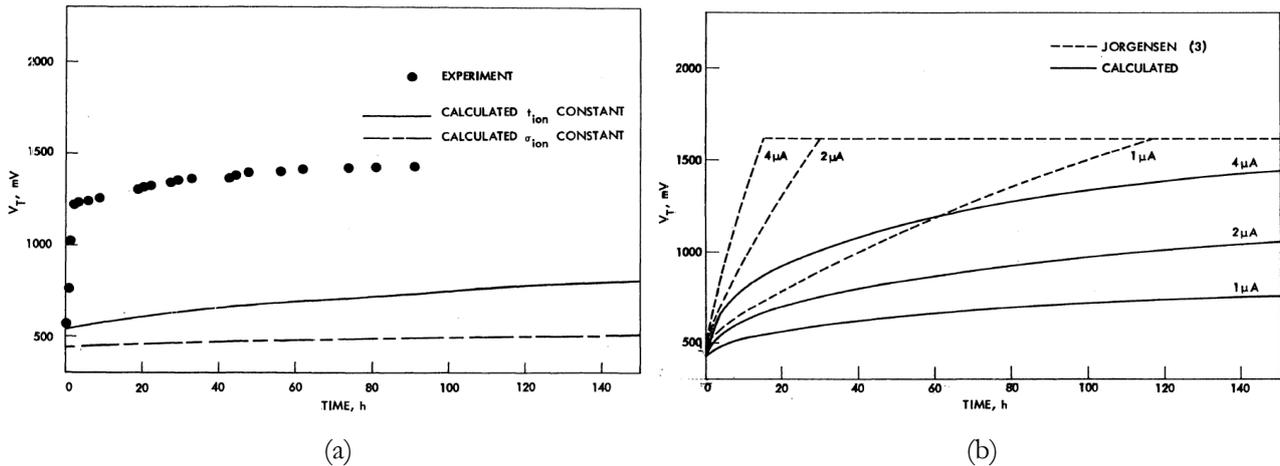


Figure I.5. Comparaison entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux (a) de Hinze et (b) de Jorgensen pour l'oxydation retardée du silicium à 850 ° C sous l'application d'un champ électrique. [14]

Par ailleurs Cabrera et Mott [15] ont postulé que les ions d'oxygène chargés négativement créent une différence de potentiel à l'intérieur de l'oxyde lorsqu'ils sont adsorbés sur la surface externe. Cette différence de potentiel est considérée comme l'une des forces motrices qui induisent la migration des ions métalliques positifs ou des lacunes anioniques à la surface d'oxyde. Si cette migration représente le facteur de contrôle de la vitesse d'oxydation, l'influence d'un champ électrique externe modifie cette force et par conséquent peut augmenter ou diminuer la cinétique de corrosion. Cependant, I. Zaplatiskyn [16] a trouvé que la différence de potentiel à travers la couche d'oxyde pendant l'oxydation du Tantale, du Niobium et du Magnésium entre 400 et 700°C présente une polarité opposée à celle proposée par Cabrera et Mott.

Plus récemment, l'utilisation de nouvelles technologies a demandé une meilleure compréhension du rôle du champ électrique sur la réactivité des matériaux. Par exemple, au cours des dernières années la recherche scientifique s'est beaucoup intéressée aux domaines des nanotechnologies et des nanostructures (à l'échelle des nano-fils, des nano-tiges, des nano-aiguilles, etc.). La raison est simple : leur importance dans les nano-outils, les systèmes de nano-précision et les applications potentielles en photoluminescence, capteurs, émission de champ, catalyseurs, etc. À cet égard, en 2010, Xiaozhu Li et

al. [17] ont étudié comment la croissance et la morphologie des nano-aiguilles de CuO à 730°C sont influencées par l'application d'un champ électrique (entre 1000 et 5000 Volts/m). Ils ont observé que la taille des nano-aiguilles de CuO augmente et devient plus uniforme en fonction de l'intensité du champ jusqu'à 3000Volts/m, même si un arrangement sans contact électrode/substrat a été employé. Ce processus serait dû à la diffusion des cations  $\text{Cu}^{2+}$  dans la direction préférentielle du champ électrique. Pour des valeurs supérieures à 3000Volts/m, la croissance des nano-aiguilles est limitée à une hauteur constante grâce à l'absorption limitée des ions oxygène à l'interface oxyde/gaz (Figure I.6).

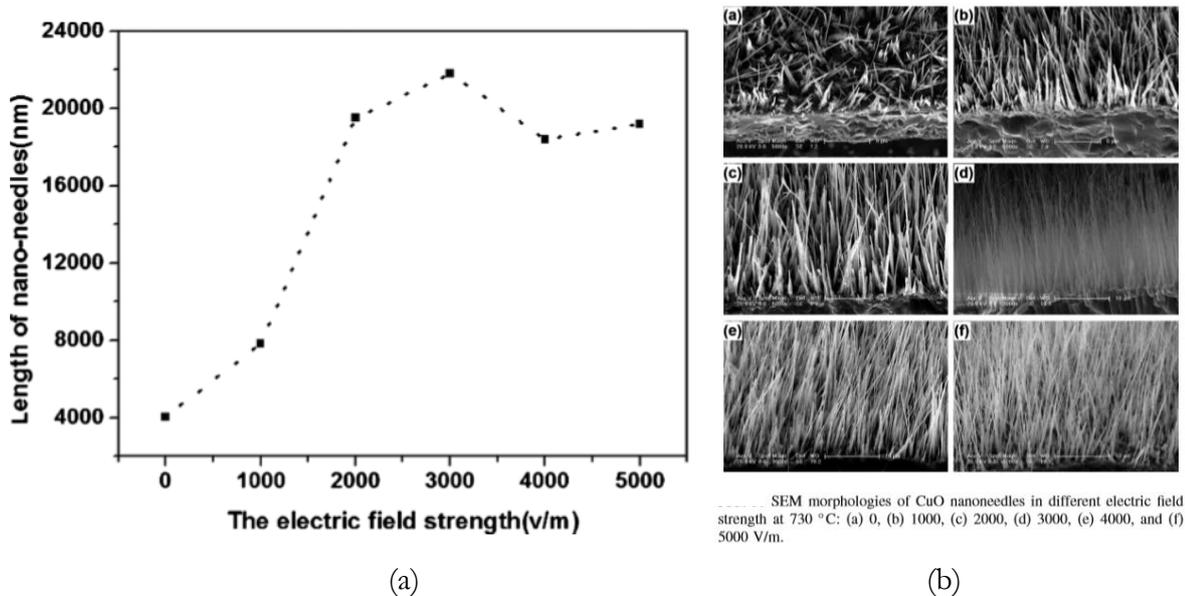


Figure I.6. (a) Taille des nano-aiguilles CuO en fonction du champ électrique et (b) Morphologie SEM des nano-aiguilles de CuO fabriquées sous différentes intensités du champ électrique à 730°C : 0, 1000, 2000, 3000, 4000, et 5000 V/m [17].

En 2012, Kawamura et al. [18] se sont intéressés à l'étude de l'influence d'un courant électrique sur l'oxydation à 800°C d'un alliage Fe-25Cr utilisé comme interconnecteur de cellules dans les piles à combustible de type SOFC. Cette oxydation provoque la diminution de la conductivité électrique du matériau et, par conséquent, la performance et l'efficacité de la pile sont affectées. Le résultat est présenté dans la Figure I.7(a). Le passage du courant (0,5 A/cm<sup>2</sup>) génère une épaisseur de la couche d'oxyde plus importante du côté de l'anode (Ni-YSZ) et plus faible du côté de la cathode (LSM), par rapport à la couche formée sans courant.

La cinétique d'oxydation dans ce système est contrôlée par la diffusion des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans la couche d'oxyde, donc les auteurs attribuent ainsi cet effet à l'augmentation de la migration des cations vers l'anode et la limitation de cette migration vers la cathode, résultant de la différence de potentiel produite pour fournir le courant (Figure I.7(b)).

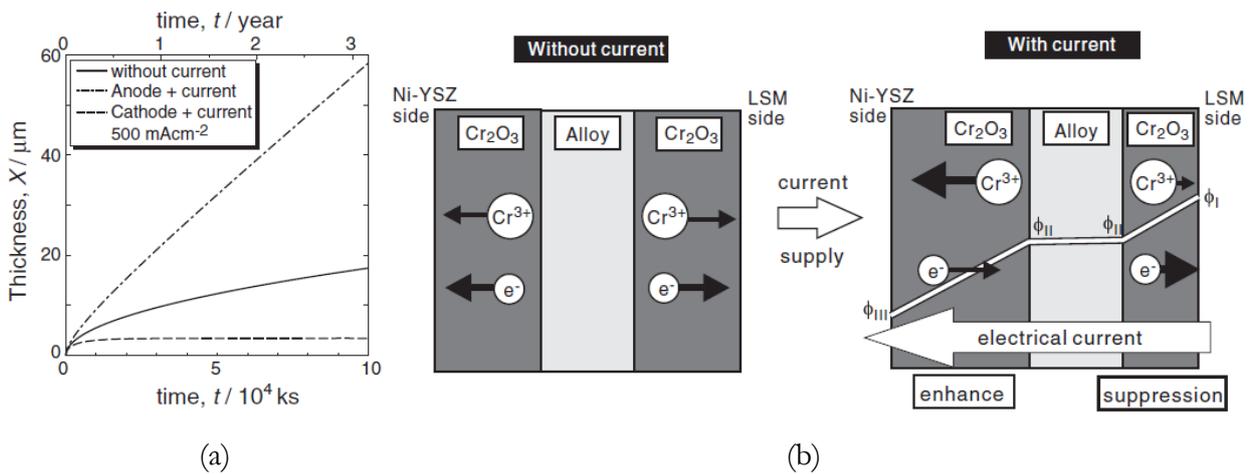


Figure I.7. (a) Épaisseur de la couche d'oxyde de l'alliage Fe-25Cr à 800°C et (b) schéma du flux d'ions dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sans et avec courant (0,50 A/cm<sup>2</sup>) [18]

Par ailleurs, pour les matériaux utilisés pour des applications d'Ultra Haute Température (UHT), il existe un grand écart entre la température de fonctionnement possible sous une atmosphère inerte et sous air, dû à la forte dégradation du matériau provoquée par sa réactivité avec l'environnement. L'une des méthodes pour améliorer la résistance à l'oxydation des céramiques consiste justement à soumettre le matériau à l'effet d'un champ électrique. Dans ce sens, Saunders et al [19] ont testé cette méthode d'inhibition de l'oxydation sur le diborure de zirconium (ZrB<sub>2</sub>) à 1400°C sous oxygène avec un courant maximum égal à 100 mA et une tension limite de 10 Volts. Ils ont trouvé que l'épaisseur de la couche de zircone formée sur l'anode est 800% plus faible avec l'application du champ par rapport à celle obtenue sans champ.

## Conclusions

À travers ce résumé bibliographique, il est évident que les conditions expérimentales jouent un rôle très important sur l'effet du champ électrique sur l'oxydation des métaux à haute température : le montage où les électrodes sont en contact direct avec l'oxyde semble être le plus adapté pour avoir de meilleurs résultats. Cependant, quelques chercheurs, comme G. W. Lawless et C. A. Lombard [20] et Xiaozhu Li [17], ont réussi à influencer la cinétique de corrosion de quelques métaux avec l'application d'un champ électrique en employant un montage sans contact. La majorité des auteurs fixe une intensité de courant pour étudier l'influence du champ électrique, cependant d'autres auteurs maintiennent la tension constante [12], [18]. La valeur du champ électrique est différente dans chaque étude et varie entre 1000 et 10<sup>7</sup> Volts/m. De même, les températures d'études vont de 250 à 1400°C. Nous avons également constaté que les caractéristiques du matériau d'étude (valence, pureté, type d'élément dopant, taux de défauts ponctuels, etc.) affectent significativement les résultats obtenus. Il est donc difficile de comparer et de généraliser les résultats.

En général, l'application d'un champ électrique accélère ou retarde la cinétique de corrosion (en fonction de sa polarisation) quand celle-ci est contrôlée par la diffusion des espèces chargées à travers la couche d'oxyde. Nonobstant, quelques auteurs comme Raleigh [5] et Roy, Ananth et Bose [9] suggèrent qu'il peut y avoir une influence sur la vitesse d'oxydation quand celle-ci est limitée par une réaction d'interface.

Lorsque l'interface oxyde/gaz est polarisée négativement, dans la plupart des cas, la vitesse d'oxydation est augmentée et, inversement, quand elle est chargée positivement la cinétique est diminuée. Cependant G. W. Lawless et C. A. Lombard [20] et Ananth et Bose [9] ont obtenu des résultats opposés. En ce qui concerne les travaux théoriques, les plus acceptés dans la communauté scientifique sont ceux de Wagner [11], Cabrera et Mott [13] et Fromhold [21] qui prennent comme base la migration simultanée des défauts électroniques et des défauts ioniques en accord avec le modèle de saut (abordé dans le paragraphe I.3.3.3). Cependant, dans certains cas, ces modèles ne sont pas capables d'expliquer les résultats expérimentaux avec l'influence du champ électrique.

## **I.2. Champ Electrique intrinsèque de l'oxydation : Approche théorique**

Pendant la formation d'une couche d'oxyde épaisse dont la cinétique est contrôlée par diffusion des espèces chargées, il existe deux forces motrices qui pilotent cette diffusion : la première est une force chimique due au gradient de concentration des défauts ponctuels présents à l'intérieur de la couche [21], [22]. La dépendance des flux ionique avec cette force est connue comme la première loi de Fick. La deuxième est une force électrique due à la formation d'un champ électrique entre les deux interfaces de l'oxyde. En effet, par suite de la différence de mobilité entre les défauts ioniques et les défauts électroniques, il peut s'établir au contact du métal une charge d'espace positive à l'interface métal/oxyde compensée par une charge d'espace négative localisée à l'interface oxyde/gaz. Cette distribution de charges crée ainsi en tout point de la couche d'oxyde un champ électrique accélérant les défauts ioniques et ralentissant les défauts électroniques au même temps, tendant ainsi à égaliser leurs vitesses et formant une large zone électriquement neutre comme l'illustre la figure I.8.

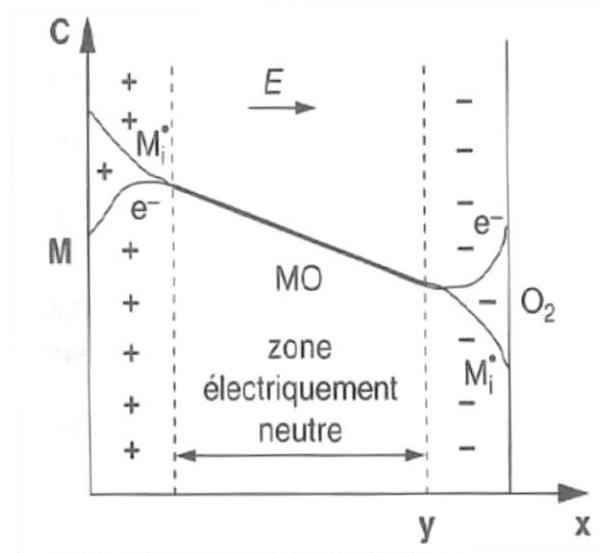


Figure I.8. Profil de concentration de défauts métalliques et électroniques dans une couche d'oxyde en cours de croissance (Conduction type N) [22].

Dans ces conditions, les courants électronique et ionique peuvent être décrits par l'équation de diffusion linéaire ordinaire (Eq. I.2) où  $i$  représente les espèces chargées (interstitiels et lacunes cationiques ou anioniques, électrons ou trous d'électron),  $D_i$  et  $\mu_i$  sont le coefficient de diffusion et la mobilité de l'espèce  $i$  respectivement,  $C_i(x)$  est la concentration de  $i$  en la position  $x$  et  $E(x)$  est le champ électrique macroscopique en la position  $x$  dans la couche d'oxyde [21], [22]. Le coefficient de diffusion et la mobilité sont liés par la relation d'Einstein (Eq. I.3) où  $Z_i e$  est la charge par particule de défaut  $i$ , avec  $e$  dénotant la charge d'un électron,  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température (en K).

$$J_i = -D_i \frac{dC_i(x)}{dx} + \mu_i E(x) C_i(x) \quad (\text{Eq. I.2})$$

$$Z_i e D_i = \mu_i T K_B \quad (\text{Eq. I.3})$$

Pour calculer la vitesse d'oxydation à partir des flux ionique et électronique, il est nécessaire de faire quelques hypothèses : (i) la stationnarité du système, ce qui veut dire qu'il n'y a pas d'accumulation des intermédiaires réactionnels (dans ce cas, les espèces chargées) dans les interfaces de la couche d'oxyde (flux conservatif). (ii) L'électroneutralité à l'intérieur de l'oxyde, sauf au voisinage immédiat des interfaces (Eq. I.4) et (iii) la condition de courants couplés où le courant total qui traverse l'oxyde est égal à zéro (Eq. I.5).

$$\sum_{i=1}^r Z_i e C_i = 0 \quad (\text{Eq. I.4})$$

$$\sum_{i=1}^r Z_i e J_i = 0 \quad (\text{Eq. I.5})$$

Fromhold [21], [23] a proposé un développement théorique pour calculer le champ électrique intrinsèque à l'oxydation et le flux ionique pour le cas où il n'existe qu'un seul courant ionique prédominant (par exemple les lacunes d'oxygène,  $V_O^{\circ\circ}$ ) et un courant électronique (par exemple une conduction de type n). Il a montré que le champ électrique est proportionnel à la concentration et distribution spatiale de défaut ponctuel prédominant, mais aussi à la mobilité de deux espèces diffusantes dans l'oxyde selon l'équation Eq. I.6.

$$E(x) = \frac{(D_{V_O^{\circ\circ}} - D_{e'})}{c_{V_O^{\circ\circ}}(x)(\mu_{V_O^{\circ\circ}} - \mu_{e'})} \frac{dc_{V_O^{\circ\circ}}(x)}{dx} \quad (\text{Eq. I.6})$$

En remplaçant l'Eq. I.6 dans l'Eq. I.2 nous obtenons l'expression du flux de lacunes d'oxygène qui dépend du gradient de concentration et de la mobilité du défaut ponctuel, et aussi du défaut électronique, (Eq. I.7) pour finalement arriver à la vitesse d'oxydation selon l'équation Eq. I.8. R représente le volume de film d'oxyde formé par particule d'espèces ioniques diffusant d'une interface à l'autre, et L l'épaisseur de la couche d'oxyde.

$$J_{V_O^{\circ\circ}} = \frac{(-D_{V_O^{\circ\circ}}\mu_{e'} - D_{e'}\mu_{V_O^{\circ\circ}})}{(\mu_{V_O^{\circ\circ}} - \mu_{e'})} \frac{dc_{V_O^{\circ\circ}}(x)}{dx} \quad (\text{Eq. I.7})$$

$$\frac{dL}{dt} = RJ_{V_O^{\circ\circ}} \quad (\text{Eq. I.8})$$

Ainsi nous pouvons imaginer l'application externe d'une différence de potentiel homogène sur les interfaces interne et externe de l'oxyde, qui pourrait modifier la valeur du champ électrique (Eq. I.6) et par conséquent la vitesse d'oxydation. Cependant, dans ce cas, les hypothèses de flux couplées et de l'électroneutralité posées initialement ne seront peut-être plus valables sous l'influence du nouveau champ électrique externe.

Après cette présentation générale des effets d'un champ électrique sur l'oxydation des métaux, l'étude bibliographique est focalisée sur les aspect principaux de l'oxydation des matériaux choisis pour cette étude, respectivement les alliages à base de Zirconium puis les composites à base de Niobium (MASC).

## I.3. Oxydation des alliages à base de Zr

Les matériaux d'étude utilisés (Zirconium et Zircaloy-4) seront présentés dans le chapitre II de ce mémoire. Dans ce partie I.3 le résumé bibliographique porte sur les caractéristiques principales de l'oxyde (la zircone) et le mécanisme d'oxydation de ce type d'alliages.

### I.3.1. La Zircone

#### I.3.1.1 Propriétés Cristallographiques

Le diagramme de phase du système Zr-O, présenté à la Figure I.9, montre qu'à pression atmosphérique la zircone peut exister sous trois formes allotropiques en fonction de la température :

- Zircone monoclinique ( $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>) formée jusqu'à 1205°C.
- Zircone quadratique ( $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>) stable entre 1205°C et 1526°C.
- Zircone cubique ( $\gamma$ -ZrO<sub>2</sub>) cristallisée au-delà de 1526°C jusqu'à sa température de fusion (2794°C)

Ses paramètres de maille sont présentés dans le Tableau I.1 :

Tableau I.1. Paramètres de maille des trois structures cristallines de la zircone.

Phase	Paramètres de la maille
m-ZrO <sub>2</sub> (fiche JCPDS : 37-1484)	a = 0,531 nm b = 0,521 nm c = 0,515 nm $\gamma = 99^{\circ}22'$
q-ZrO <sub>2</sub> (fiche JCPDS : 50-1089)	a = b = 0,360 nm c = 0,515 nm
c-ZrO <sub>2</sub> (fiche JCPDS : 49-1642)	a = b = c = 0,513 nm

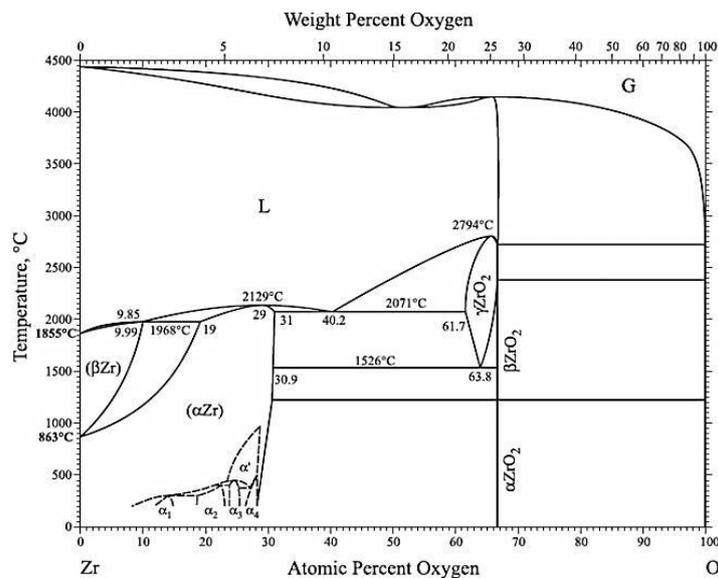


Figure I.9. Diagramme de phases Zr-O. [24]

La couche d'oxyde recouvrant les alliages à base de zirconium au cours de l'oxydation est composée principalement par des grands grains colonnaires de zircone monoclinique, qui poussent perpendiculairement à l'interface métal/oxyde. La structure monoclinique constitue la phase stable à basse températures (jusqu'à 1205°C). Cependant, des petits grains équiaxes de zircone quadratique sont trouvés proches de l'interface Zr(O)/oxyde. [25] Cette phase quadratique peut être stabilisée et exister à température plus faible pour diverses raisons listées ci-après.

### I.3.1.1.1 Effet de la taille de grains

Barbérís et al. ont montré que la proportion de zircone quadratique dans une couche d'oxyde formée sur Zircaloy-4 augmente quand la taille de grains diminue [26]. En effet, lorsque les grains de zircone ont une taille inférieure à une valeur critique, la zircone quadratique est stable thermodynamiquement. Comme le montre la Figure I.10, ce diamètre critique, en dessous duquel la phase quadratique est stable, augmente avec la température [26]. Méthivier [27] et Qin [28] ont estimé ce diamètre critique de transformation à température ambiante à des valeurs proches de 10 nm et de 30 nm respectivement.

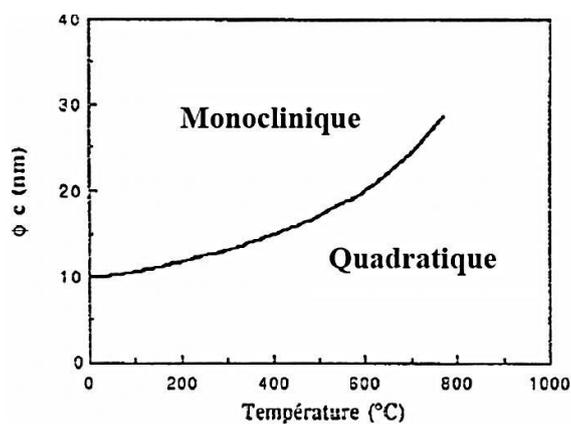


Figure I.10. Diamètre critique de stabilité des phases  $ZrO_2$  monoclinique/quadratique en fonction de la température [26].

### I.3.1.1.2 Effet des éléments dopants

La transformation quadratique-monoclinique requiert une distorsion des deux proches-voisins Zr-O et Zr-Zr. Considérons l'insertion d'éléments trivalents qui peuvent avoir une taille inférieure (comme le  $Fe^{3+}$  et le  $Cr^{3+}$ ), égale (comme le  $Sc^{3+}$ ) ou supérieure (tel que  $Y^{3+}$ ) à celle des ions  $Zr^{4+}$ . L'association de ces dopants avec les lacunes d'oxygène conduit à la création de clusters cations-lacunes qui inhibent la distorsion de la maille de zircon quadratique et ralentissent ainsi la transformation quadratique-monoclinique [29]. Des auteurs tels que Pétigny-Putigny [30] et Barberis [31] ont confirmé cette stabilisation dans le cas de l'oxydation du Zircaloy-4 en faisant varier la concentration en élément d'addition et en mesurant l'évolution de la teneur en zircon quadratique.

### I.3.1.1.3 Effet de contraintes internes dans l'oxyde

Lors de la croissance de la zircon, des contraintes de compression se développent, en raison de la différence d'expansion volumique entre l'oxyde et le zirconium (rapport des volumes molaires ou rapport de Pilling et Bedworth égal à 1,56). Ces contraintes sont maximales à l'interface métal/oxyde et peuvent atteindre des valeurs de l'ordre du GPa. La proportion de zircon quadratique est fortement corrélée à la distribution des contraintes. Dans la thèse de Pétigny-Putigny, des pourcentages de zircon quadratique de l'ordre de 40 % ont été mesurés à l'interface interne [30].

## I.3.2. Cinétique d'oxydation des alliages à base de Zr

Globalement, quelle que soit l'atmosphère oxydante (l'oxygène pur, l'air ou la vapeur d'eau) à des températures comprises entre 500 et 1200°C, le profil de la courbe cinétique du Zirconium et de ses

alliages présent deux domaines avec des comportements différents comme le montre la figure I.11 [32], [33], [34], [35].

- Le domaine pré-transitoire, où la vitesse d'oxydation diminue au cours du temps à cause de la formation d'une couche d'oxyde dense et protectrice.
- Le domaine post-transitoire, où la vitesse de corrosion augmente linéairement ou oscille autour d'une valeur moyenne au cours du temps, en fonction de la température et de l'atmosphère environnante.

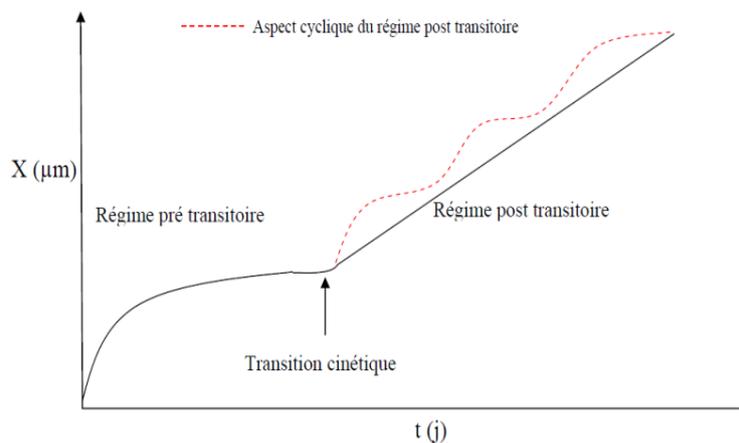
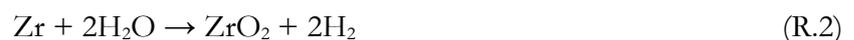


Figure I.11. Courbe générale d'évolution de l'épaisseur au cours du temps lors de l'oxydation des alliages de zirconium [32].

### I.3.2.1. Pré-Transition

Durant le domaine pré-transitoire, l'allure des courbes de vitesse de corrosion obtenues sous une atmosphère d'air, d'oxygène pur et de vapeur d'eau sont similaires pour le Zr et le Zy-4 [32], [33], [34], [35]. Les deux transformations chimiques prédominantes sont respectivement (R.1) sous oxygène ou sous air et (R.2) sous vapeur d'eau. Ces réactions sont fortement exothermiques et provoquent une accélération de l'oxydation qui se traduit par un pic intense de vitesse et une élévation significative de la température de l'échantillon.



Après ce pic, la cinétique d'oxydation diminue car la réaction est limitée par l'apport d'oxygène vers le métal, qui se fait par diffusion à travers la couche d'oxyde dense formée. [33] Cela donne lieu à une prise de masse qui suit un comportement parabolique, sub-parabolique ou cubique, qui peut s'écrire par

l'équation (Eq. I.9), où  $k$  est une constante,  $t$  est le temps de réaction et  $n$  peut prendre une valeur comprise entre 2 et 3.

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^n = kt \quad (\text{Eq. I.9})$$

Différentes interprétations ont été proposées pour expliquer la variation de la valeur de  $n$  : Cox B. [36] a montré qu'à basse température ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ) la diffusion de l'oxygène se produit majoritairement au niveau des joints de grains. Il estime par conséquent que la vitesse est contrôlée par le transport de l'oxygène aux joints de grains. Comme la taille des grains augmente au cours de l'oxydation, cette croissance se traduit par une réduction sensible de la surface efficace de diffusion et donc par une diminution de la vitesse par rapport à celle déduite de la loi parabolique. Pour des températures plus élevées, la diffusion de l'oxygène se produit via les lacunes anioniques de la zircone [35]. Sous cette condition, une partie de l'oxygène qui arrive au niveau de l'interface métal/oxyde se dissout dans le métal sous-jacent pour former la solution solide  $\alpha\text{-Zr(O)}$ , ce qui explique l'écart observé entre les courbes expérimentales et la loi parabolique [37].

Dali [32], Tupin [33] et Lasserre [35] ont étudié la cinétique de corrosion du Zircaloy-4 à différentes températures (entre  $415^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$ ) sous oxygène pur, sous vapeur d'eau et sous air respectivement. Les trois auteurs proposent un modèle de diffusion. Après avoir vérifié l'indépendance de la vitesse avec la pression du gaz oxydant, ils en déduisent que l'étape limitante est la diffusion des lacunes d'oxygène à travers la couche d'oxyde.

### **I.3.2.2. Transition Cinétique**

La transition cinétique est associée à la dégradation de la couche d'oxyde dense et protectrice formée en pré-transition. Cette dégradation facilite l'accès du milieu oxydant à l'interface métal/oxyde, entraînant ainsi une augmentation de la vitesse d'oxydation (Figure I.11). Pour expliquer ce phénomène, deux mécanismes de transition ont été proposés.

#### **I.3.2.2.1 Mécanisme de relaxation de contraintes**

Le rapport des volumes molaires ou rapport de Pilling et Bedworth pour le système  $\text{Zr/ZrO}_2$  est de l'ordre de 1,56. Cette valeur élevée conduit, lors de la croissance de l'oxyde, au développement et à l'augmentation de contraintes de compression dans l'oxyde et à des contraintes de traction dans le métal [38]. Au-delà d'un certain avancement, l'oxyde ne peut plus accommoder les contraintes imposées, ce qui

provoque la fissuration et finalement l'accès direct du milieu oxydant au métal. Bradhurst et Heuer [39] ont évalué l'oxydation du Zircaloy-2 sous oxygène pur entre 500°C et 700°C. Ils ont constaté qu'à l'épaisseur de la transition, les contraintes de compression sont maximales et que par la suite elles diminuent grâce à la relaxation par les fissures perpendiculaires à l'interface métal/oxyde.

#### **I.3.2.2.2 Mécanisme de transformation de phases**

Ce mécanisme repose sur la transformation polymorphique quadratique-monoclinique (martensitique). Il a déjà été expliqué, dans la partie I.3.1.1, que la phase quadratique peut être stabilisée, en pré-transition, par les contraintes de compression à l'interface métal/oxyde où elles sont maximales. Cependant, avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, les contraintes sur la surface externe de l'oxyde deviennent trop faibles pour empêcher la transformation quadratique-monoclinique. Cette transformation génère un gradient de contraintes internes dans l'oxyde grâce à la différence de volume molaire entre ces deux phases, qui peut provoquer la fissuration de la couche de zircone.

En ce sens, Pétigny-Putigny [30] a mis en évidence, par diffraction de rayons X, la présence de la phase quadratique en quantité appréciable, localisée à quelques centaines de nm de l'interface métal/oxyde. D'autres auteurs proposent que le changement de phase génère la création de pores dans l'oxyde, qui favorise la transition cinétique [40]. Néanmoins, malgré ces études, il n'est pas encore clair si l'évolution de la concentration de zircone quadratique est la cause ou seulement une conséquence de la transition cinétique.

Ces deux mécanismes de transition sont applicables à la corrosion des alliages de zirconium, quelle que soit l'atmosphère oxydante (oxygène pur, air ou vapeur d'eau). Quelques auteurs pensent que la présence d'azote dans le milieu réactionnel provoque l'apparition prématurée de la transition cinétique des échantillons corrodés sous air. En effet, Lasserre [35] a trouvé que le temps pour atteindre la transition cinétique du Zircaloy-4 à 850°C sous un mélange oxygène-azote est plus faible que sous oxygène-hélium (Figure I.12). Evans et al [41], attribuent ce phénomène à la formation des précipités de ZrN proche de l'interface métal/oxyde dans le domaine pré-transitoire, qui interagissent avec l'oxygène présent dans le sous-réseau anionique de la zircone pour former  $ZrO_2$ . Cette réaction entraîne un renforcement des contraintes internes en raison de l'augmentation de volume, qui finalement provoquera la fissuration de la couche d'oxyde.

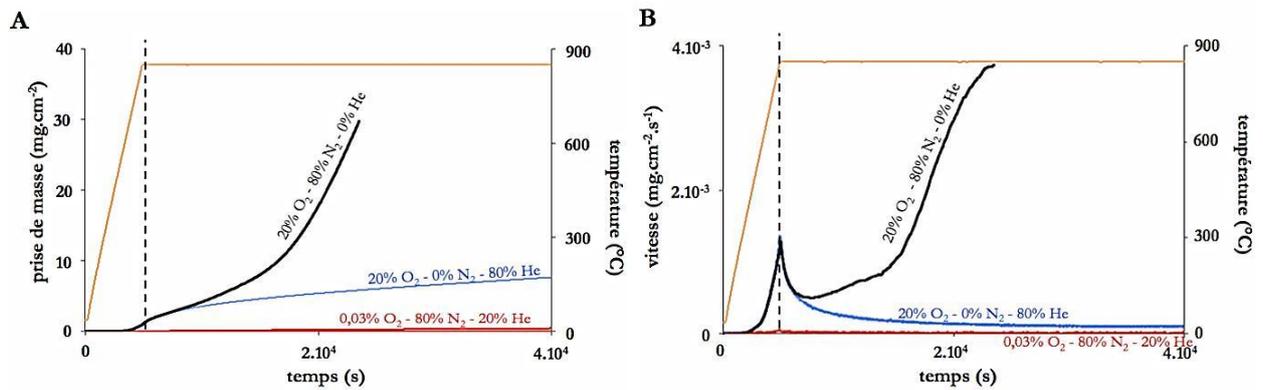


Figure I.12. Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 oxydées à 850°C sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>; 20% O<sub>2</sub> - 80% He et sous 0,03% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> - 20% He [35].

Également, Lasserre [35] a montré que la température a un effet accélérateur très important sur la transition cinétique du Zircaloy-4 sous air (Figure I.13). Ces résultats correspondent à ceux présentés par Evans et al. [41].

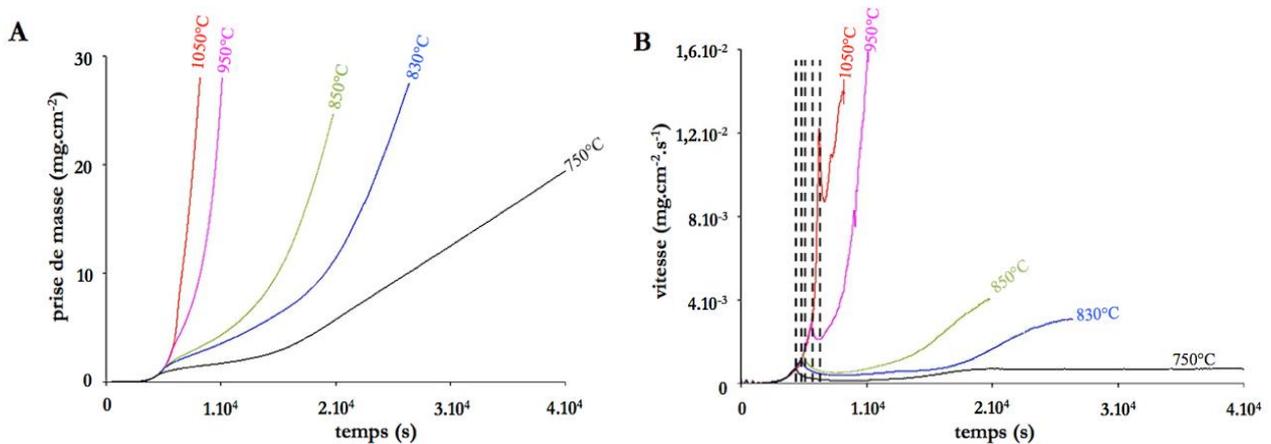


Figure I.13. Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous un mélange 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> [35].

Par ailleurs, les éléments d'alliages présents dans le métal jouent un rôle important sur la transition cinétique. Par exemple, l'épaisseur de l'oxyde au moment de la transition diminue quand la concentration en étain augmente. À cet égard, Takeda et Anada [42] ont montré qu'une partie de l'étain du métal oxydé se concentre aux joints de grains de la zircone. L'oxydation retardée de cet étain accumulé aux joints de grains provoque une micro-fracturation de l'oxyde et la déstabilisation de la phase quadratique, qui finalement génère l'apparition précoce de la transition.

En général, l'oxydation en régime post-transitoire pour le Zr et ses alliages présente un comportement linéaire ou quasi-linéaire, où l'accès du gaz à l'interface réactionnelle n'est plus contrôlé par la diffusion ionique dans l'oxyde grâce à la fissuration de la couche dense et homogène formée dans le régime pré-

transitoire. À cet égard, dans ce travail nous avons cherché à rester dans le domaine pré-transitoire pour évaluer l'effet d'une tension électrique lorsque l'oxydation est contrôlée par diffusion ionique.

### I.3.3. Mécanisme d'oxydation pré-transitoire des alliages à base de Zr

L'oxydation du zirconium et de ses alliages est un phénomène complexe constitué de différentes étapes élémentaires qui ont lieu de manière simultanée. Le tableau I.2 montre le résumé de ces étapes élémentaires. Chacune d'entre elles sera abordée dans la suite.

Tableau I.2. Etapes élémentaires du mécanisme d'oxydation pré-transitoire des alliages à base de Zr.

Etape Élémentaire	Description
Adsorption et dissociation de l'oxygène	$O_2 + 2s \rightleftharpoons 2O-s$
Incorporation des ions oxygène dans l'oxyde	$O - s + V_O^{\circ\circ} + 2e' \rightleftharpoons O_O^X + s$
Diffusion à travers de la couche d'oxyde	$O_O^X(IE) \rightarrow O_O^X(II)^*$ $V_O^{\circ\circ}(II) \rightarrow V_O^{\circ\circ}(IE)^*$
Transport électronique dans la couche d'oxyde	$e'(II) \rightarrow e'(IE)^*$
Dissolution de l'oxygène dans le substrat métallique	$Zr_{Zr(métal)} + O \rightarrow Zr(O)$
Oxydation de Zr et formation de lacunes.	$Zr_{Zr(métal)} \rightleftharpoons Zr_{Zr}^X + 2V_O^{\circ\circ} + 4e'$

\*IE : Interface externe (oxyde/gaz). II : Interface interne (métal/oxyde).

#### I.3.3.1. Adsorption et dissociation de l'oxygène à l'interface oxyde/gaz

Le processus d'adsorption et de dissociation de l'oxygène que se produit à l'interface oxyde/gaz lors de l'exposition d'un alliage de Zr pré-oxydé à une atmosphère riche en oxygène peut se diviser en quatre étapes élémentaires. La première étape de la réaction est la physisorption non dissociative de l'oxygène moléculaire, où des forces de Van der Waals s'exercent entre les atomes superficiels de l'oxyde et les molécules du gaz. Ce processus est rapide et réversible, donnant lieu à la désorption qui constitue la deuxième étape. Les molécules physisorbées peuvent diffuser sur la surface de l'oxyde avec une mobilité relativement élevée (troisième étape), puis la chimisorption des molécules physisorbées peut se produire via des défauts sur la surface du solide [40], [43].

La chimisorption de l'oxygène est un processus thermiquement activé. La formation d'espèces chargées telles que  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$  et  $O^{2-}$  se produit à cause du transfert d'électrons de la couche d'oxyde aux atomes ou molécules d'oxygène. Cependant, l'espèce thermodynamiquement la plus stable est l'ion  $O^{2-}$  [44]. De plus la dissociation des molécules de type  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$  et  $O_2$  constitue la quatrième étape. Elle est nécessaire pour permettre la diffusion des ions d'oxygène à travers la couche de zircone jusqu'à l'interface

métal/oxyde (II), où se déroule la réaction d'oxydation. La dissociation est réversible, mais le taux de recombinaison est négligeable en raison de la grande réactivité de l'oxygène avec le Zr.

De manière simplifiée, l'adsorption et dissociation de l'oxygène à l'interface oxyde/gaz (IE) sont représentées selon la notation de Kröger-Vink par la réaction élémentaires R.3, où « s » constitue un site d'adsorption vacant.



### I.3.3.2. Incorporation des ions oxygène dans le réseau de l'oxyde

Les ions oxygène produits à la surface de l'oxyde peuvent être incorporés dans le réseau d'oxyde par l'intermédiaire de défauts. La concentration de ces défauts à la surface définit clairement la vitesse d'incorporation d'oxygène. Le dopage de la zircone avec des cations de valence plus faibles tels que  $Y^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  induira la formation de lacunes d'oxygène positivement chargées pour maintenir l'électroneutralité et déterminera ainsi le principal type de défauts mobiles. Goff et al. [45] ont signalé que les lacunes d'oxygène sont de préférence situées près de petites cations et que la distribution des défauts dépend fortement de la concentration de dopants et de la température. Fe et Cr sont des éléments d'addition communs dans les alliages à base de Zr. Ils ont une faible solubilité dans la phase  $\alpha$ -Zr et, au-dessous de 863°C, ils forment des précipités intermétalliques de type  $Zr(Cr_xFe_{1-x})_2$ , connus sous le nom de « phases de Laves ». L'oxydation des précipités situés proche de l'interface oxyde/gaz favorise également la formation des lacunes d'oxygène chargées [46].

De manière générale, l'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde réagit avec des défauts de structure de la zircone (notamment avec les lacunes d'oxygène doublement ionisées) pour être incorporé dans le réseau d'oxyde, selon la réaction d'interface externe R.4



### I.3.3.3. Diffusion des ions oxygène à travers la couche d'oxyde

Le transport d'oxygène à travers la couche d'oxyde se fait par défauts ponctuels (lacunes d'oxygène ou interstitiels), par défauts linéaires (dislocations) et par défauts de surface (joints de grains) [47]. La vitesse du transport dépend de la disponibilité et de la mobilité de ces défauts. La théorie de Wagner prédit une cinétique d'oxydation parabolique lorsque l'étape limitante est la diffusion des ions d'oxygène via lacunes d'oxygène, où la force motrice du transport est le gradient d'activité de l'oxygène dans la couche d'oxyde

[13]. Pour les alliages à base de Zr, la cinétique d'oxydation au cours du régime pré-transitoire peut être parabolique, sub-parabolique ou cubique selon les auteurs [33], [38], [48]. Cela peut indiquer que les contributions autres que le transport lacunaire doivent être considérées [49]. Madeyski et al. [50] ont souligné l'importance des processus de diffusion différents à l'autodiffusion lors de l'oxydation du Zr, même pour une cinétique parabolique à des températures allant jusqu'à 862°C. Une densité de dislocations élevée a été observée dans les couches d'oxyde de Zircaloy-4 obtenues dans des conditions de REP (réacteur à eau pressurisée) [51]. Cela peut générer un incrément de la conductivité ionique, comme le montrent Otsuka et al. pour l'YSZ [52]. Des contraintes de compression élevées ainsi que l'irradiation lors de l'oxydation peuvent générer ces dislocations.

En ce qui concerne la diffusion de l'oxygène par les joints de grains, des différences de plusieurs ordres de grandeur entre la conductivité des joints de grains et la conductivité à l'intérieur des grains ont été signalées [49]. Une couche d'oxyde avec des grains fins montre une conductivité de joint de grain élevée. Pour les couches d'oxyde issues de l'oxydation des alliages à base de Zr, deux phases cristallographiques de zirconium ont été rapportées : une phase monoclinique et une autre phase quadratique. La phase monoclinique est stable à basse température et elle constitue la phase dominante dans la couche d'oxyde. La phase monoclinique peut aussi être trouvée près de l'interface oxyde/Zr(O) (stabilisée par la contrainte de compression élevée) et dans la couche d'oxyde près de l'interface entre les intermétalliques partiellement oxydés et la zirconium (stabilisée par la présence des cations de valence inférieure qui diffusent vers l'extérieur à partir des intermétalliques). La concentration de lacunes d'oxygène dans la zirconium, qui influe sur le transport ionique à travers le réseau de l'oxyde, est plus élevée dans la phase quadratique (2-3% en moles) que dans la phase monoclinique (<2% en moles) [53]. Un mélange de gros grains colonnaires poussant perpendiculairement à l'interface oxyde/Zr(O) et de petits grains équiaxes a été trouvé dans la couche d'oxyde. Les grains en forme de colonne ont une structure monoclinique et sont généralement désignés comme la partie protectrice de la couche d'oxyde. Les petits grains équiaxes sont associés à la présence de la phase quadratique [54].

De nombreux chercheurs ont calculé le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zirconium, en utilisant différentes techniques expérimentales [38], [43]. La figure I.14 met en lumière la gamme de valeurs trouvée dans la littérature. Les valeurs proches de la limite supérieure sont généralement associées à la diffusion au niveau des joints de grains et les données de la limite inférieure correspondent à la diffusion volumique via défauts ponctuels. En 1969 Madeyski et al. [50] ont mis en évidence, en utilisant l'oxygène 18 comme traceur, que le transport d'oxygène à travers la couche de zirconium, dans le cadre de l'oxydation du Zirconium Alpha à 850°C, est beaucoup plus rapide en comparaison avec la diffusion volumique. Ils ont obtenu un coefficient de diffusion  $10^4$  fois plus important en comparaison avec les valeurs d'autodiffusion de l'oxygène dans la zirconium monoclinique. Plus tard, en 1980 Denis et Garcia [55] ont

calculé un coefficient de diffusion similaire et en contraste avec les valeurs de diffusion intragranulaire rapportées par Amsel et David. Récemment, en 2018, Karperski et al. [56] ont étudié le transport de l'oxygène à 850°C dans l'oxyde du Zircaloy-4 formé à basse température, en employant le marquage isotopique et l'analyse Raman. Ils ont constaté que la diffusion par joint de grain est 1000 fois plus élevée que la diffusion volumique.

Au cours de l'oxydation, la couche d'oxyde subit une transformation continue, consistant notamment à la croissance des grains, à la transformation de phase quadratique-monoclinique, au développement de la porosité et à l'épaississement. Tous ces paramètres influencent le transport d'oxygène à travers l'oxyde.

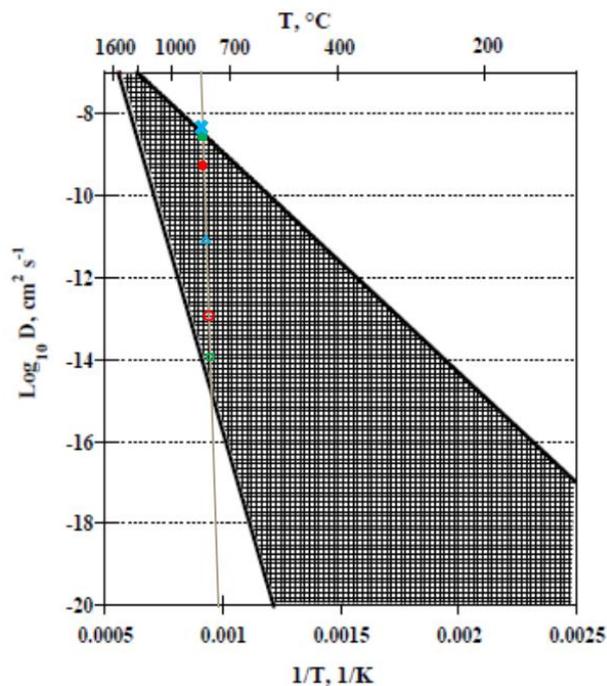


Figure I.14. Gamme de valeurs du coefficient de diffusion ( $D$ ), trouvées dans la littérature pour le transport de l'oxygène dans la zircone. [43]. ● Madeyski (jdg), ○ Madeyski (vol) [50], ■ Denis et Garcia (jdg), □ Amsel et David (vol) [55], × Karperski (jdg), △ Karperski (vol) [56].

### Diffusion via lacunes d'oxygène. Modèle du saut

Dans un modèle microscopique, schématisé sur la figure I.15, le mécanisme de diffusion d'un ion  $i$  se décrit par le saut, d'un site occupé vers un site vide, selon les orientations possibles dans le réseau cristallin, avec une barrière d'énergie à franchir (enthalpie libre de conduction  $\Delta G_{\text{saut}}$ ) [57].

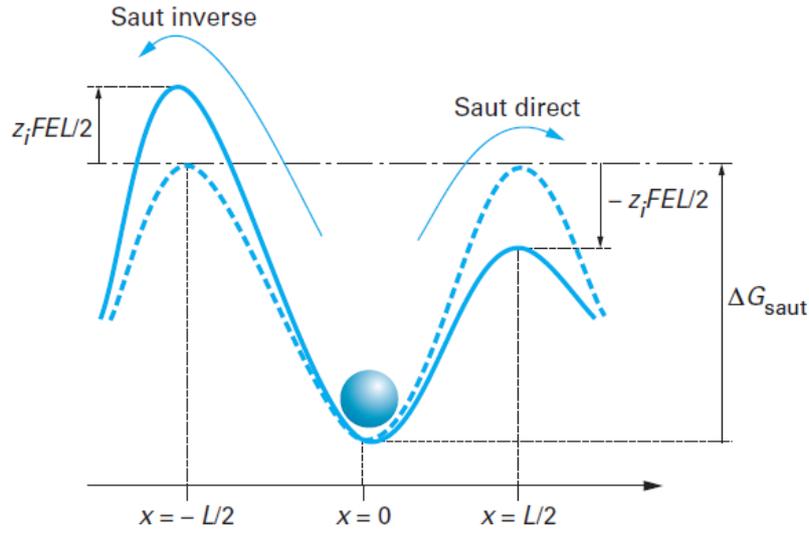


Figure I.15. Diagramme schématique de l'énergie de fluctuation thermique nécessaire au déplacement d'un porteur ionique [57].

À l'équilibre (en absence de champ électrique, indiqué par la courbe en tirets sur la figure I.15), les fréquences de sauts directs ( $v_D$ ) et indirects ( $v_I$ ) sont exactement égales (Eq. I.10), ce qui se traduit dans un déplacement aléatoire vers les deux directions, avec un flux macroscopique égal à zéro. En revanche, en présence d'un champ électrique extérieur (indiqué par la courbe en trait plein sur la figure I.15), la barrière énergétique dans le sens direct étant plus faible, la fréquence de sauts directs est plus élevée que celle des sauts indirects (Eq. I.11 et I.12). Cela produit macroscopiquement un flux ionique dans le sens du champ électrique avec une fréquence effective selon l'équation Eq. I.13 [58].

$$\text{Sans Champ électrique} \left\{ \begin{array}{l} v_D = v_I = v^\circ e^{-\frac{\Delta G_{\text{saut}}}{RT}} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. I.10})$$

$$\text{Sans Champ électrique} \left\{ \begin{array}{l} v_D = v^\circ e^{-\frac{-\Delta G_{\text{saut}} + Z_i F E \frac{L}{2}}{RT}} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. I.11})$$

$$\text{Sans Champ électrique} \left\{ \begin{array}{l} v_I = v^\circ e^{-\frac{-\Delta G_{\text{saut}} - Z_i F E \frac{L}{2}}{RT}} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. I.12})$$

$$v_D - v_I = v^\circ \left\{ e^{\frac{Z_i F E L}{2RT}} - e^{-\frac{Z_i F E L}{2RT}} \right\} e^{-\frac{\Delta G_{\text{saut}}}{RT}} \quad (\text{Eq. I.13})$$

#### I.3.3.4. Transport électronique dans la couche d'oxyde

La zircone pure et stœchiométrique est un isolant avec une bande interdite de 5.2 eV [59]. Des niveaux d'énergie supplémentaires (accepteur et/ou donneur) peuvent être introduits par des impuretés ou des

éléments dopants, ainsi que par la présence des défauts ponctuels, notamment les lacunes d'oxygène qui provoquent un écart à la stœchiométrie [60]. En effet, la couche d'oxyde obtenue dans le cadre de l'oxydation des alliages à base de Zr est la zircone sous stœchiométrique en oxygène ( $ZrO_{2-x}$ ). Elle constitue un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques. La présence d'éléments dopants tels que  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  ou  $Y^{3+}$  (à basse teneur) provoque la formation de lacunes d'oxygène dans le réseau [45]. Ces lacunes peuvent être neutres ou ionisées selon la température. Elles seront d'autant plus ionisées que la température est élevée. Dans ce sens, les lacunes ionisées sont susceptibles de piéger les électrons, en formant un flux couplé  $2e^- - V_O^{\circ\circ}$  de l'interface métal/oxyde vers la surface de l'oxyde. De cette manière la neutralité électrique est assurée et la conduction électrique est limitée par la diffusion des lacunes.

Une augmentation du transport électronique dans la couche d'oxyde à base de Zr a été obtenue en utilisant un fil en Pt pour court-circuiter la surface de l'oxyde avec le substrat métallique. Les résultats ont montré une vitesse d'oxydation plus élevée sous oxygène à 700-800 °C avec un changement dans la cinétique d'une loi cubique à une loi parabolique [61].

### **Jonction métal/semi-conducteur**

La couche de zircone sous stœchiométrique formée au cours de l'oxydation des alliages à base de Zr constitue un semiconducteur de type n. Sous l'application d'une tension électrique la jonction du semiconducteur avec le substrat précurseur ou avec une électrode métallique (couramment Au ou Pt) peut répondre avec un comportement ohmique ou avec un comportement similaire à un redresseur électrique, en dépendant du rapport de travail de sortie du métal ( $\Phi_M$ ) et celui du semiconducteur ( $\Phi_{SC}$ ). En générale, si  $\Phi_M \leq \Phi_{SC}$ , la jonction conduira l'électricité de manière ohmique. En revanche, si  $\Phi_M > \Phi_{SC}$ , la jonction constituera un redresseur de type diode Schotkky. Nous allons donc analyser le fonctionnement de ce dernier cas.

Le travail de sortie  $\Phi_M$  est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un électron pour l'arracher du métal. Il est défini par la différence entre l'énergie du vide ( $E_0$ ) et le niveau de Fermi ( $E_{FM}$ ). Pour un semi-conducteur, on peut aussi définir un travail de sortie  $\Phi_{SC}$  comme la différence entre le niveau du vide et le niveau de Fermi dans le semi-conducteur ( $E_{FSC}$ ). Cependant, comme dans un semiconducteur non dégénéré il n'y a pas d'électron à l'énergie  $E_{FSC}$  ( $E_{FSC}$  est dans la bande interdite), on définit aussi l'affinité électronique  $\chi$  comme l'énergie à apporter à un électron dans la bande de conduction pour l'arracher du semi-conducteur. Tous ces paramètres sont indiqués sur la figure I.16 qui représente la mise en contact d'un métal et d'un semiconducteur.

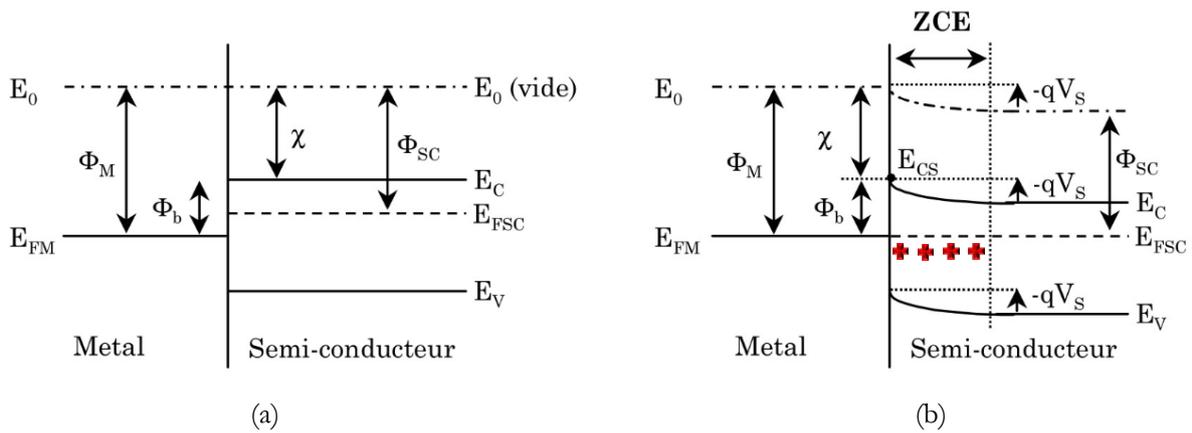


Figure I.16. (a) Métal-Semiconducteur avant le contact et (b) contact métal-semiconducteur à l'équilibre thermodynamique lorsque  $\Phi_M > \Phi_{SC}$  [62].

Lors de la mise en contact du métal et du semiconducteur. Les électrons du semiconducteur situés près de l'interface possèdent une plus grande énergie que ceux du métal. Ils vont donc être transférés vers le métal en laissant derrière eux les atomes donneurs positifs fixes. Ce phénomène s'arrête lorsque l'alignement des niveaux de Fermi est réalisé ( $E_{FM} = E_{FSC}$ ). Une courbure des bandes dans une zone de charge d'espace (ZCE) apparaît donc dans le semiconducteur. Cette zone est chargée positivement car elle est dépourvue d'électrons. La figure I.16(b) illustre ce contact à l'équilibre et met en évidence le potentiel de surface  $V_s$  qui est la barrière que doit franchir un électron libre du semiconducteur pour passer dans le métal. La hauteur de la barrière qui s'oppose au passage des électrons du métal au semiconducteur est  $\Phi_b$ . Lorsqu'aucun potentiel extérieur n'est appliqué aux bornes de la structure, le flux d'électrons qui peut franchir la barrière  $\Phi_b$  est équilibré par le flux d'électrons pouvant franchir la barrière  $-qV_s$  donc  $I=0$ .

L'application d'une tension ( $V_{ext}$ ) aux bornes du contact métal-semiconducteur (figure I.17 (a)) donne naissance à un courant  $I$  (figure I.17.(b)). Lorsque la tension  $V_{ext}$  est positive (diode polarisée en direct) la barrière de potentiel  $V_s$  que voient les électrons diminue, alors que la barrière que voient les électrons du métal ne change pas (figure I.8 (a)). Il y a donc un déséquilibre entre les deux flux en faveur du passage d'électrons du semiconducteur vers le métal. Le courant  $I$  (positif) induit augmente avec l'augmentation de  $V_{ext}$ , comme augmente aussi pour un électron du semiconducteur la probabilité de passer vers le métal.

En revanche, l'application d'une tension négative (diode polarisée en inverse) augmente la barrière vue par les électrons du semiconducteur et il y a un déséquilibre entre les flux en faveur du passage d'électrons du métal vers le semiconducteur. Le courant  $I$  résultant (négatif) sature très vite car la probabilité pour un électron du semiconducteur de franchir  $V_s$  décroît exponentiellement avec  $|V_{ext}|$  alors que la probabilité de franchir  $\Phi_b$  pour un électron du métal ne dépend pas de  $V_{ext}$ .

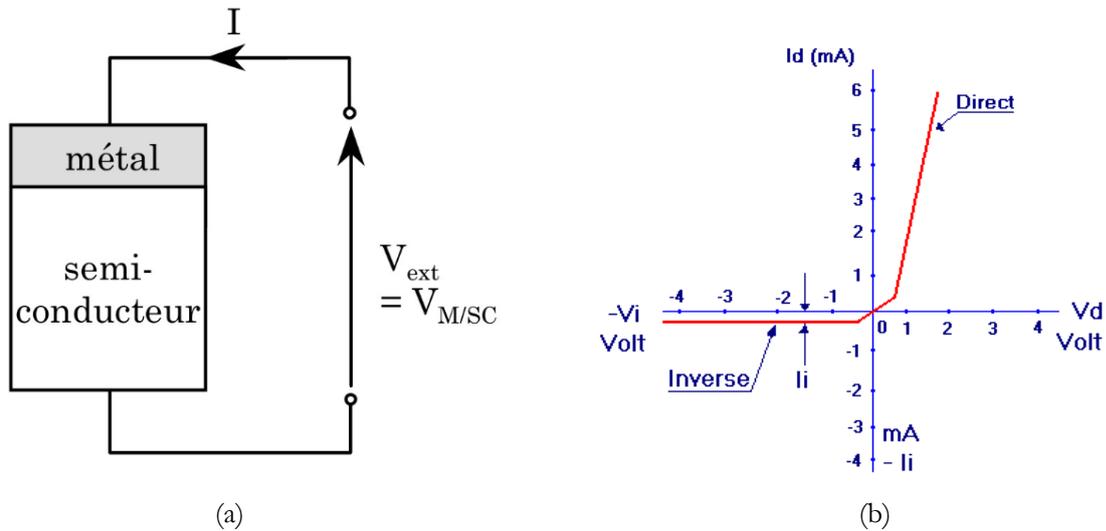


Figure I.17. (a) Schéma de l'application d'une tension électrique externe sur une jonction métal/semiconducteur. (b) Courbe caractéristique  $I(V)$  obtenue [62].

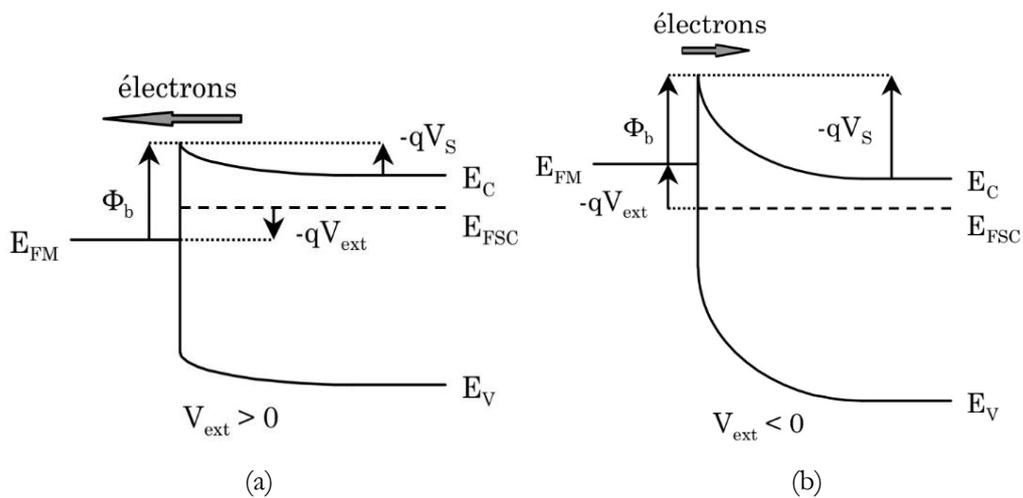


Figure I.18. Schéma de la structure métal-semiconducteur type n, avec  $\Phi_M > \Phi_{SC}$  (a) Pour  $V_{ext} > 0$ , il y a un flux d'électrons du SC vers le métal, qui augmente en fonction de  $V_{ext}$ . (b) Pour  $V_{ext} < 0$ , il y a un flux constant d'électrons du métal vers le SC [62].

### I.3.3.5. Dissolution de l'oxygène dans le substrat métallique

La dissolution de l'oxygène dans la matrice de Zr et la formation de la solution solide Zr(O) pendant l'oxydation peuvent avoir lieu parce qu'elles sont thermodynamiquement plus favorables que la formation de l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ , comme le montre la figure I.19. Le diagramme binaire Zr-O (Figure I.9) met en évidence que la phase  $\alpha$ -Zr peut dissoudre jusqu'à 28 at.% d'oxygène à 1000°C, tandis que dans la phase  $\beta$ -Zr, sa solubilité est réduite à 4 at.% en dessous de 1000°C. En solution solide, les atomes d'oxygène occupent de manière aléatoire les sites octaédriques de la phase  $\alpha$ -Zr. Cependant, à forte teneur

en oxygène et à des températures intermédiaires et/ou faibles, ils peuvent se réarranger de façon ordonnée dans le réseau pour former de nouvelles phases  $\alpha'$ Zr,  $\alpha''$ Zr [29], [43].

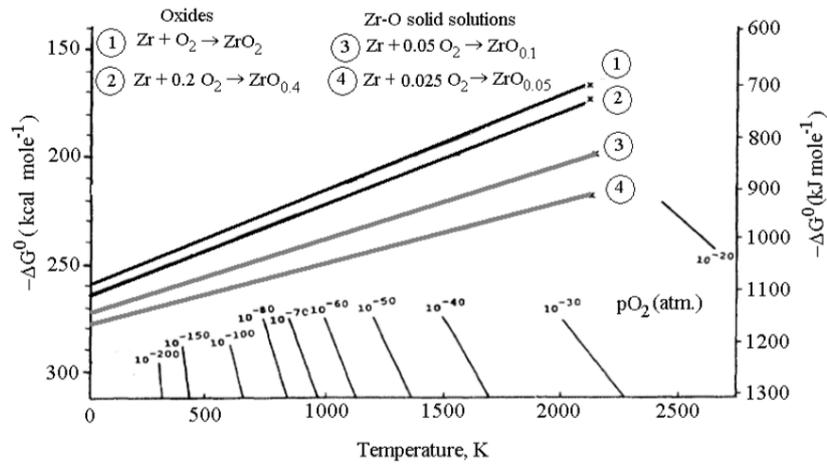
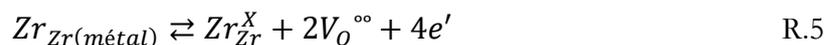


Figure I.19. Diagramme d'Ellingham du système Zr-O [24], [43].

Lors de l'exposition de Zr à une atmosphère contenant de l'oxygène, un gradient de concentration d'oxygène va se développer de la surface au volume du métal. Uniquement quand la limite de solubilité est dépassée, une couche d'oxyde va commencer à se former. La profondeur de la pénétration de l'oxygène à l'intérieur du substrat métallique dépend de la température, de la vitesse d'oxydation et du temps d'exposition. Une distribution d'oxygène plus faible sous la couche d'oxyde a été observée quand la vitesse d'oxydation est plus importante [36], [43].

### I.3.3.6. Incorporation des cations $Zr^{4+}$ dans le réseau de l'oxyde

Lors de l'oxydation des alliages à base de Zr, il est bien connu que la zircone se développe principalement par la diffusion d'oxygène vers l'interface métal/oxyde. Sur cette interface, l'apparition d'une unité de structure du réseau de la zircone se produit à partir de la réaction d'oxydation du métal avec la formation des lacunes d'oxygène selon la réaction R.5



## I. 4. Oxydation du Composite à base de Niobium (MASC)

Le matériaux « MASC » sera présenté dans le chapitre II (paragraphe II.2.3). La partie I.4 est focalisée sur la cinétique et le mécanisme d'oxydation de ce type de matériau.

### I. 4. 1. Cinétique d'oxydation du MASC

Le profil de la courbe cinétique du MASC présente un comportement de type parabolique à des températures comprises entre 800 et 1100°C pendant au moins 95 heures d'exposition à l'atmosphère oxydante en condition isotherme [63]. Dans ce temps la vitesse d'oxydation est contrôlée par la diffusion d'oxygène à travers la couche d'oxyde en formation. Au-delà de 95 heures, l'oxydation suit une cinétique linéaire, provoquée par la perte des propriétés protectrices de la couche d'oxyde, en raison de la formation des fissures induite par des contraintes mécaniques. Ce comportement particulier est typique de l'oxydation du niobium et ses alliages et est communément appelé "breakaway" [64], équivalent à la transition cinétique mentionnée précédemment pour le Zirconium et ses alliages.

Le MASC est composé principalement de deux phases : une matrice métallique à base de Niobium avec des éléments comme Ti, Hf et Al en solution solide, et des précipités de siliciures de type  $(\text{Nb,Ti,Hf})_5\text{Si}_3$  distribués homogènement dans la matrice (Figure II.2.2). Quel que soit le temps d'oxydation, deux régions oxydées ont été regardées (Figure I.20). La première est une couche externe de produit de corrosion constituée principalement d'un mélange de  $\text{TiNb}_2\text{O}_3$  et d'une phase amorphe de type silicate [63]. La deuxième est une zone d'oxydation interne, formée grâce à la diffusion d'oxygène à travers la solution solide  $(\text{Nb,Ti})_{\text{ss}}$ . L'intrusion de l'oxygène dans la matrice du matériau implique une augmentation de volume de la solution solide de niobium, induisant des contraintes de tension sur les précipités. Le résultat de ce phénomène est la formation de nombreuses fissures dans les siliciures, qui se propagent parallèlement à l'interface oxyde/substrat.

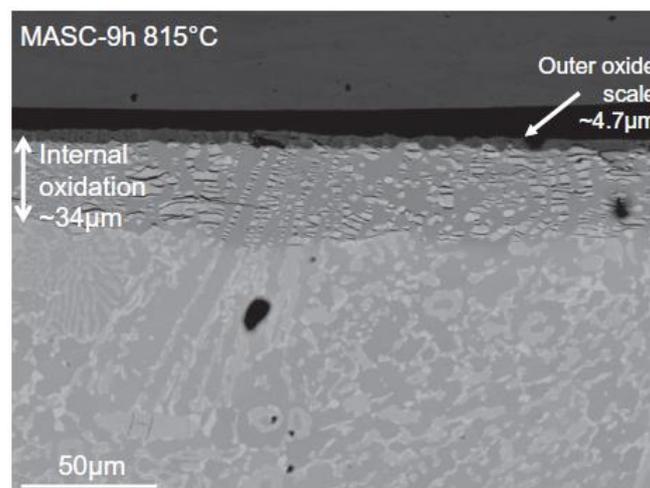


Figure I.20. Observation SEM de la section transversale en mode rétrodiffusé pour l'alliage MASC oxydé pendant 9h à 815°C [63].

Pour des températures supérieures à 1200°C, la courbe présente une cinétique parabolique au début, mais très rapidement elle suit une cinétique linéaire. La courbe de prise de masse peut être décrite par le modèle

para-linéaire proposé par Loriers [65] et Haycock [66], utilisé pour expliquer la cinétique d'oxydation du niobium, du tantale et du cérium. Ce modèle combine une contribution parabolique associée à la diffusion des éléments dans un milieu solide (semblable au modèle utilisé pour décrire les courbes à des températures plus basses) avec une contribution linéaire, résultant de la réaction directe entre l'atmosphère oxydante et le substrat (où les oxydes précédents deviennent poreux et non protecteurs à partir d'une transformation contrôlée par une réaction d'interface).

#### I. 4. 2. Mécanisme d'oxydation de MASC

Le mécanisme d'oxydation du MASC est composé de deux étapes générales : la première étape commence avec la diffusion de l'oxygène à travers la matrice métallique (Figure I.21). Rapidement la matrice est saturée d'oxygène et des oxydes des éléments réactifs (Ti, Hf, Al) précipitent. Cette oxydation induit une expansion de volume d'environ 15% qui donne naissance à la fissuration des siliciures. Une fois que les éléments ayant une plus grande affinité avec l'oxygène ont été progressivement consommés, l'oxydation du niobium peut se produire.

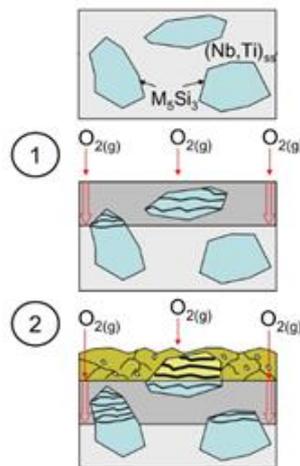


Figure I.21. Schéma du mécanisme d'oxydation du MASC à basse température [63].

La saturation d'oxygène et la postérieure oxydation de la matrice se produisent très rapidement vers l'interface substrat/gaz, donnant lieu à la deuxième qui correspond à la formation de la couche externe de produit de corrosion (couche jaune dans la figure I.21). Cette couche est le résultat de la réaction entre l'oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) et l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) pour former  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (R.6), tout en gardant la structure de la matrice du substrat. Dans cette étape l'oxydation des précipités de siliciures pour former des silicates amorphes se produit également. Cette couche constitue une barrière à l'oxygène, donnant lieu à une cinétique parabolique contrôlée par la diffusion des ions oxygène à travers son épaisseur. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, pour des temps d'oxydation plus longs et des

températures plus élevées, cette couche perd ses propriétés protectrices en raison de contraintes mécaniques, donnant lieu au régime d'oxydation linéaire.



# Chapitre II : démarche et méthodologie expérimentale.

---

---

Ce chapitre présente les différents matériaux utilisés et la mise en œuvre pour l'étude de l'oxydation, basée sur un suivi thermogravimétrique avec l'application *in situ* d'une tension électrique et l'observation de couches d'oxyde. Les différentes configurations électrodes/échantillon utilisées et le protocole expérimental employé pour l'évaluation des propriétés électriques du système en cours d'oxydation sont également décrites.

## II. 1. Présentation de la démarche

La démarche adoptée concerne l'évaluation expérimentale de la cinétique d'oxydation sous l'influence d'une tension électrique, ainsi que l'analyse des propriétés électriques du système substrat/oxyde au cours de l'oxydation à haute température. Pour ce faire, la technique d'analyse thermogravimétrique sous conditions isothermes et isobares avec l'application *in situ* d'une tension électrique a été employée. Les courbes de prise de masse et de vitesse de corrosion, ainsi que l'évolution du courant et de la tension électrique pendant l'oxydation ont été étudiées. La technique des décrochements en tension électrique (variation instantanée de la tension) a été également employée. L'obtention des courbes de polarisation a été nécessaire pour la détermination des propriétés électriques du système. La microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisées pour caractériser les couches oxydées et pour comparer leurs épaisseurs sous les différentes conditions.

## II. 2. Matériaux d'étude

### II. 2. 1. Zirconium

Le zirconium est un métal de transition appartenant, avec le titane et le hafnium, au groupe IV de la classification périodique des éléments. À pression atmosphérique, il peut exister sous deux variétés allotropiques :

- À basse température, jusqu'à 865°C, le zirconium présente une structure cristalline hexagonale compacte (phase  $\alpha$ -Zr) avec un rapport de paramètres de maille inférieur à la valeur théorique (Tableau II.1). Cette valeur est une caractéristique particulière des matériaux à structure hexagonale de la famille IV A.
- Au-delà de 865°C jusqu'à sa température de fusion (1852°C), la phase  $\beta$  de type cubique face centrée est la structure stable, avec un paramètre de maille égal à 0,354 nm.

À ces deux variétés allotropiques stables à pression atmosphérique s'ajoute une troisième forme cristalline à haute pression appelée  $\omega$ -Zr de type hexagonale, qui peut apparaître sous une pression supérieure à 2,2 GPa [67].

Tableau II.1. Paramètres de maille des trois structures cristallines du zirconium.

Phase	Paramètres de la maille
$\alpha$ -Zr (HC) (fiche JCPDS : 5-0665)	a=0,323 nm à 25°C c=0,514 nm à 25°C c/a= 1,593 c/a théorique= 1,633
$\beta$ -Zr (FCC) (fiche JCPDS : 34-657)	a=0,354 nm à 870°C
$\omega$ -Zr (HC) (fiche JCPDS : 26-1399)	a=0,504 nm à 25°C c=0,314 nm à 25°C c/a= 0,623

Le zirconium utilisé dans cette étude est une tôle de 0,5 mm d'épaisseur de zirconium ZR000310 d'une pureté de 99,2% fournie par Goodfellow. La composition chimique de ce matériau est présentée sur le tableau II.2 ci-dessous.

Tableau II.2. Composition chimique du zirconium ZR000310. [68]

Elément d'alliage	Zr	Hf	O	C	Cr	Fe	N	H
Composition (wt. %)	99,2	<0,25	<0,1	<0,025	<0,02	<0,02	<0,01	<0,001

## II. 2. 2. Zircaloy-4

Le Zircaloy-4 (noté aussi Zy4) correspond à la dernière génération de la famille d'alliage à base de zirconium et d'étain appelée « Zircaloy ». Sa principale application est le gainage des crayons de combustible nucléaire, grâce à sa faible section efficace d'absorption des neutrons thermiques et à la stabilité chimique du zirconium. Les spécifications quant à la composition chimique de cet alliage sont montrées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Composition chimique du Zircaloy-4. [69]

Elément d'alliage	Sn	O	Fe	Cr	Impuretés
Composition (wt. %)	1,2 - 1,7	0,1 - 0,14	0,18-0,24	0,07-0,13	Trace (ppm)

À la teneur de l'alliage Zircaloy-4 considérée, l'étain est totalement soluble dans le zirconium. Comme le montre le diagramme binaire Zr-Sn (Figure II.1), il peut former une solution solide substitutionnelle avec les deux phases ( $\alpha$ -Zr et  $\beta$ -Zr), mais il s'agit d'un élément alphasé qui accroît le domaine de stabilité de

la phase  $\alpha$ -Zr et augmente les températures des transformations  $\alpha \rightarrow \alpha+\beta$  et  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$  [28]. L'ajout de cet élément permet d'améliorer la limite élastique du zirconium et sa résistance au fluage. Néanmoins, la résistance à la corrosion du matériau diminue avec le taux d'étain.

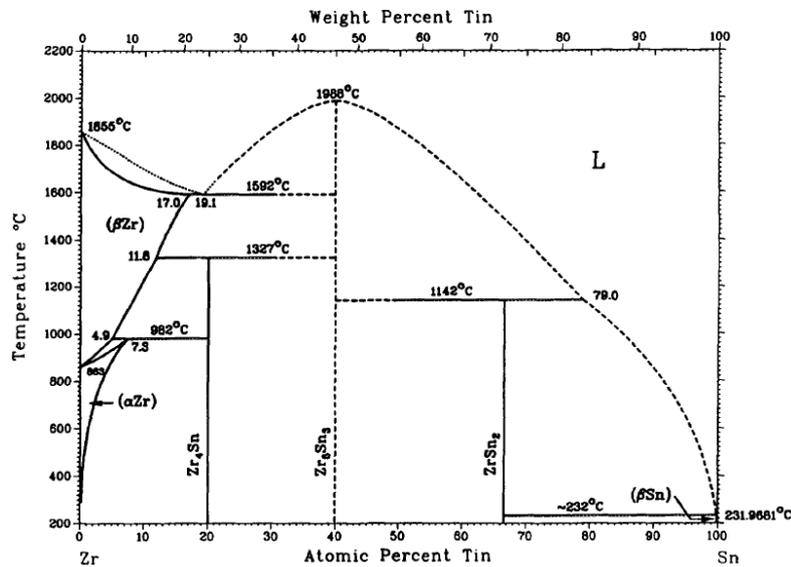


Figure II.1. Diagramme de phases Zr-Sn. [67]

L'ajout de fer et de chrome a pour but d'améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage. Ce sont des éléments bêtagènes qui réduisent le domaine de la phase  $\alpha$ -Zr au profit de la phase  $\beta$ -Zr. Ils se placent en position interstitielle du réseau pour constituer une solution solide dans la phase  $\beta$ -Zr. En revanche, leur solubilité dans la phase  $\alpha$ -Zr est très limitée et, au-dessous de 863°C, ils forment des précipités intermétalliques de type  $Zr(Cr_xFe_{1-x})_2$ , connus sous le nom de « phases de Laves ». Les « phases de Laves » peuvent avoir une structure hexagonale ou cubique face centrée, en fonction du traitement thermique appliqué et du rapport Fe/Cr. Leur taille et leur répartition jouent un rôle très important sur la résistance à la corrosion de l'alliage Zircaloy-4. Normalement, ils doivent être distribués de façon homogène dans la matrice et avoir une taille inférieure à 150 nm pour assurer leur stabilité chimique. [46]

En général, le Zircaloy-4 possède les mêmes propriétés cristallographiques que le zirconium, seules l'apparition des phases de Laves et les températures de transition changent en fonction de la quantité de éléments d'alliage bêtagènes et alphagènes. Sa température de fusion est semblable aussi à celle du zirconium pur (environ  $1850 \pm 2^\circ\text{C}$ ). [70]

Le Zircaloy-4 utilisé dans le cadre de cette étude a été une tôle de 0,4 mm d'épaisseur fournie par un partenaire (Areva NP).

### II. 2. 3. Composite à base de Niobium (MASC)

Le MASC (Metal And Silicide Composite) est le nom d'un matériau composite à base de niobium fabriqué principalement pour remplacer les superalliages à base de nickel dans les sections chaudes des moteurs à turbine. Ce matériau a été breveté par General Electric avec la composition ciblée montrée sur le tableau II.4.

Tableau II.4. Composition chimique du MASC [63].

Composition (at.%)	Nb	Ti	Si	Hf	Al	Cr
<b>Cible</b>	46	25	16	8	2	2
<b>Réelle</b>	45,2	22,7	17,9	8,4	2,0	3,8

En termes de microstructure, il est composé principalement de deux phases : la première est une matrice ductile de Niobium qui est endurcie grâce à la dissolution de Ti, Hf et Al. Cette solution solide de structure cristalline « bcc » donne au matériau sa ténacité à température ambiante. La deuxième phase est constituée des précipités de siliciures que lui confèrent les propriétés mécaniques à haute température [63].

Trois types de siliciures avec différentes structures cristallines et stoechiométries ( $\alpha, \beta, \gamma$ - $M_5Si_3$  et/ou  $M_3Si$ ) peuvent être formés dans ce type de matériau :

- $\alpha$ -(Nb,Ti) $_5Si_3$  avec une structure cristalline quadratique. Cette phase représente la variété formée à basse température de Nb $_5Si_3$  (I4/mcm type Cr $_5B_3$ ).
- $\beta$ -(Nb,Ti) $_5Si_3$  avec une structure cristalline quadratique. Ce siliciure correspond à la forme à haute température de Nb $_5Si_3$  (I4/mcm type W $_5Si_3$ ).
- $\gamma$ -(Nb,Hf) $_5Si_3$ , cette variété hexagonale est considérée comme un forme métastable de Nb $_5Si_3$  (P6 $_3$ /mcm, de type Mn $_5Si_3$ ).

Mathieu, S et al. [63] ont rapporté que les précipités de siliciure représentent 35% en volume du matériau. Ils sont composés principalement de la variété hexagonale ( $\gamma$ -(Nb,Hf) $_5Si_3$ ) et de la forme basse température ( $\alpha$ -(Nb,Ti) $_5Si_3$ ), après un traitement de 5 jours à 1200°C. Ils ont attribué la stabilisation de la phase métastable à la grande quantité de Ti et de Hf. Une microstructure avec une répartition homogène des précipités dans la matrice de métallique a été trouvée après le recuit précédent (Figure II.2)

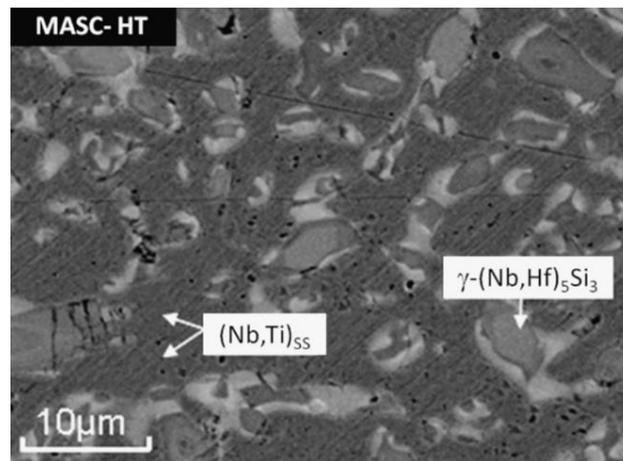


Figure II.2. Microstructure du MASC traité pendant 5 jours sous Ar à 1200°C. [63]

Le MASC étudié dans le cadre de cette thèse a été fourni par l'institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine. Il a été fabriqué par fusion à haute fréquence selon la composition cible donnée sur le tableau II.4. Les éléments d'alliage avec des puretés supérieures à 99,8% ont été placés dans un creuset de cuivre, puis enfermés dans un tube de silice. Avant chaque expérience, trois séquences de pompage primaire et de remplissage d'argon ont été effectués pour nettoyer l'atmosphère du réacteur. La fusion a été effectuée sous argon avec une pression de 800mBar pour éviter une vaporisation significative des éléments métalliques. Les échantillons ont été refondus quatre fois pour assurer la composition, l'homogénéité et la répartition des éléments. Enfin, les échantillons ont été coulés en aspirant le liquide à travers un tube de silice pour obtenir des lingots de 10 mm de diamètre [63]. La composition chimique réelle est aussi rapportée sur le tableau II.2.

#### II. 2. 4. Échantillons

Des échantillons des trois matériaux en forme de plaquettes et de dimension 7 mm x 7 mm ont été découpés à l'aide d'une scie à fil de diamant. Les épaisseurs des échantillons de Zircaloy-4, de zirconium et de MASC ont été 0.4, 0.5 et 0.8 mm respectivement. Avant chaque essai, l'échantillon vierge (sans oxydation) a été nettoyé à l'acétone et à l'éthanol. La géométrie plane de l'échantillon permet d'appliquer une tension électrique uniforme tout au long de la surface de l'oxyde en formation.

Pour certaines expériences, un dépôt d'une couche poreuse d'or d'environ 0,5 µm d'épaisseur a été appliquée sur chaque face de l'échantillon. Pour ce faire, le dépôt a été réalisé par pulvérisation cathodique à froid avec une intensité de 50 mA pendant 250 sec, tout en masquant les tranches de la plaquette pour éviter le dépôt sur cette zone. Le but a été d'améliorer le contact électrode/oxyde sans connecter électriquement les oxydes des deux faces de l'échantillon.

## II. 3. Couplage thermogravimétrie/tension électrique

Le couplage thermogravimétrie-tension électrique est une technique d'étude innovante qui permet de suivre la prise de masse de l'échantillon pendant l'oxydation, tout en appliquant une tension électrique externe *in situ*, et en monitorant le comportement du courant électrique. Le seul précédent à ce type d'étude trouvé dans la littérature a été mis en place par W. Lawless et C. A. Lombard au sein de l'armée américaine dans les années 60 [20]. Ils ont utilisé une thermobalance comportant deux fours symétriques avec un montage sans contact entre un échantillon cylindrique et une électrode qui l'entoure. La thermobalance symétrique permet de limiter la source d'erreur provoquée par les contraintes introduites par les fils électriques. Néanmoins, le montage sans contact empêche de maîtriser la tension électrique appliquée sur la couche d'oxyde, car la chute de potentiel se produit majoritairement à travers le gaz, qui a une résistance électrique très élevée. En plus, le fait d'utiliser un montage sans contact empêche de faire passer un courant électrique externe et de mesurer le courant issu de la réaction d'oxydation durant l'essai. Pour nous affranchir de ces deux limitations nous avons décidé de développer un montage avec contact qui est décrit dans le paragraphe suivant.

### II. 3. 1 Montage expérimental

Une grande partie du travail de cette thèse a été la mise au point du montage expérimental (Figure II.3). Dans ce montage, le processus d'oxydation est suivi dans une thermobalance non symétrique (précision 0,1 µg), équipée d'un four tubulaire vertical où l'échantillon est placé dans la zone isotherme contrôlée en température. La thermobalance, de type Setsys, a été instrumentée pour l'application *in situ* d'une tension électrique, qui est fournie par un multimètre-générateur de type Keithley. Cet appareil peut fonctionner soit en source de tension et mesurer le courant, soit en source de courant et mesurer la tension. Le basculement d'un mode à l'autre se fait automatiquement dès lors que l'on dépasse un seuil de courant (source de tension) ou de tension (source de courant) préalablement programmé. Le courant maximal est  $\pm 1,5$  A jusqu'à  $\pm 20$  volts et  $\pm 100$  mA entre 20 et 200 volts (en valeur absolue). Le multimètre-générateur peut fonctionner dans les 4 quadrants de la caractéristique courant – tension, et donc soit en source soit en charge (« sink ») (figure II.4).

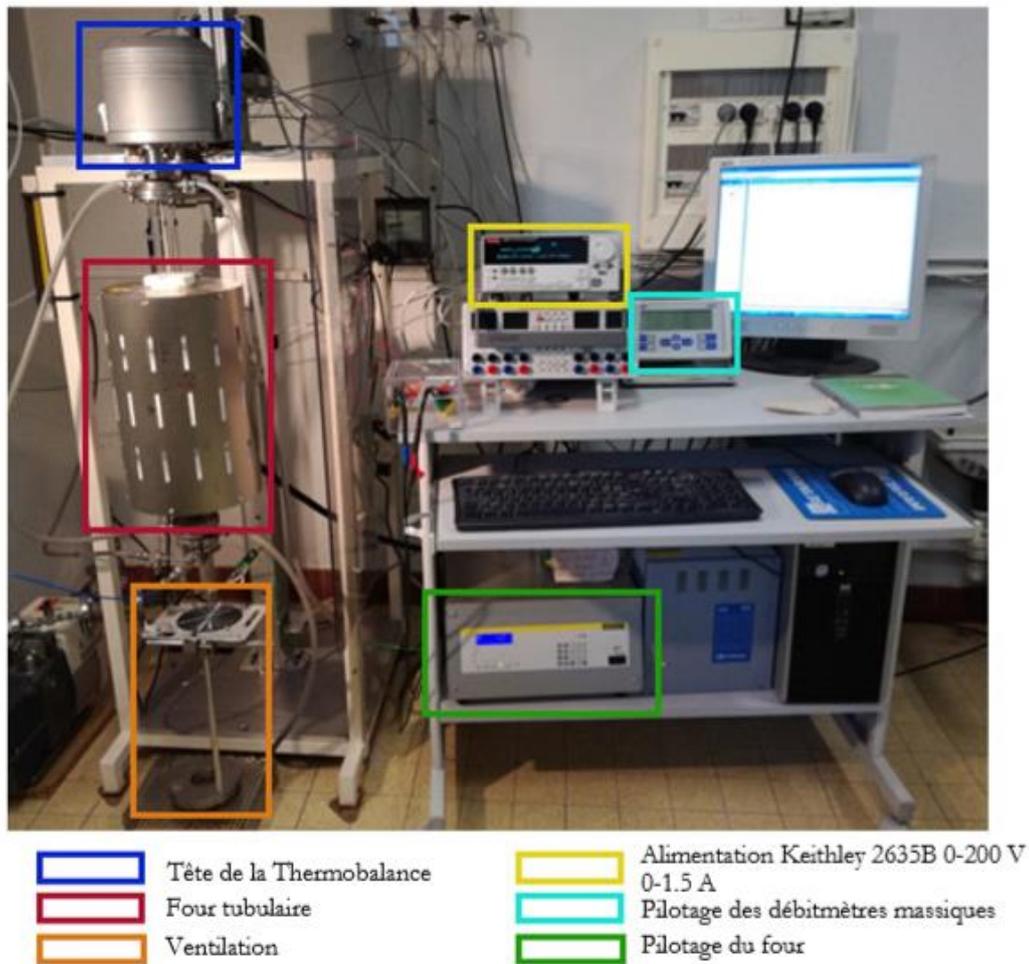


Figure II.3. Vue générale de l'installation de suivi thermogravimétrique avec l'application *in situ* d'une tension électrique.

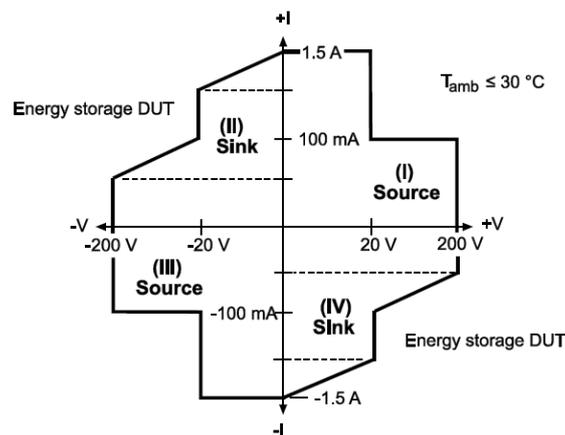


Figure II.4. Limites et modes de fonctionnement du Keithley 2635B (source constructeur)

La température du four est mesurée par un thermocouple type K, installé dans la zone isotherme proche de l'échantillon, et régulée à l'aide d'un régulateur programmeur de type Nabatherm P330 qui permet de réaliser des rampes linéaires de température. Le flux des gaz ( $O_2$  et He) dans le four a été contrôlé par deux débitmètres -régulateurs massiques délivrant un flux total du mélange de gaz jusqu'à  $N5 \text{ l.h}^{-1}$ .

Pour la partie gravimétrie, la suspension en platine traditionnelle a été remplacée par une canne en alumine (de 400 mm de longueur) permettant le passage de deux fils en platine (250 $\mu$ m de diamètre) depuis le porte-échantillon jusqu'à la tête de la thermobalance. Ces deux fils auront alors à chaud une résistance de quelques ohms dont il faudra tenir compte par la suite. Un porte-échantillon annulaire (montré sur la figure II.5) permet d'enserrer entre deux électrodes la couche d'oxyde qui se forme sur une face ou sur les deux faces, en fonction de la configuration choisie (paragraphe II.3.2).

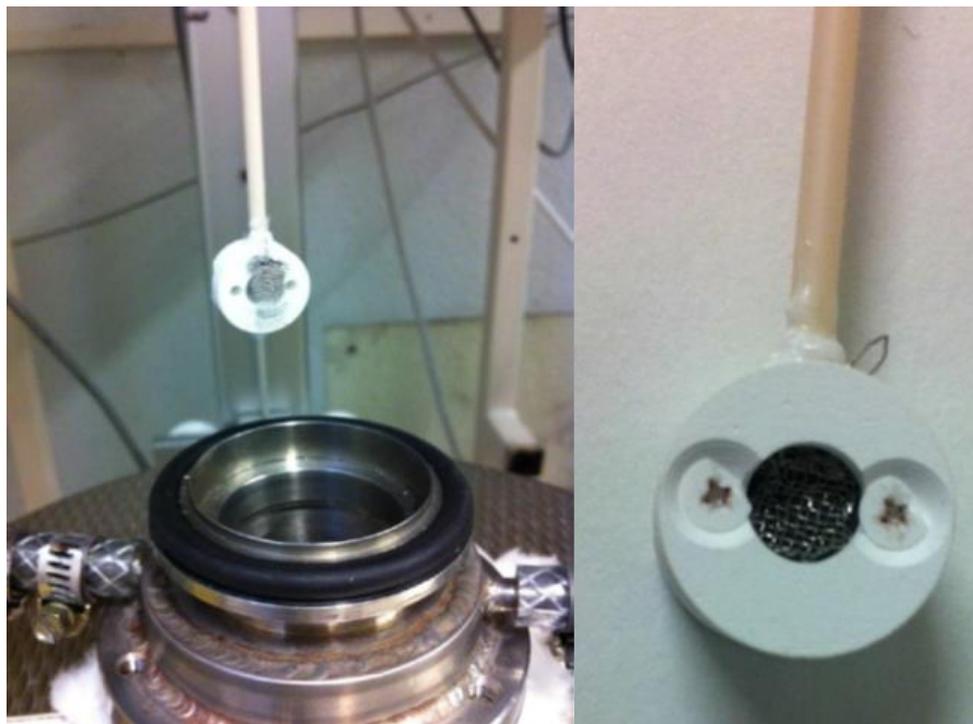


Figure II.5. Porte-échantillon annulaire au bout de la suspension en alumine.

Dans la tête de la thermobalance, les fils en platine de 250  $\mu$ m de diamètre sortant de la canne ont été soudés à des fils en cuivre de 80  $\mu$ m de diamètre (résistance de l'ordre de l'ohm) qui, à leur tour, sont soudés aux câbles du générateur électrique externe (Figure II.6). L'utilisation de ces fils plus fins a été nécessaire pour éviter des contraintes mécaniques sur le fléau de la thermobalance, qui pourraient avoir un effet néfaste sur la mesure de la prise de masse durant les expériences. Néanmoins, dans le cadre des essais réalisés sur le MASC, des fils en cuivre de 125  $\mu$ m ont été installés afin de rendre possible le passage d'un courant plus important (jusqu'à 1,5 A), du fait de la grande conductivité électrique de ce type d'échantillon. Malheureusement, les fils en cuivre de 125  $\mu$ m ont été trop épais et ont affecté la mesure de la thermobalance, empêchant l'obtention des courbes de prise de masse et de vitesse d'oxydation du MASC avec l'application d'une tension électrique.

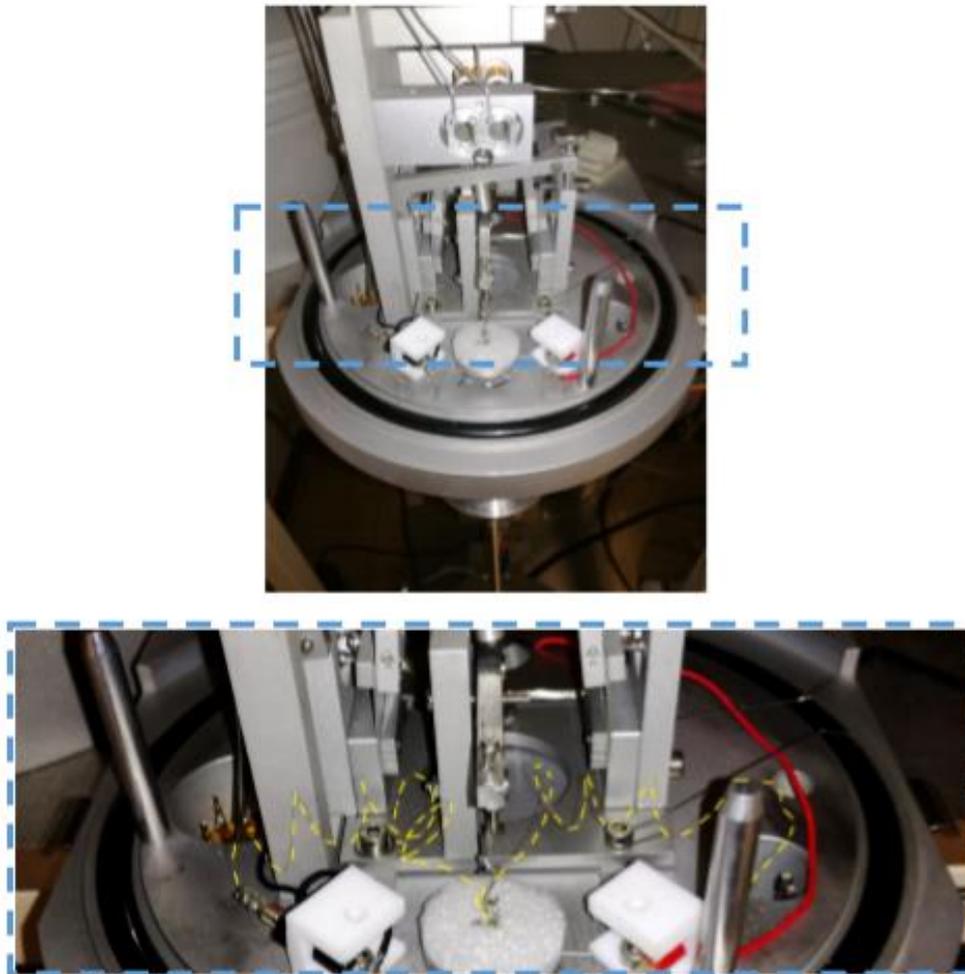


Figure II.6. Tête de la thermobalance. Les fils en Cu connectant les fils en Pt sortant de la canne en alumine et les câbles noir et rouge du générateur électrique externe sont indiqués en jaune.

### II. 3. 2 Configurations de mesure

Le porte-échantillon a pour principale fonction d'assurer, dans le four, le contact électrique entre l'échantillon et les fils de platine. Deux configurations ont été utilisées, notées A et B.

La figure II.7 montre un schéma de la section transversale du porte-échantillon sous la configuration A, où la plaquette métallique est enserrée entre deux grilles en platine qui jouent le rôle d'électrodes.

Cette configuration permet d'appliquer la tension électrique externe entre les couches d'oxyde des deux faces de l'échantillon, mais avec un sens de polarisation contraire sur chaque côté. Ainsi, on peut s'attendre à que l'oxydation soit favorisée sur une face et retardée sur l'autre.

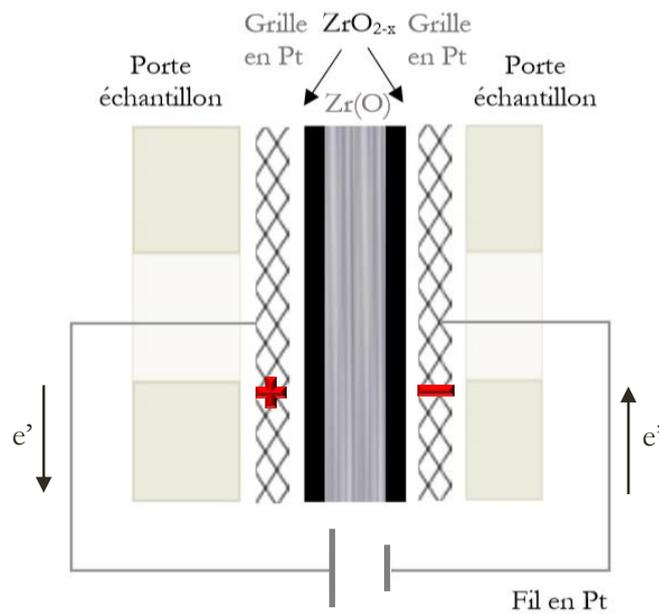


Figure II.7. Schéma de la section transversale du porte-échantillon sous la configuration A (é désigne le sens de déplacement des électrons).

La configuration B est montrée sur la figure II.8 (a). Dans ce cas, le fil de platine est soudé directement sur le substrat métallique, jouant le rôle de l'une des deux électrodes. Cette modalité permet donc l'application de la tension électrique sur l'oxyde d'une seule face de l'échantillon, tandis que l'autre couche d'oxyde reste hors du circuit électrique et sert comme "oxyde de référence". Par convention pour la configuration B dissymétrique, dans la suite du mémoire, on définira le courant de polarisation appliqué positivement ( $I > 0$ ) lorsque l'interface externe (oxyde/Pt) est polarisée négativement, donc reliée à l'anode du générateur extérieur. Dans ce cas, la grille en Pt sera la cathode de notre système.

La figure II.8 (b) montre l'image en microscopie optique du point de soudure après 4 heures d'oxydation du Zircaloy-4. Elle met en évidence que la zone de contact entre le fil et le substrat métallique n'est pas oxydée, ce qui garantit un bon contact électrique tout au long de l'expérience.

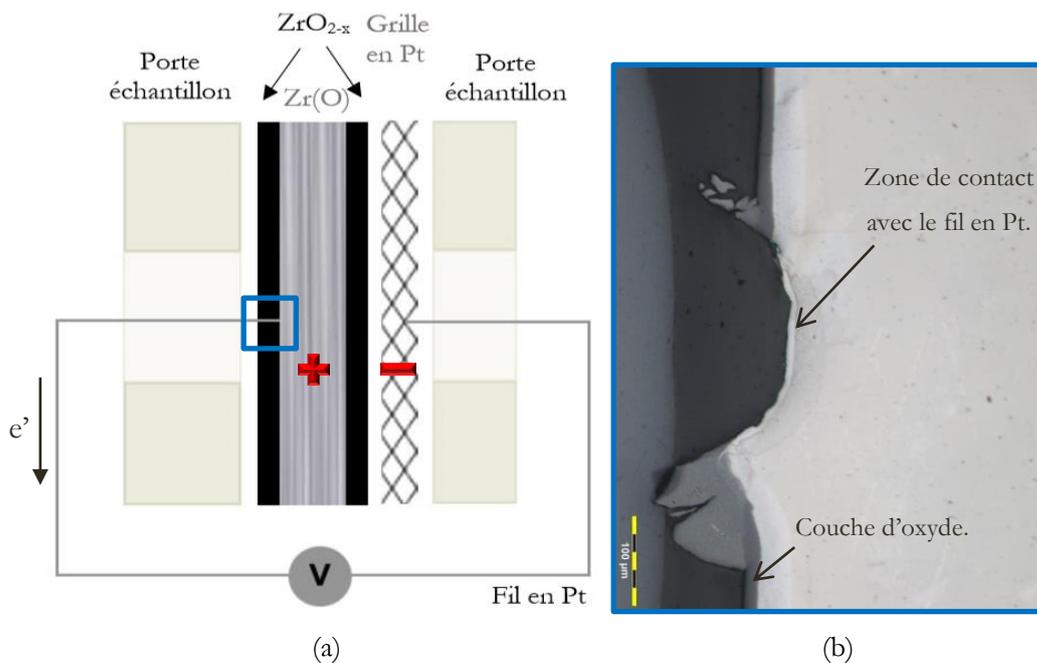


Figure II.8. (a) Schéma de la section transversale du porte-échantillon sous la configuration B. (b) Cliché en microscopie optique du point de soudure substrat/fil après 4h d'oxydation du Zy4.

## II. 4. Protocole expérimental

Le protocole expérimental consiste à introduire l'échantillon à température ambiante dans le milieu étudié. Après avoir appliqué un pompage en vide primaire (jusqu'à  $10^{-1}$  Pa), la thermobalance est remplie avec le gaz désiré jusqu'à arriver à la pression atmosphérique. Puis, l'échantillon est soumis à une rampe en température de  $14 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , jusqu'à atteindre la température de palier. A ce stade le générateur est activé pour l'application de la tension électrique qui peut varier entre -200 et +200 volts selon les essais. La cinétique de corrosion et le comportement électrique sont suivis dans des conditions isothermes et isobares pendant un temps de palier en température qui peut également varier de 20 min à 6 h. A la fin de ce palier, l'application de la tension est ramenée à zéro et l'échantillon est alors refroidi à une vitesse de  $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  toujours dans l'atmosphère choisie. La cinétique de corrosion est étudiée dans des mélanges de gaz oxygène ( $\text{O}_2$ ) et hélium ( $\text{He}$ ) avec un débit de  $5 \text{ NL}\cdot\text{h}^{-1}$ . Les pressions partielles des gaz sont ajustées à la valeur désirée à l'aide de débitmètres-régulateurs massiques.

### II. 4. 1 Méthode des décrochements

La méthode des décrochements consiste à réaliser, durant l'expérience d'oxydation, un changement brutal de l'une des variables thermodynamiques du système, afin d'évaluer son effet sur la vitesse de corrosion. A cet égard, nous avons modifié la tension électrique appliquée sur le système, en passant de -200 à 200

volts instantanément à différents temps d'oxydation pendant le palier isotherme. Le test des décrochements a donc permis d'évaluer l'influence d'un changement de tension jusqu'à 400 volts sur l'oxydation des alliages de zirconium.

## II. 4. 2 Courbe de polarisation

L'obtention de la courbe de polarisation tension-courant permet de connaître les propriétés électriques de l'ensemble électrode/substrat/oxyde. Il est possible de caractériser le fonctionnement de la pile électrochimique formée par ce système lors de l'oxydation du métal, ainsi que sa réponse face à l'influence d'une tension externe en mode récepteur. À cet égard, nous avons mesuré la courbe tension-courant à différents temps d'oxydation des alliages de zirconium pendant le palier isotherme. Pour ce faire, le courant a été appliqué entre -0,1 et 0,1 A avec une vitesse constante (0,2 ou 0,9 mA/sec selon les essais), afin de mesurer la tension électrique pour chaque valeur d'intensité. Pour chaque courbe, la mesure a été répétée 3 fois (3 cycles entre -0,1 et 0,1 A) pour ainsi évaluer la reproductibilité des résultats et estimer les marges d'incertitude de la courbe.

## II. 4. 3 Caractérisation des échantillons

Afin de caractériser les couches d'oxydes formées sur les échantillons, ceux-ci ont été enrobés à froid dans une résine de type 605 (méthacrylate de méthyle) et polis à l'aide d'une polisseuse MECAPOL P320 Presi. Le polissage a été effectué mécaniquement avec du papier céramique et de la pâte de diamant jusqu'au grade de 1  $\mu\text{m}$ . Enfin, un polissage mécano-chimique avec une suspension de silice colloïdale OP-S pendant cinq minutes a été appliqué. Entre chaque étape du polissage, les échantillons ont été rincés et séchés. Pour les observations au MEB, une couche de carbone de quelques nanomètres est déposée sur la surface des échantillons.

Les observations par microscopie optique ont été effectuées à l'aide d'un microscope optique métallographique inversé Olympus PMG3. Les modes champ clair et champ sombre sont utilisés pour révéler la morphologie du substrat. L'épaisseur des couches d'oxyde obtenues sous différentes conditions électriques a été mesurée sur des photos en microscopie optique à un grossissement de 20X. Cette épaisseur a été déterminée à partir de la moyenne de cent mesures réalisées entre l'interface métal/oxyde et la surface de l'oxyde, comme le montre à titre d'exemple la figure II.9. Pour ce faire, le logiciel Olympus Stream a été utilisé.

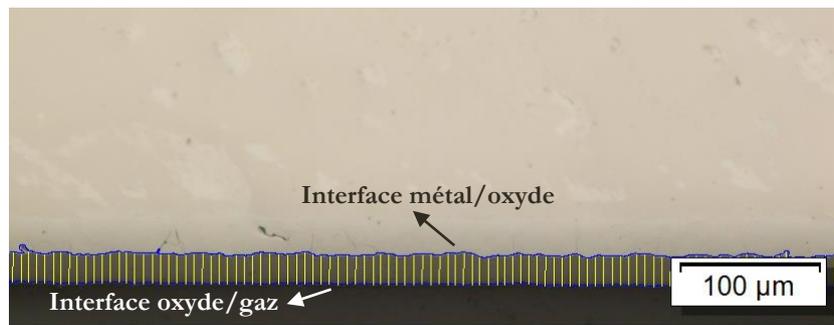


Figure II.9. Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'un échantillon de Zy4 oxydé à 850°C.

Les observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage haute résolution MEB Jeol JSM 6500F.



# Chapitre III. MASC : résultats et discussion

---

---

Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus dans le cadre de l'oxydation du MASC sous différentes conditions électriques.

Dans un premier temps, la justification des conditions expérimentales choisies pour l'étude est présentée. Ensuite, le comportement électrique du matériau pendant son oxydation est exposé, accompagné de la caractérisation des produits de corrosion par microscopie électronique à balayage (MEB).

Enfin, un modèle thermique est proposé pour expliquer les résultats obtenus.

### III. 1. Conditions expérimentales et validation du régime parabolique (hors courant électrique)

Dans la partie I.4 de ce mémoire nous avons vu que l'oxydation du MASC sous air entre 815 et 1100°C présente une cinétique parabolique jusqu'à au moins 95 heures d'exposition. Pour simplifier notre système, nous avons choisi de faire nos expériences sous une atmosphère composée de 20% d'oxygène dans l'hélium. De cette manière, un possible effet de l'azote sur l'oxydation de ce matériau est évité. Dans l'annexe A nous avons vérifié par calcul que l'apport de l'oxygène n'est pas limitant pour cette condition de pression partielle.

La figure III.1 (a) montre la courbe thermogravimétrique de l'oxydation du MASC pendant 15 heures sous 20% d'oxygène dans l'hélium à 850 et à 990°C sans application de courant électrique. Dans les deux cas, la prise de masse est initialement rapide et elle évolue selon une cinétique de type parabolique pour le temps d'exposition évalué. Un tel comportement implique que les processus de diffusion gouvernent la cinétique d'oxydation. La représentation de la prise de masse par rapport à la racine carrée du temps (Figure III.1 (b)) a permis de déterminer les constantes paraboliques associées selon l'équation Eq. I.14 ( $k_{P(850^{\circ}C)} = 4,74 \cdot 10^{-9} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $k_{P(990^{\circ}C)} = 7,67 \cdot 10^{-8} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ )

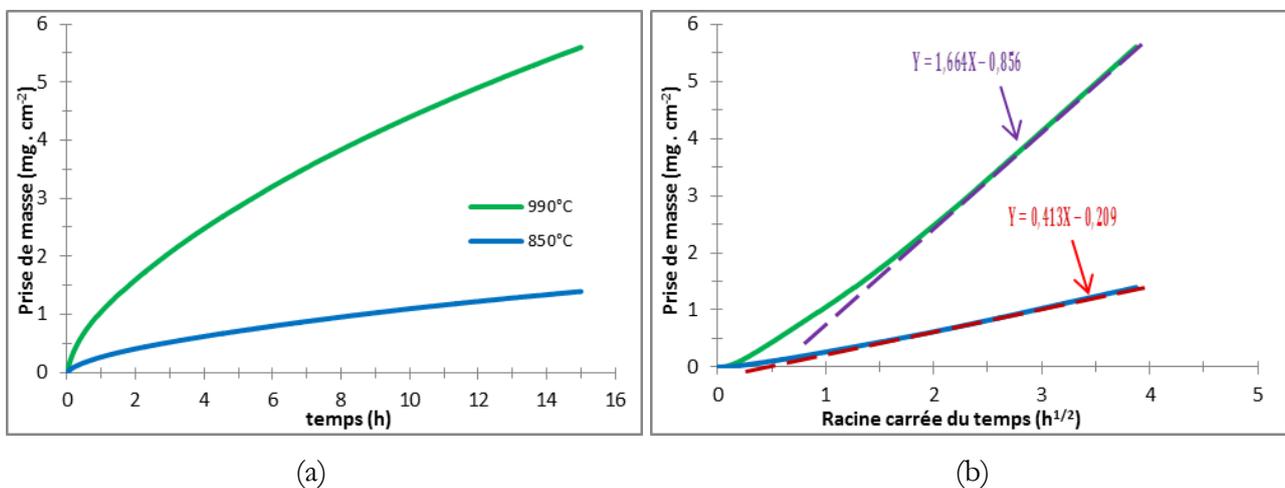


Figure III.1. (a) Courbe thermogravimétrique pour l'oxydation du MASC pendant 15 h sous He-20%O<sub>2</sub> à 850°C et à 990°C sans courant électrique. (b) Changement de la masse par rapport à la racine carrée du temps.

La technique de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés a été utilisée pour évaluer la morphologie des échantillons. La figure III.2 (a) montre la section transversale de l'échantillon oxydé à 850°C, mettant en évidence deux régions d'oxydation bien différenciées, en accord avec les résultats obtenus par Mathieu et al. sous air à 815°C [63].

La première région est une zone d'oxydation interne, où l'oxygène diffuse principalement dans la solution solide de niobium et les précipités de siliciures présentent des fissures parallèles à l'interface substrat/oxyde. En effet ces fissures sont issues des contraintes de traction provoquées par le changement volumique pendant l'oxydation de la matrice.

La deuxième zone est formée par une couche externe plus mince, constituée d'un oxyde de composition chimique proche de  $TiNb_2O_3$  issu de l'oxydation de  $(Nb,Ti)_{SS}$  et d'une phase de silicate amorphe formée à partir de l'oxydation du siliciures[63].

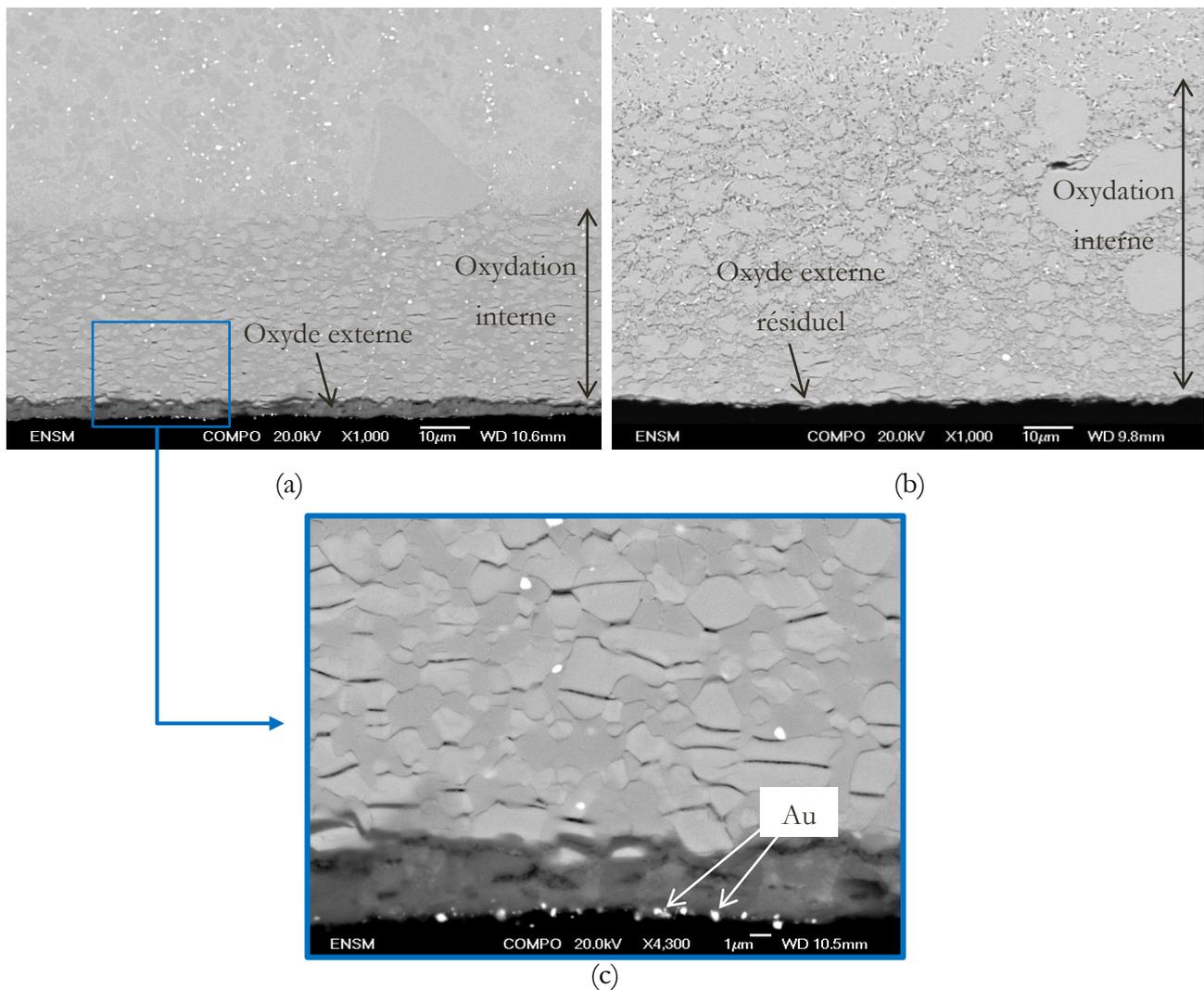


Figure III.2. Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de la section transversale de l'échantillon de MASC oxydé pendant 15 h sous He-20%O<sub>2</sub> (a) à 850° C et (b) à 990°C. (c) Zoom de la région délimitée sur la figure (a).

La technique de marquage d'or a été employée pour valider le type de croissance des produits de corrosion. Cette technique consiste à faire un dépôt d'une couche mince d'or sur la surface de l'échantillon vierge avant l'oxydation et d'identifier, postérieurement à l'oxydation et par observation au MEB, si l'or reste à l'interface externe ou l'interne. A cet égard, la figure III.2 (c) montre que l'or est situé

à l'interface externe oxyde/gaz. Cela met en évidence que, malgré la formation de deux zones d'oxydation, la cinétique de corrosion globale présente une croissance interne contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans le matériau, ou autrement dit, les cations métalliques présentent une faible distance de diffusion vis-à-vis de celle des anions  $O^{2-}$ .

À  $990^{\circ}C$  (figure III.2 (b)) la zone d'oxydation interne est 40% plus épaisse qu'à  $850^{\circ}C$ . La fissuration des précipités est beaucoup moins accentuée très probablement grâce à la plus grande plasticité des siliciures, permettant le relâchement des contraintes et limitant la formation de fissures. Des oxydes internes ont été observés à l'interface matrice/siliciures en accord avec Mathieu et al. qui ont trouvé des précipités de  $HfO_2$  et de  $TiO_2$  sur cette interface à  $1100^{\circ}C$  [63].

En ce qui concerne l'oxyde externe, celui-ci est écaillé. Cependant, il est possible d'observer une petite couche d'oxyde résiduelle encore adhérente à la surface du substrat. Aucune perturbation de la courbe de prise de masse pendant l'isotherme n'a été observée, ce qui nous permet d'affirmer que cet écaillage s'est produit pendant l'étape de refroidissement.

Après ces premiers essais, nous avons décidé d'évaluer l'application d'une tension électrique sur l'oxydation du MASC à  $850^{\circ}C$  qui aurait pour but d'éviter le problème d'écaillage de la couche d'oxyde externe. Ainsi nous pouvons comparer les épaisseurs des produits de corrosion obtenues sous chaque condition.

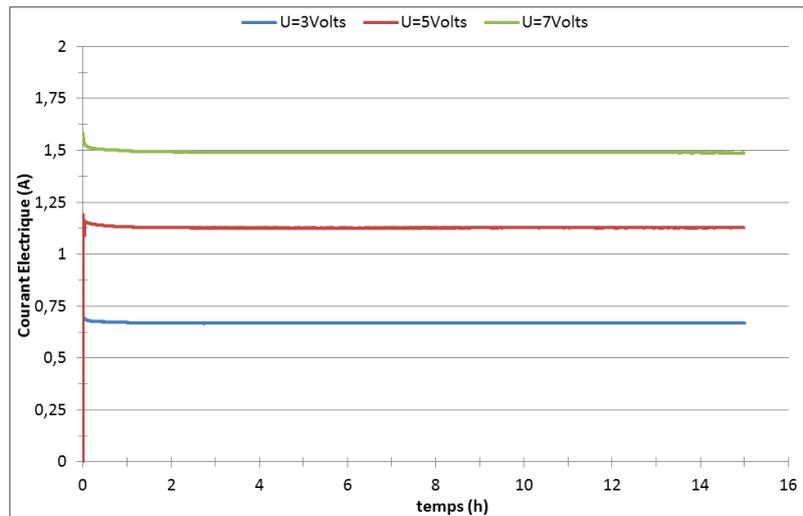
## III. 2. Oxydation sous Tension Electrique à $850^{\circ}C$

### III. 2. 1. Comportement électrique

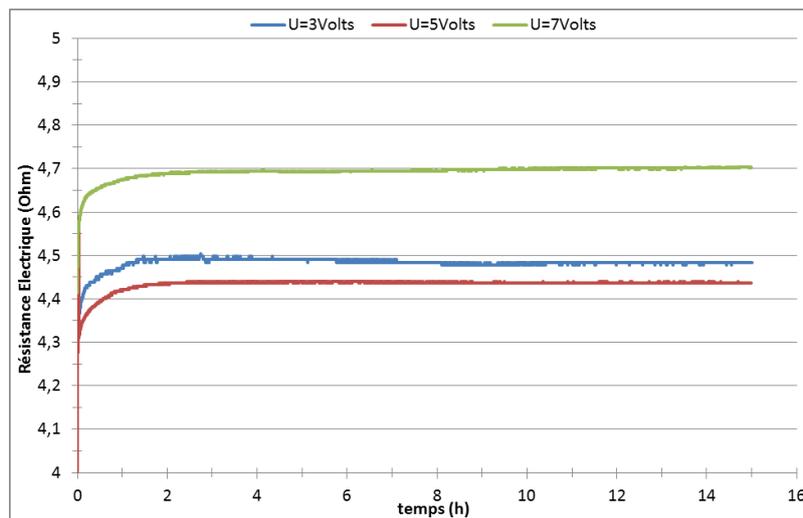
Cette partie est consacrée à l'étude de l'évolution du courant électrique durant l'oxydation du MASC en condition isotherme lorsque l'échantillon est soumis à une tension électrique constante. Comme nous l'avons précisé dans le chapitre II, les essais réalisés sur le MASC ont été faits avec le montage de la configuration A, où l'échantillon est enserré entre deux grilles en platine (les électrodes) et l'oxyde de chaque face de la plaquette est soumis à une polarisation opposée.

La figure III.3 (a) montre le comportement du courant dans le cadre de l'application de trois tensions électriques externes différentes. On constate que les valeurs du courant restent constantes tout au long de l'isotherme, ce qui nous indique que la formation des produits de corrosion n'affecte pas les propriétés

électriques de ce matériau. Seule une légère variation du courant est observée au début du palier, provoquée probablement par un dépassement de la température de consigne.



(a)



(b)

Figure III.3. (a) Mesures du courant électrique et (b) calcul de la résistance électrique globale du système pendant 15h d'oxydation isotherme du MASC à 850°C avec l'application externe de trois tensions différentes.

L'évolution de la résistance électrique globale du système fils/électrodes/échantillon est montrée dans la figure III.3 (b). Elle a été calculée à partir de la loi d'Ohm, en prenant en compte les tensions externes appliquées (3, 5 et 7 volts) et les valeurs du courant mesurées en fonction du temps. On observe qu'il y a une disparité des valeurs de résistance (4,45, 4,5 et 4,7Ω) entre les courbes obtenues à différentes tensions. Cet écart de mesure, est attribué principalement à l'erreur induite par le contact électrique initial entre l'échantillon et les électrodes, qui varie à chaque essai. Il serait possible de diminuer cette erreur en répétant les essais plusieurs fois. Néanmoins, les tests de reproductibilité de ces résultats ont été limités par le nombre d'échantillons disponibles.

En général, la résistance électrique moyenne du système est égale à  $4,6 \pm 0,1$  ohms, valeur qui est comparable avec la résistance électrique existante dans le fils et les électrodes (Annexes B). Il est ainsi évident de conclure qu'une partie de la chute de potentiel n'est pas produite entre les électrodes et que finalement l'échantillon est soumis à une tension inférieure à la consigne. Pour vérifier ce point, nous avons mesuré, avec un multimètre, la différence de potentiel réelle entre les électrodes après l'oxydation de l'échantillon. Cette mesure a été réalisée à température ambiante pour les 3 valeurs de tension externe appliquées à  $850^{\circ}\text{C}$  pendant l'oxydation. Le tableau III.1 montre que la tension réelle appliquée à l'échantillon est 10 fois plus faible que la valeur de la tension consigne, en obtenant une valeur maximale de 0,6 volts.

Tableau III.1. Tension externe appliquée vs. Tension réelle entre les électrodes.

<b>U appliquée (volts)</b>	<b>U réelle (volts)</b>
3	0,3
5	0,4
7	0,6

Dans la partie suivante, on indiquera les tensions réelles.

### III. 2. 2. Épaisseur des couches d'oxyde sous tension électrique :

Les forts courants nécessaires pour appliquer sur l'échantillon une tension maximale de 0,6 volts (consigne tension de 7 volts,  $I \approx 1,5\text{A}$ ) ont rendu impossible l'obtention des courbes de prises de masse et de vitesses d'oxydation, comme a été expliqué dans le Chapitre II, en raison des fils de cuivres plus gros nécessaires. Néanmoins, nous avons évalué l'effet sur la cinétique d'oxydation des trois tensions électriques appliquées à partir de la comparaison des épaisseurs des produits de corrosion. La figure III.4 montre les clichés MEB de la section transversale des échantillons oxydés à  $850^{\circ}\text{C}$  sous 0, 0,3, 0,4 et 0,6 volts. Le symbole « - » indique le côté anode, où les oxydes sont soumis à une tension qui favorise la diffusion anionique vers l'interface interne, tandis que sur le côté cathode (marqué avec le symbole « + ») le sens de la tension est contraire au flux des ions  $\text{O}^{2-}$ . Les images mettent en évidence que la morphologie est toujours la même. Cependant l'épaisseur des couches de  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  augmente avec la tension appliquée, en passant de  $2,8 \pm 0,4 \mu\text{m}$  à 0 volts jusqu'à  $4,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$  à 0,6 volts. De la même manière, la zone d'oxydation interne croît en fonction de la tension, en augmentant en 15% son épaisseur à 0,6 volts.

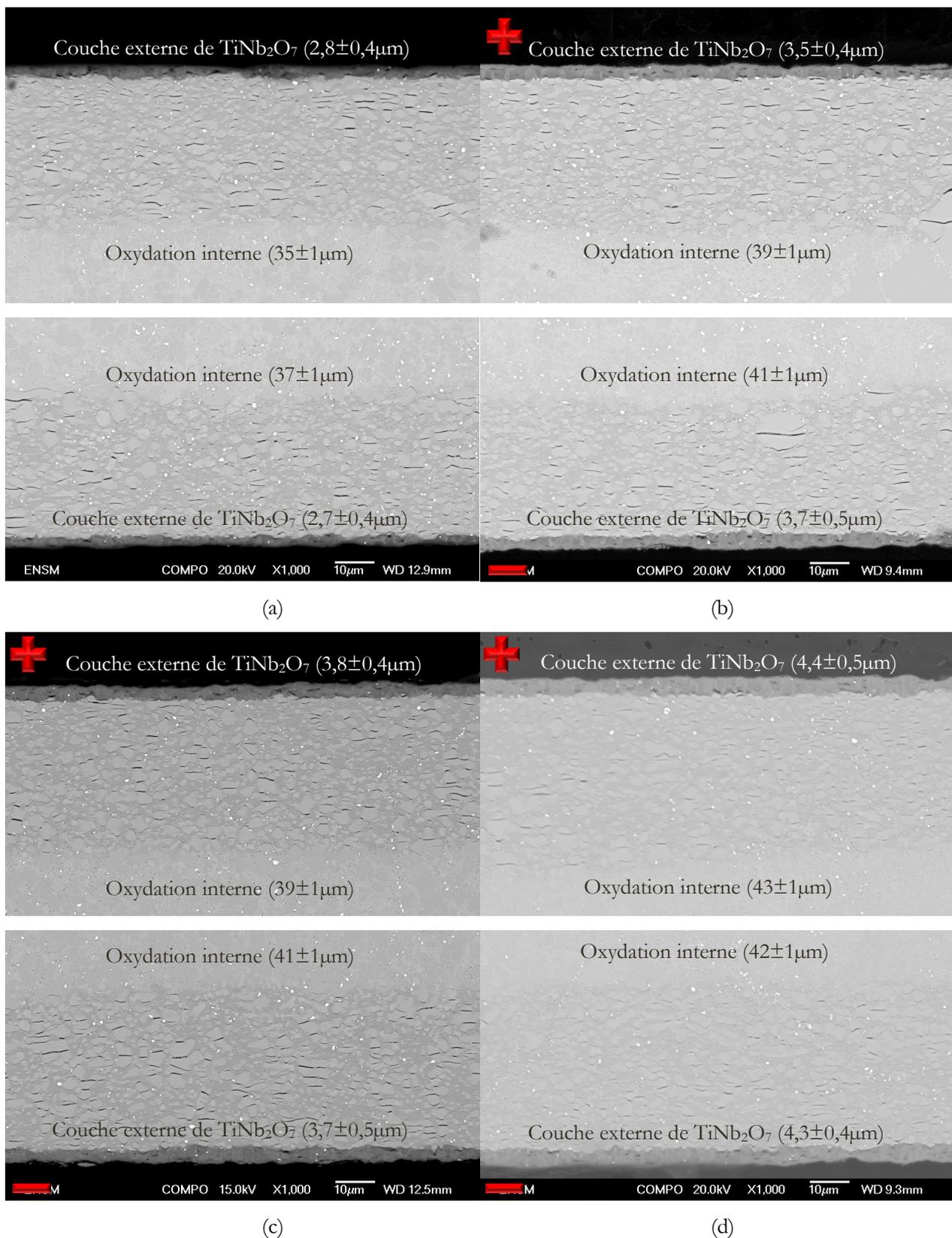


Figure III.4. Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de la section transversale des échantillons de MASC oxydés pendant 15 h sous  $\text{He-20\%O}_2$  à  $850^\circ\text{C}$  sous (a) 0 volts, (b) 0,3 volts, (c) 0,4 volts et (d) 0,6 volts.

L'un des aspects les plus remarquables sur la figure III.4 est la symétrie des échantillons oxydés. Pour les trois tensions, l'épaisseur des couches d'oxyde augmente avec la tension de la même manière sur le côté

anode que sur le côté cathode. Cela semble être contradictoire avec le fait que les oxydes formés du côté anode sont soumis à une tension qui devrait diminuer la cinétique d'oxydation, auquel cas les zones oxydées devraient être encore plus minces que dans le cas de l'oxydation sans tension appliquée. On peut donc conclure que l'effet de la tension électrique ne concerne pas la diffusion (freinée ou accélérée) des espèces ioniques.

### III. 2. 3. Modèle thermique

Les résultats précédents montrent que l'épaisseur des couches d'oxyde augment indépendamment du sens de la tension appliquée. Ce comportement peut être expliqué par un échauffement de l'échantillon provoqué par effet Joule. Pour valider cette hypothèse, nous avons modélisé le transfert de chaleur sous les conditions de l'essai d'oxydation dans la thermobalance. L'objectif a été de calculer la température réelle atteinte par l'échantillon avec le passage d'un courant de 1,5 A et sous une tension de 0,6 volts.

Nous avons fait un modèle simplifié, en ce qui concerne la géométrie. Vu la symétrie du système (épaisseurs oxydées symétriques) une seule face de l'échantillon a été étudiée. Par ailleurs, l'hypothèse de l'état stationnaire a été imposée. Cette condition permet d'assumer que la température de l'échantillon est uniforme à travers son épaisseur et tout au long de sa surface, c'est-à-dire, que la conduction thermique est grande, ou encore que la constante de temps thermique est très petite devant la durée de l'expérience. De la même manière, on considère que la température du gaz est uniforme et égale à la température des parois internes du four (850°C). L'énergie produite par effet Joules (U.I) est dissipée principalement par rayonnement ( $\sigma.S.(T^4-T_0^4)$ ) et par convection ( $h.S.(T-T_0)$ ) selon l'équation III.1. U est la tension électrique appliquée sur l'échantillon (0,6 volts), I est le courant électrique (1,5 A), h est le coefficient de convection thermique ( $1,44 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ), S est l'air d'une face de l'échantillon ( $4,9.10^{-5}\text{m}^2$ ), T est la température de l'échantillon (K)  $T_0$  est la température du four (1123 K) et  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67.10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^4$ ) :

$$U \cdot I - h \cdot S \cdot (T - T_0) - \sigma \cdot S \cdot (T^4 - T_0^4) = 0 \quad (\text{Eq. III.1})$$

Pour estimer le coefficient de convection (h) nous avons considéré une convection forcée pour une plaquette verticale sous un écoulement d'air en régime laminaire selon les équations III.2, III.3 et III.4. Nu est le nombre adimensionnel de Nusselt,  $\lambda$  est la conductivité thermique de l'air à 850°C ( $0,074 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), L est la longueur de l'échantillon (0,007 m), Pr est le nombre adimensionnel de Prandtl (0,7 pour l'air et pour la plupart des gaz),  $R_L$  est le nombre de Reynolds en régime laminaire, V est la vitesse

du gaz ( $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ),  $\rho$  est la masse volumique de l'air à  $850^\circ\text{C}$  ( $0,31 \text{ kg/m}^3$ ) et  $\mu$  est la viscosité dynamique de l'air à  $850^\circ\text{C}$  ( $4,45 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) :

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda}{L} \quad (\text{Eq. III.2})$$

$$Nu = 0,664 \cdot Pr^{1/3} \cdot R_L^{1/2} \quad (\text{Eq. III.3})$$

$$R_L = \frac{V \cdot L \cdot \rho}{\mu} \quad (\text{Eq. III.4})$$

Le tableau III.2 montre les valeurs de puissance générées par effet Joule et les puissances dissipées par convection et par rayonnement respectivement. Ce modèle met en évidence le fait qu'à  $850^\circ\text{C}$ , la plupart de l'énergie provoquée par effet Joule est dissipée par rayonnement et que la convection joue un rôle secondaire dans l'équilibre thermique.

Tableau III.2. Puissance produite et puissances dissipées par convection et par rayonnement à  $850^\circ\text{C}$  avec une tension de 0,6 volts.

<b>P<sub>Joule</sub> (W)</b>	<b>P<sub>Conv</sub> (W)</b>	<b>P<sub>Ray</sub> (W)</b>
0,9	-0,0038	-0,896

Par ailleurs, la température de l'échantillon calculée est de  $903^\circ\text{C}$ , ce qui montre un écart de  $53^\circ\text{C}$  par rapport à la température du four. Nous avons alors oxydé un échantillon de MASC à cette nouvelle température pendant 15 heures sous He-20%O<sub>2</sub> sans tension électrique et nous avons comparé les épaisseurs des produits de corrosion avec celles trouvées sur l'échantillon oxydé à  $850^\circ\text{C}$  sous 0,6 volts et la même atmosphère. La figure III.5 montre les clichés MEB de la section transversale des deux échantillons. Les épaisseurs de la couche d'oxyde externe et de la zone d'oxydation interne des deux échantillons sont comparables. De plus, la symétrie obtenue sous tension est retrouvée à  $903^\circ\text{C}$  sans tension.

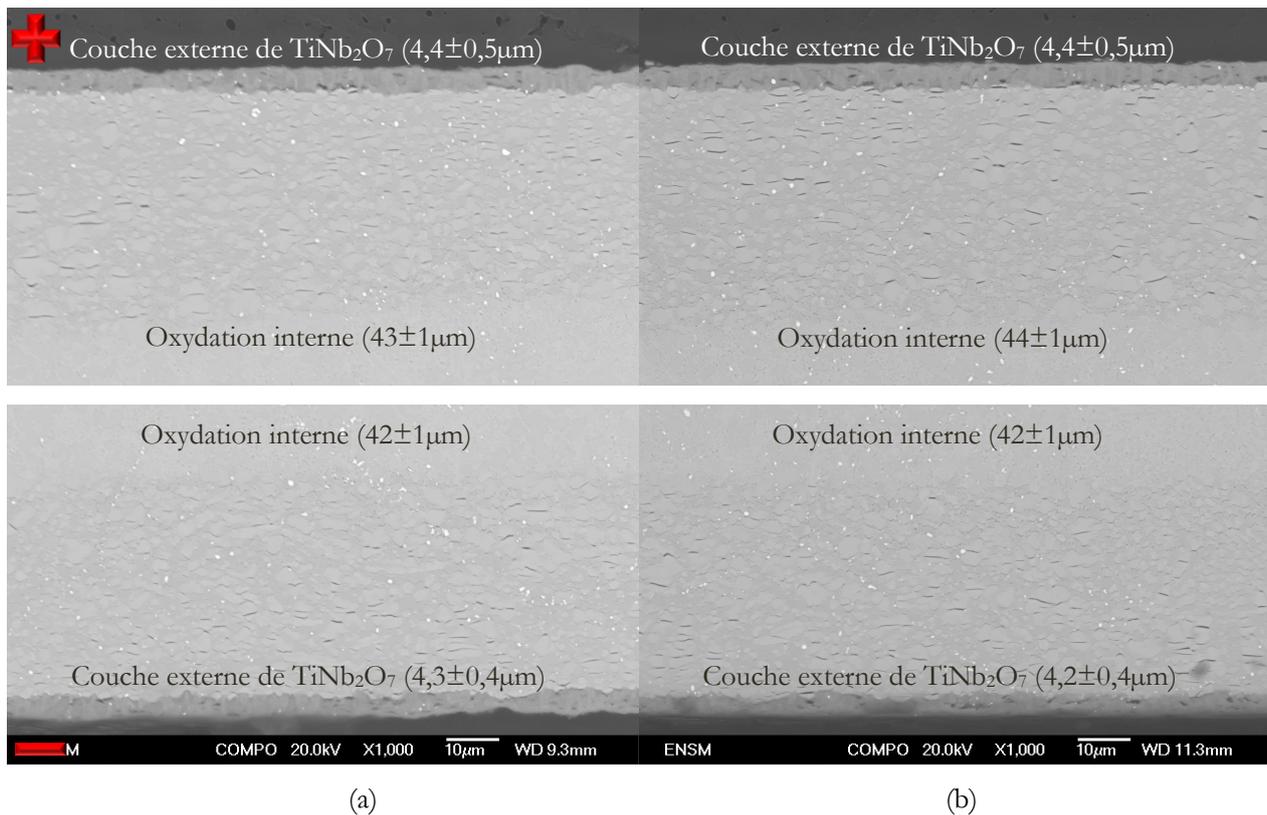


Figure III.5. Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de la section transversale des échantillons de MASC oxydés pendant 15 h sous He-20%O<sub>2</sub> (a) à 850° C sous 0,6 volts et (b) à 903°C sous 0 volts.

### III. 3. Conclusion

Ces résultats mettent en évidence que la grande conductivité électrique des échantillons du MASC empêche l'application d'une tension électrique effective plus élevée que 0,6 volts et que l'application de ce potentiel génère le passage d'un courant électrique de l'ordre de 1,5 A, provoquant un échauffement de l'échantillon par effet Joule jusqu'à 53°C supérieur à la température du four (850°C). À la nouvelle température (903°C), la diffusion des ions oxygène et la cinétique d'oxydation en général sont augmentées sur la surface du substrat métallique, ce qui explique l'augmentation de l'épaisseur des couches d'oxyde de manière symétrique sur les deux faces de l'échantillon conformément au régime parabolique. Il est ainsi possible de conclure que l'effet thermique est prédominant sur un possible effet électrique provoqué par l'application de la tension électrique.

# Chapitre IV. Zirconium et Zircaloy-4 : résultats et discussion

---

---

Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus dans le cadre de l'oxydation du Zirconium et du Zircaloy-4 sous différentes conditions électriques.

Dans un premier temps, la justification des conditions expérimentales choisies pour l'étude est présentée. Ensuite, le comportement électrique des matériaux pendant leur oxydation est exposé accompagné de la caractérisation des produits de corrosion par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB).

Enfin, le comportement de ce type de matériau dans le cadre de l'application d'une tension électrique est proposé en se basant principalement sur une analyse électrochimique.

## IV. 1. Conditions expérimentales et validation du régime parabolique.

Dans la section I.2.3 de ce mémoire nous avons vu que l'oxydation à haute température du zirconium et ses alliages est caractérisée par deux domaines : (i) un premier nommé « pré-transitoire » où la cinétique de corrosion suit un comportement parabolique ou quasi-parabolique, contrôlé par la diffusion d'oxygène à travers la couche d'oxyde, et (ii) un régime « post-transitoire » où la couche d'oxyde dense et homogène formée sur la surface du métal est détériorée, en perdant ses propriétés protectrices et en entraînant ainsi une augmentation de la vitesse d'oxydation.

Le but de ce travail est d'étudier l'application d'une tension électrique lorsque la diffusion anionique est l'étape qui pilote l'oxydation. Pour ce faire, nous avons évalué l'oxydation du Zircaloy-4 à différentes températures pour trouver les conditions expérimentales qui nous permettent de rester dans le domaine pré-transitoire. L'atmosphère choisie est composée de 20% d'oxygène dans l'hélium afin d'avoir une seule espèce oxydante et ainsi éviter l'effet catalyseur de l'azote montré précédemment par Lasserre et Steinbrück [35], [37]. Dans l'annexe A, nous avons également vérifié par calcul, que l'apport de l'oxygène n'est jamais limitant pour les conditions de pression partielle, de débit de gaz et de température utilisées.

La figure IV.1 montre la prise de masse et la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 pendant 4 heures à différentes températures en condition isotherme. À 650 et 750°C, la cinétique de corrosion présente une augmentation à partir de 3 heures et 1 heure 15 minutes respectivement, qui correspond à la transition cinétique et à l'interruption du domaine pré-transitoire. A 800°C, la courbe thermogravimétrique évolue initialement selon une cinétique de type parabolique, mais au bout d'une heure 20 minutes la vitesse d'oxydation reste constante et la prise de masse suit un comportement linéaire. A 850 et 870°C, les courbes gardent une allure parabolique et la vitesse d'oxydation diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde jusqu'à la fin du palier isotherme.

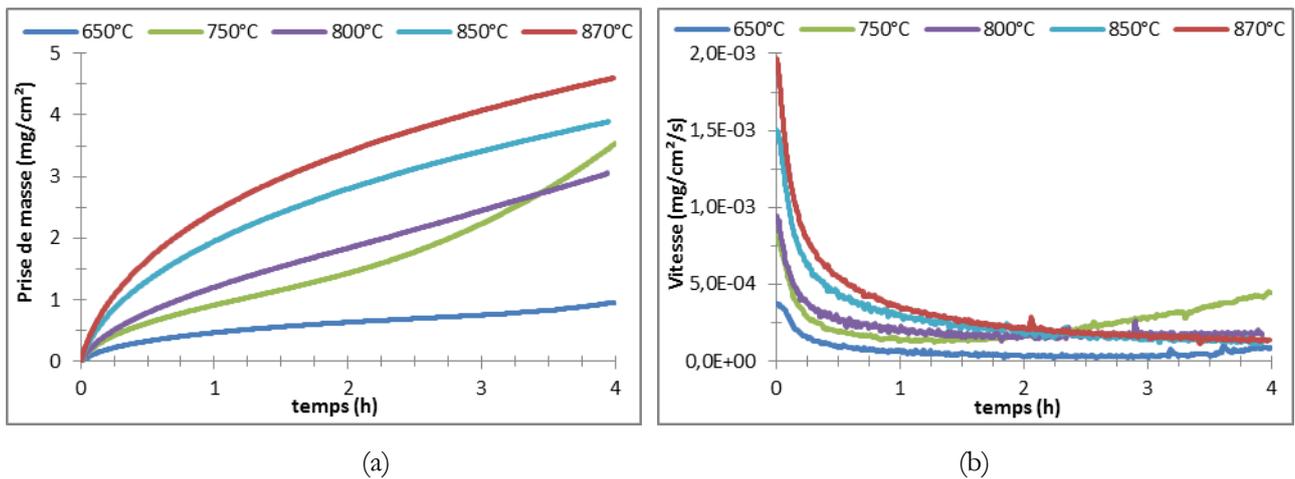


Figure IV.1. (a) Courbes thermogravimétriques pour l'oxydation du Zircaloy-4 pendant 4 h sous He-20%O<sub>2</sub> à différentes températures. (b) Vitesses d'oxydation en fonction du temps.

Les photos macroscopiques des échantillons du Zircaloy-4 oxydés pendant 4 heures à différentes températures sont présentées dans la figure IV.2. Deux couleurs sont observées sur les échantillons corrodés à 650 et 750°C : marron et noire. D'après tous les auteurs [25], [26], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], pour cette gamme de température, la couche noire, dense et adhérente au métal correspond à la zircone monoclinique sous-stœchiométrique du domaine pré-transitoire. La couche d'oxyde marron fissurée, correspond à la zircone monoclinique stœchiométrique du domaine post-transitoire.

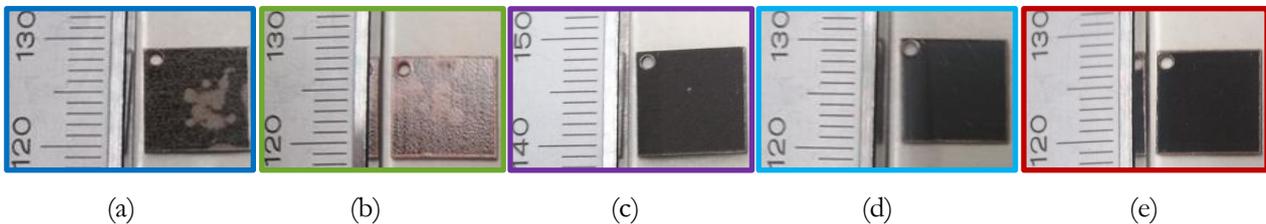


Figure IV.2. (a) Photos macroscopiques des échantillons du Zircaloy-4 oxydés pendant 4h sous He-20%O<sub>2</sub> à (a) 650°C, (b) 750°C, (c) 800°C (d) 850°C et (e) 870°C.

Pour les échantillons oxydés à 850 et 870°C, on observe la couche d'oxyde noire et homogène typique du régime pré-transitoire, en accord avec la forme de type parabolique de la courbe cinétique. À 800°C, un petit point d'oxyde marron est visible sur la surface noire. Ce défaut, corrélé avec le comportement linéaire observé sur courbe thermogravimétrique, pourrait annoncer le début de la transition cinétique qui n'est pas uniforme et qui n'a pas lieu partout au même instant à la surface de l'échantillon.

Grace à ces premiers résultats sur l'oxydation du Zircaloy-4, nous avons pu choisir 850°C comme température d'étude. Cette température nous permet de rester dans le régime pré-transitoire contrôlé par diffusion des ions d'oxygène avec la formation d'une couche de zircone homogène, ce qui facilitera la mesure des épaisseurs d'oxyde obtenues.

Nous nous sommes également intéressés à évaluer la cinétique d'oxydation du Zirconium à cette température, pour vérifier que ce matériau présente aussi un comportement parabolique sous les mêmes conditions que le Zircaloy-4. La figure IV.3 (a) montre la courbe thermogravimétrique de l'oxydation des deux matériaux pendant 4 heures à 850°C. Dans les deux cas, la cinétique présente un comportement parabolique pour le temps d'exposition évalué, avec une prise de masse plus importante pour le Zircaloy-4. La représentation de la puissance carrée de la prise de masse en fonction du temps (Figure III.1 (b)) a permis de déterminer les constantes paraboliques associées selon l'équation Eq. I.9 ( $k_p(\text{Zr}) = 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_p(\text{Zy4}) = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) dont les valeurs correspondent à celles trouvées dans la littérature [37], [48], [70], [71].

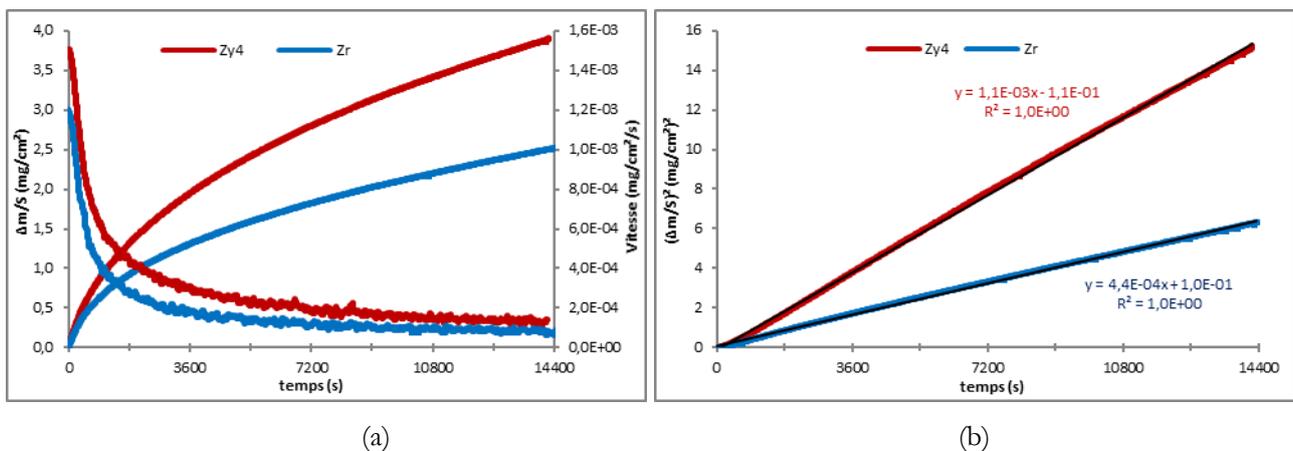


Figure IV.3. (a) Courbe thermogravimétrique et vitesse d'oxydation de Zr et de Zy4 pendant 4 h sous He-20%O<sub>2</sub> à 850° C. (b) Puissance carrée de la prise de masse en fonction du temps.

La figure IV.4 montre la section transversale des échantillons corrodés à 850°C analysés en microscopie optique. Les deux matériaux présentent une morphologie similaire. A l'extérieur, on observe une couche de zircone continue et homogène adhérent à la surface métallique, qui croît symétriquement sur les deux faces de la plaquette. En dessous, il est visible une sous-couche plus claire que le centre du métal correspondant à la phase  $\alpha$ -Zr(O) formée grâce à la dissolution d'une partie de l'oxygène gazeux dans le substrat. Le diagramme de phases Zr-O (Figure I.9) met en lumière qu'en dessous de 863°C la phase  $\alpha$  est stable et elle peut dissoudre jusqu'à 31 at.% d'oxygène.

Le cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés du Zircaloy-4 (Figure IV. (c)) met en évidence la présence de quelques fissures au niveau du substrat, provoquées par fragilisation du métal par la dissolution de l'oxygène et la formation de la phase  $\alpha$ -Zr(O). En revanche, la couche de zircone ne montre pas des fissures parallèles à l'interface métal/oxyde, contrairement aux résultats obtenus par Tupin à 520°C [35]. Ce phénomène pourrait être dû à la relaxation partielle des contraintes de compression qui se développent

dans la zircone, grâce à l'augmentation de la ductilité et à la déformation plastique de l'oxyde avec la température., [39], [72].

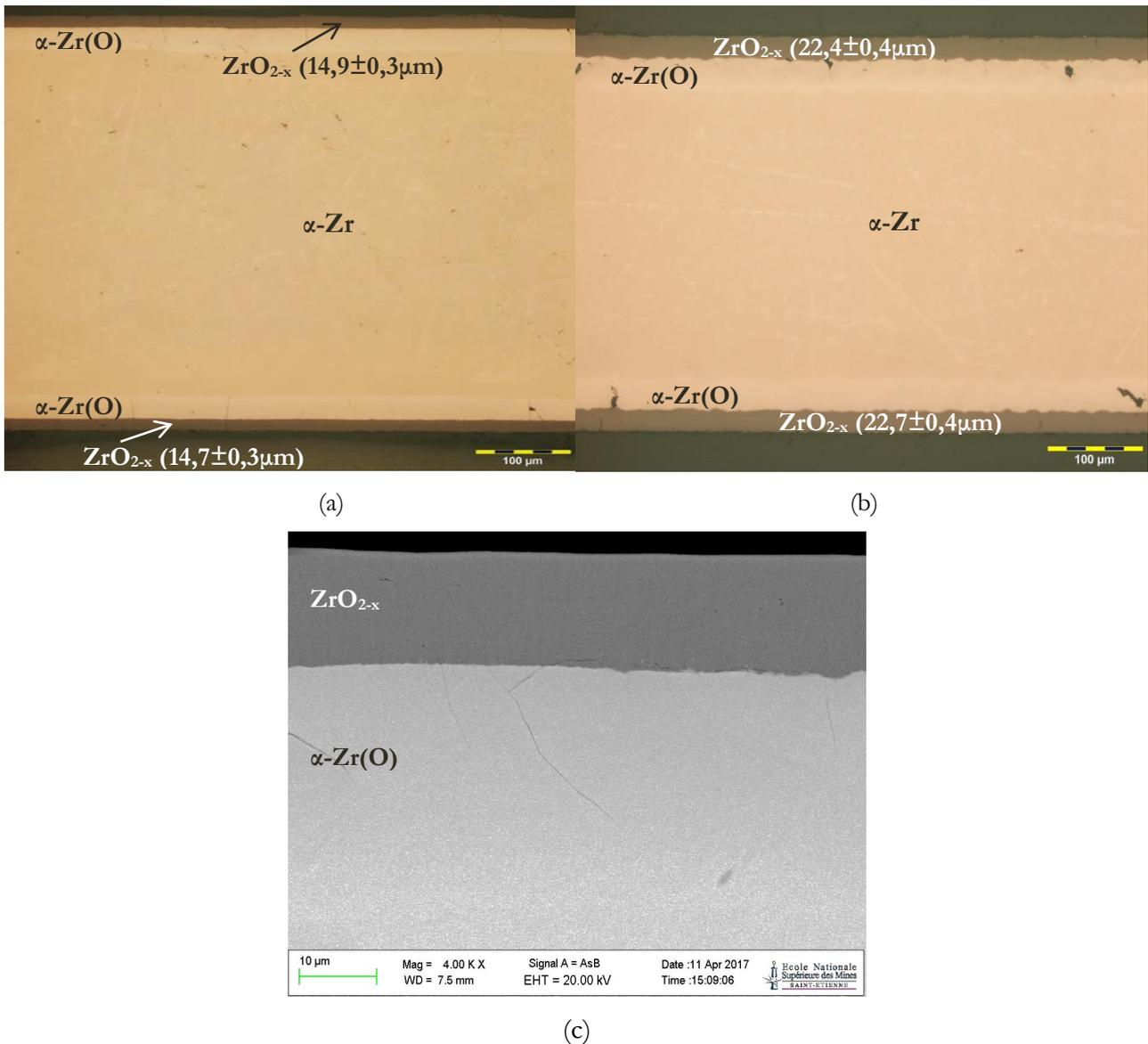


Figure IV.4. Images en microscopie optique de la section transversale de l'échantillon (a) de Zr et (b) de Zy4 oxydés pendant 4 h sous He-20%O<sub>2</sub> à 850° C. (c) Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés du Zy4

## IV. 2. Validation du montage expérimental pour mesure sous tension électrique

Les résultats montrés précédemment ont été obtenus à partir des essais réalisés dans la thermobalance équipée avec une suspension traditionnelle en platine. Nous nous sommes intéressés à évaluer la reproductibilité des résultats avec la nouvelle suspension (canne + porte-échantillon) et avec les fils qui permettront l'application *in situ* de la tension électrique. À cet égard, la figure IV.5 montre que les courbes

de prise de masse et de vitesse d'oxydation de Zircaloy-4 à 850°C obtenues avec les deux montages expérimentaux sont bien superposées, ce qui suggère que ni la canne avec le porte-échantillon ni les fils électriques ne perturbent significativement le signal de la thermobalance pendant le palier isotherme. Néanmoins, un pic sur la courbe de vitesse mesurée avec le système « canne/porte-échantillon » (courbe bleue) est apparu systématiquement au début de la rampe en température, mais il disparaît rapidement avant d'arriver au palier isotherme sans affecter la mesure pendant cette période. Ce pic ne correspond à aucun phénomène de la cinétique d'oxydation étudié mais il est attribué à un probable changement des propriétés mécaniques des fils métalliques avec l'augmentation de la température.

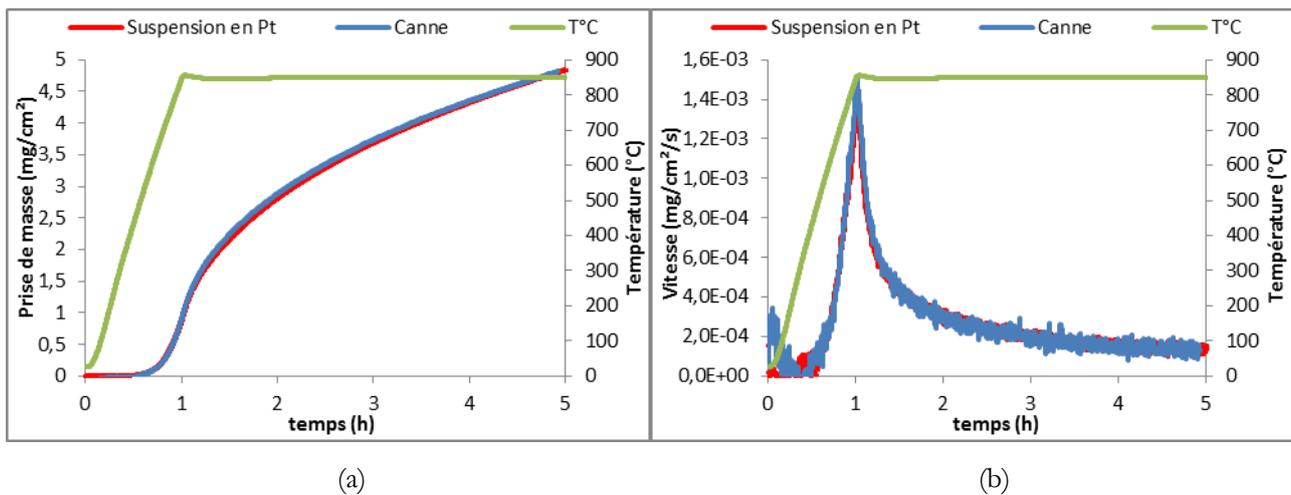


Figure IV.5. Comparaison de (a) la courbe thermogravimétrique et (b) la vitesse d'oxydation de Zy4 sous He-20%O<sub>2</sub> à 850° C obtenues avec une suspension en Pt et avec l'ensemble canne/porte-échantillon pour mesurer sous tension électrique.

### IV. 3. Calcul du flux d'oxygène et effet attendu de l'application d'une tension électrique

#### IV.3.1 Calcul du flux d'oxygène

La vitesse d'oxydation en régime pré-transitoire du zirconium et ses alliages est directement proportionnelle au flux des ions d'oxygène qui traverse la couche d'oxyde. Ce flux est décrit selon la loi de Nernst-Einstein (équation IV.1) et il présente deux forces motrices principales. La première est une force chimique due au gradient de concentration d'oxygène  $\frac{dC_{O_2}(x)}{dx}$  dans la couche d'oxyde ( $J_D$  terme de diffusion chimique dans l'équation IV.1) et la deuxième est une force électrique provoquée par la

différence de potentiel électrique  $\frac{d\varphi(x)}{dx}$  existante entre l'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/gaz  
( $J_M$  terme de migration électrique dans l'équation IV.1)

$$J_{O^{2-}} = \underbrace{-D_{O^{2-}} \frac{dC_{O^{2-}}(x)}{dx}}_{J_D \text{ Diffusion Chimique}} - \underbrace{\mu_{O^{2-}} \frac{d\varphi(x)}{dx} C_{O^{2-}}(x)}_{J_M \text{ Migration Electrique}} \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Le but de cette analyse est de connaître l'ordre de grandeur de la tension électrique externe ( $\varphi$ ) nécessaire pour influencer significativement le flux d'oxygène ( $J_{O^{2-}}$ ) et par conséquent la vitesse d'oxydation. Pour ce faire, nous avons cherché dans la littérature les valeurs du coefficient de diffusion et de concentration d'oxygène sur les interfaces.

Nous avons vu dans le paragraphe I.3.3.3 de cette thèse qu'il existe une importante gamme de valeurs pour le coefficient de diffusion à 850°C (entre  $10^{-14}$  et  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s) qui varie en fonction du traitement thermique subi par l'alliage, de sa composition chimique, de son état de surface et des conditions expérimentales en général. Nous avons choisi la valeur rapportée par Kasperski ( $D=7,1 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s) car il s'agit de l'étude la plus récente réalisée sur le Zircaloy-4 avec des conditions expérimentales semblables aux nôtres. [56] En ce qui concerne le gradient de concentration d'oxygène dans la couche d'oxyde, nous avons fait l'hypothèse d'un profil linéaire dont les concentrations sur les interfaces externes et internes restent constantes au cours du temps d'oxydation (Figure IV.6). La variation de concentration d'oxygène est alors fixée par la différence de stœchiométrie entre la surface de l'oxyde en contact avec le gaz et l'interface métal/oxyde. Nous supposons que l'oxyde est stœchiométrique à sa surface et que la concentration en oxygène à l'interface métal/oxyde ( $C_1$ ) est fixée par l'équilibre entre les phases  $ZrO_2$  et  $\alpha\text{-Zr(O)}$ . Cette concentration est déterminée à partir du diagramme de phase binaire Zr-O proposé par Ma et al. [73], qui donne une concentration de lacunes d'oxygène de 5,65 at% à 850 ° C. Pour simplifier le calcul, la concentration des ions oxygène  $C_{O^{2-}}(x)$  utilisée dans le terme  $J_M$  a été une valeur moyenne entre les concentrations aux interfaces externe et interne de la couche d'oxyde.

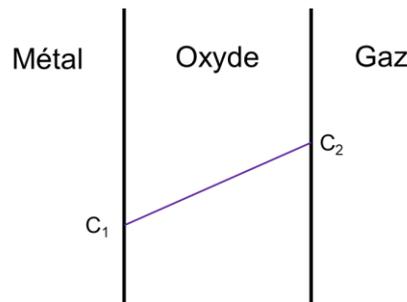


Figure IV.6. Schéma de la variation linéaire de la concentration d'oxygène dans la couche d'oxyde :  $C_1$  est la concentration à l'interface métal/oxyde et  $C_2$  est la concentration d'oxygène à la surface de l'oxyde.

La mobilité des ions oxygène ( $\mu_{O^{2-}}$ ) a été calculée à partir de la relation d'Einstein-Smoluchowski (Eq. IV.2), où  $z$  est la charge électrique des ions en mouvement ( $z=2$ ),  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  est la température et  $D_{O^{2-}}$  est le coefficient de diffusion de l'ion  $O^{2-}$  dans la zircone.

$$\mu_{O^{2-}} = \frac{|z|.F.D_{O^{2-}}}{R.T} \quad (\text{Eq. IV.2})$$

La figure IV.7 montre le flux d'oxygène global ( $J$ ), le terme de diffusion chimique ( $J_D$ ) et le terme de migration électrique ( $J_M$ ) en fonction de la tension électrique appliquée, pour une épaisseur de la couche d'oxyde fixée à  $20\mu\text{m}$ . Le flux provoqué par le gradient de concentration d'oxygène dans la couche ( $J_D$ ) ne dépend pas de la tension électrique appliquée. Il reste constant à  $9.10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup>.s, valeur qui est très proche au flux calculé à partir de la vitesse expérimentale obtenue au bout de 4 heure d'oxydation du Zircaloy-4 à  $850^\circ\text{C}$  (figure IV.5 (b)).

Le terme de migration électrique ( $J_M$ ) augmente linéairement avec la tension, pour une épaisseur constante. La valeur de tension électrique à laquelle le flux d'oxygène par migration électrique devient équivalent au flux par diffusion chimique ( $J_M = J_D$ ) est égale à 10 volts. A partir de cette valeur nous pouvons attendre une modification de la cinétique d'oxydation provoquée par l'application d'une tension électrique externe. Remarquons toutefois que la valeur numérique du coefficient de diffusion est mal connue (entre  $10^{-14}$  et  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s), et la valeur que nous avons jugée la plus probable est une des plus élevées possibles ( $7,1.10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s). Néanmoins, cette variable n'affecte pas le calcul de la tension électrique externe ( $\varphi$ ) car elle est présente dans les deux termes ( $J_D$  et  $J_M$ ) de l'équation du flux d'oxygène, c'est-à-dire, lorsque  $J_M = J_D$  la tension électrique ne dépend pas du coefficient de diffusion, comme le montre l'équation Eq. IV.3.

$$\frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{R.T}{|z|.F.C_{O^{2-}}(x)} \cdot \frac{dC_{O^{2-}}(x)}{dx} \quad (\text{Eq. IV.3})$$

En plus, cette égalité de deux flux à 10 volts est indépendante de l'épaisseur de la couche d'oxyde, comme le montre la figure IV.8, car les termes de diffusion et de champ électrique sont tous les 2 inversement proportionnels à l'épaisseur. En conclusion, ces résultats nous suggèrent que l'application d'une tension électrique au-delà de 10 volts pourrait affecter significativement la cinétique d'oxydation, indépendamment de l'avancement de la réaction. Donc, une augmentation ou une diminution de la vitesse de corrosion serait provoqué selon le sens de la polarisation, dans ces conditions ( $U > 10$  volts).

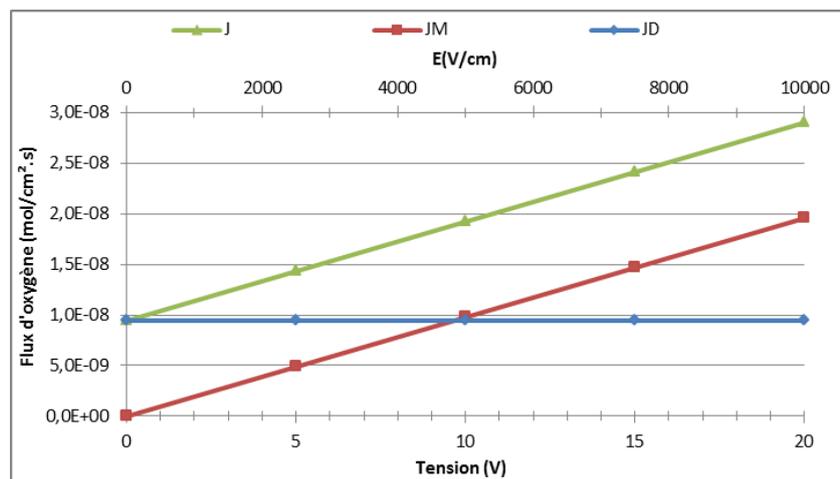


Figure IV.7. Flux d'O<sup>2-</sup> dans une couche de zircone de 20µm d'épaisseur en fonction de la tension électrique appliquée pendant l'oxydation du Zircaloy-4 à 850°C : en bleu le terme de diffusion chimique (J<sub>D</sub>), en rouge le terme de migration électrique (J<sub>M</sub>) et en vert le flux total (J).

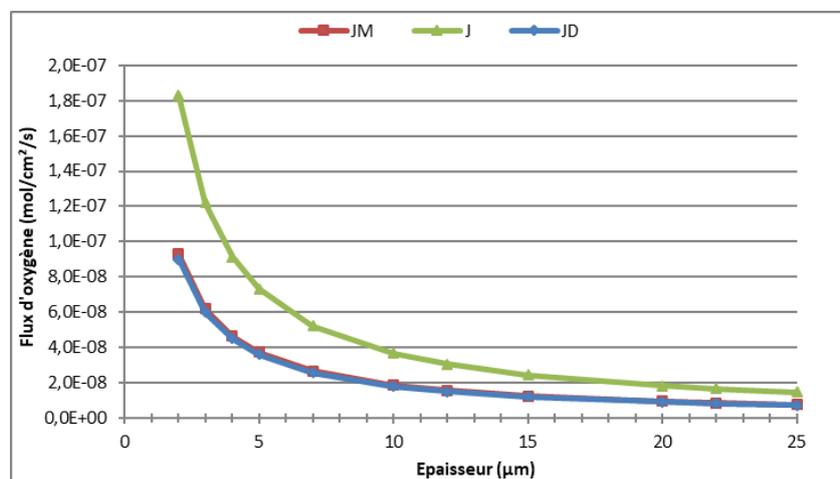


Figure IV.8. Flux d'O<sup>2-</sup> pendant l'oxydation du Zircaloy-4 à 850°C sous 10 volts en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde : en bleu le terme de diffusion chimique (J<sub>D</sub>), en rouge le terme de migration électrique (J<sub>M</sub>) et en vert le flux total (J).

### IV.3.2 Effet attendu de l'application d'une tension électrique

La figure IV.9 montre un schéma de la section transversale d'un échantillon du Zircaloy-4 oxydé sous l'influence d'une tension électrique, en configuration de mesure "A" (voir le paragraphe II.3.2). Sous ces conditions, la différence de potentiel entre les deux grilles en platine (les électrodes) va affecter différemment la croissance des couches d'oxydes formées sur les deux faces de l'échantillon. Pour la couche d'oxyde qui se forme du côté anode (marquée + sur la figure IV.9) la différence de potentiel s'oppose au flux des ions oxygène O<sup>2-</sup> (ou O<sub>o</sub><sup>X</sup> selon la notation de Kröger-Vink), c'est-à-dire, l'interface métal/oxyde (marquée en rouge sur la figure IV.9) est chargée négativement par rapport à l'interface métal/gaz (marquée en bleu sur la figure IV.9) qui est en contact avec l'anode. Le champ électrique créée

entre ces deux interfaces va freiner les anions d'oxygène, ce qui se traduit par une épaisseur de la couche d'oxyde plus faible pour un temps d'oxydation donné. En revanche, dans le cas de l'oxyde formé du côté cathode (marquée - sur la figure IV.9) le sens du champ électrique entre les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz va favoriser le flux d'oxygène, en accélérant la cinétique d'oxydation et en formant une couche d'oxyde plus épaisse.

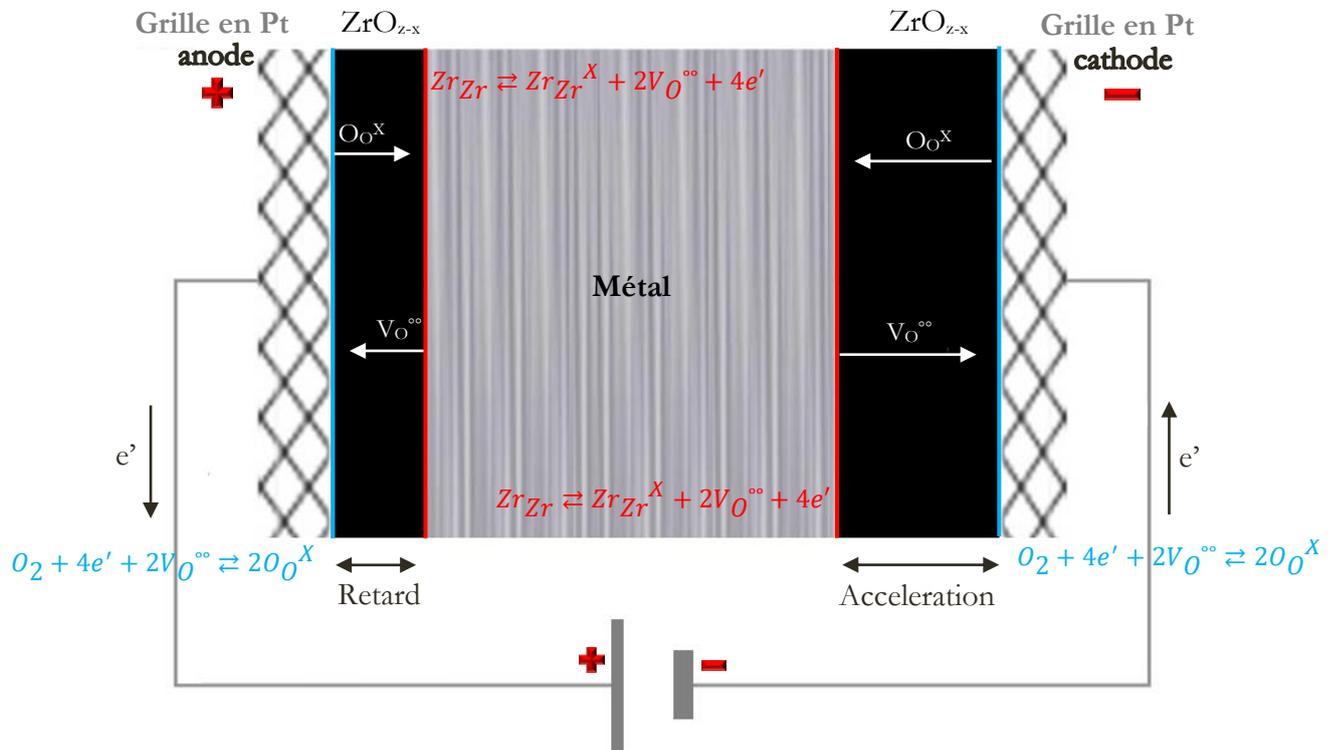


Figure IV.9. Schéma de la section transversale d'un échantillon oxydé sous l'effet d'une tension électrique en configuration A.

## IV. 4. Oxydation sous Tension Electrique

### IV.4.1 Résultats avec deux grilles en platine fonctionnant en tant qu'électrodes (Configuration A)

#### IV.4.1.1. Comportement électrique

Dans un premier temps nous avons évalué le comportement électrique de l'échantillon pendant l'oxydation sous la configuration A (présentée dans le paragraphe II.3.2). Dans cette configuration il est possible d'appliquer jusqu'à 200 volts entre les deux couches d'oxyde formées sur les faces de l'échantillon, avec l'aide des deux grilles en platine qui jouent le rôle d'électrode. La tension (U) se repartie donc entre les deux couches de zirconium proportionnellement aux résistances selon l'équation IV.4, où I est la densité de courant et  $R_1$  et  $R_2$  correspondent aux résistances électriques des deux couches d'oxydes.

$$U = I(R_1 + R_2) \quad (\text{Eq. IV.4})$$

La figure IV.10 montre la reproductibilité de l'évolution de la tension et du courant électrique pendant le palier isotherme, lorsque l'on applique une consigne de 32 Volts avec un courant maximal de 0,15 A (limitation de notre générateur). Il se présente une première partie sous contrôle galvanostatique (courant constant) où la valeur maximale du courant est atteinte (due à la faible résistance électrique du système) et où la tension électrique varie aléatoirement sans lien apparent avec l'augmentation de l'épaisseur des couches d'oxyde. Ensuite, une deuxième partie en contrôle potentiostatique (tension constante) apparaît. Dans cette étape, la tension reste constante à la valeur consigne car le courant chute sous sa valeur limite, vers des valeurs de l'ordre du  $\mu\text{A}$ , à cause d'une augmentation instantanée de la résistance électrique (l'analyse du courant électrique sera abordée dans la partie IV.6 de ce chapitre).

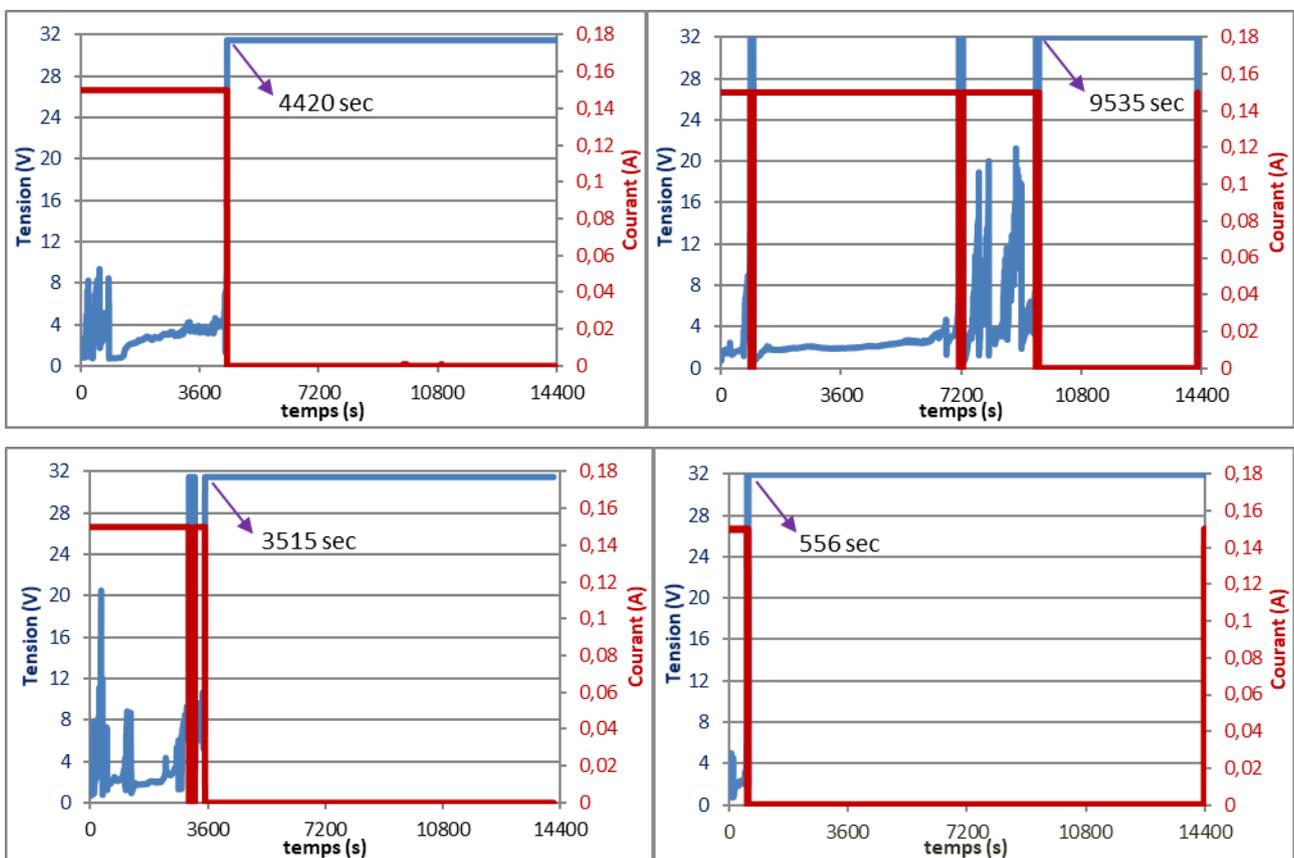


Figure IV.10. Reproductibilité de l'évolution de la tension et du courant électrique pendant l'oxydation de l'échantillon du Zircaloy-4 (Consigne 32 volts).

La transition entre les régimes galvanostatique et potentiostatique se produit de manière instantanée pour un temps d'oxydation qui varie pour chaque essai, ce qui rend difficile de lier ce phénomène à une épaisseur des couches d'oxyde de référence. Cependant, cette transition correspond probablement au moment quand on perd le contact métal/électrode qui se produit différemment lors de chaque essai selon la disposition de la plaquette et des électrodes dans le porte-échantillon.

Un comportement électrique similaire a été trouvé avec l'oxydation du Zirconium, ce qui nous suggère que les précipités intermétalliques présents dans la couche d'oxyde du Zircaloy-4 n'affectent pas de manière significative la résistance électrique de la zircone.

#### IV.4.1.2. Cinétique d'oxydation sous tension :

Afin d'évaluer l'influence de l'application d'une tension électrique sur la cinétique d'oxydation, nous avons réalisé deux essais d'oxydation de Zircaloy-4 avec application in situ de 32 et 200 volts respectivement. Sous cette configuration la tension appliquée se répartit entre les deux couches de zircone, proportionnellement à leur résistance électrique selon l'équation IV.4. L'oxyde placé du côté cathode (marqué -) est soumis à une tension qui devrait favoriser l'oxydation, tandis que du côté anode (marqué +) le sens de polarisation devrait retarder l'oxydation (voir figure IV.9). La figure IV.11 montre les images en microscopie optique de la section transversale des échantillons après l'oxydation. Elle met en évidence la même morphologie et des épaisseurs des couches d'oxyde similaires à celles trouvées sans tension électrique (figure IV.4 (b)) De plus, aucune différence significative en termes d'épaisseur des couches d'oxyde a été observée entre le côté anode et le côté cathode.

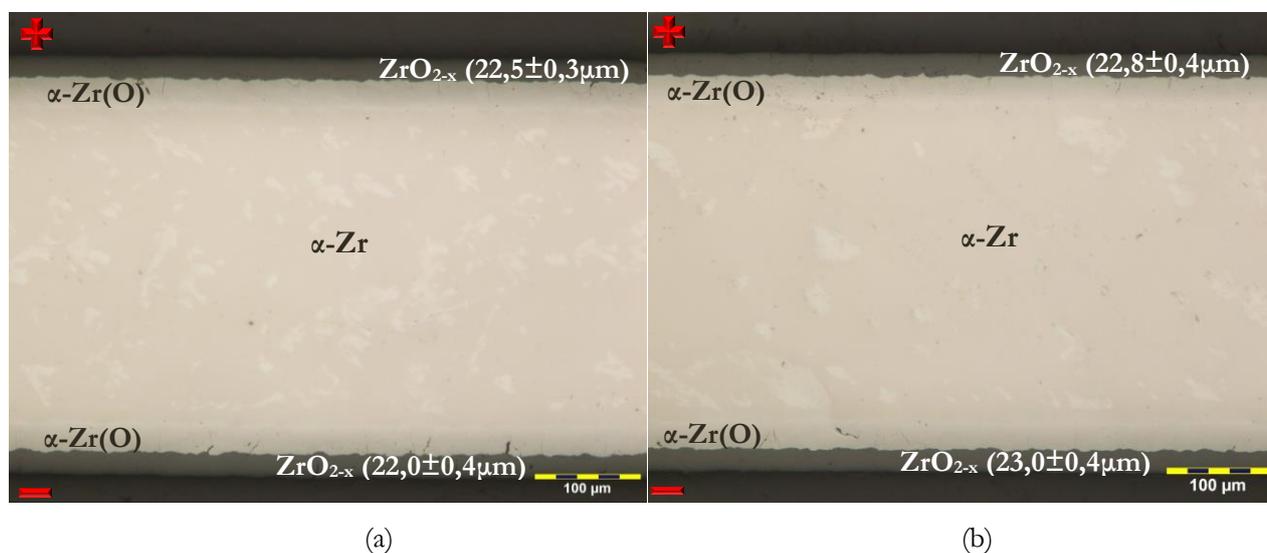


Figure IV.11. Images en microscopie optique de la section transversale de l'échantillon de Zy4 oxydés pendant 4 h à 850° C sous (a) 32 volts et (b) 200 volts.

Par ailleurs, les courbes de prise de masse et de vitesse d'oxydation obtenues avec une consigne de 200 volts ne sont pas affectées au moment de la transition du régime galvanostatique au régime potentiostatique qui se produit après 18 min de palier en température (Figure IV.12). Ce comportement "inerte" face au changement de régime électrique et l'invariance des épaisseurs des couches d'oxyde avec la tension appliquée (0, 32 et 200 volts) suggèrent qu'il n'y a pas un effet observable

sur la cinétique de corrosion. Ce résultat semble contradictoire avec le calcul théorique (paragraphe IV.3) qui montre qu'à partir de 10 volts la cinétique pourrait être affectée significativement et avec les hypothèses d'accélération et ralentissement de la cinétique d'oxydation selon la polarisation anodique et cathodique.

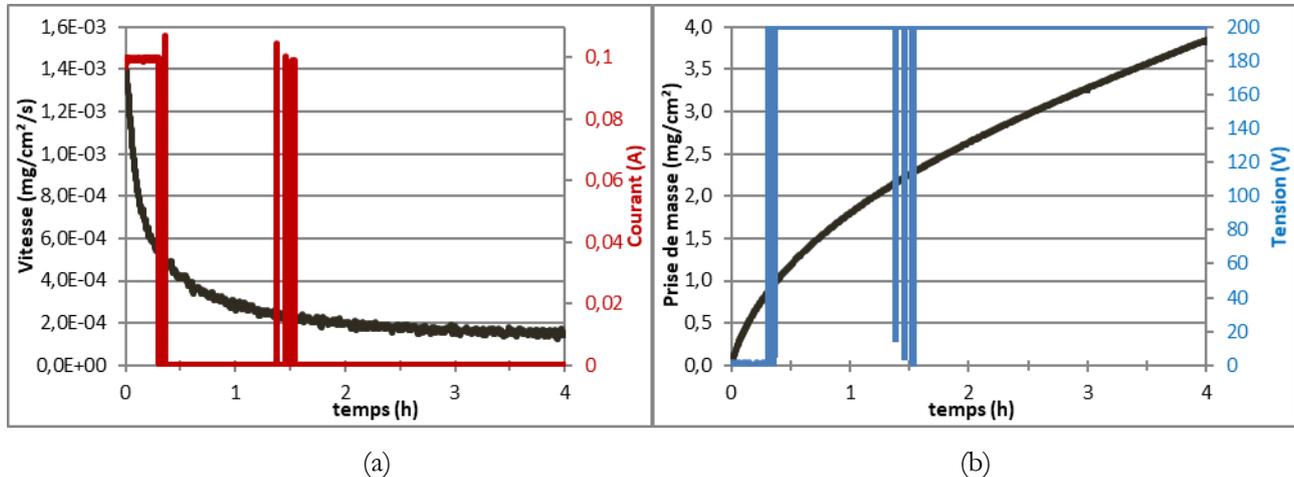


Figure IV.12. (a) Courant électrique et vitesse d'oxydation, (b) tension électrique et prise de masse pendant l'oxydation de l'échantillon du Zircaloy-4 à 850°C sous 200 volts.

#### IV. 4.2 Résultats avec le substrat métallique fonctionnant en tant qu'électrode (Configuration B, Chapitre II)

Les résultats précédents montrent qu'une tension de 200 volts appliquée entre les deux couches d'oxydes en série n'affecte pas la cinétique d'oxydation. Pour cette raison, nous avons tenté d'influencer la vitesse de corrosion en appliquant 200 volts sur une seule couche d'oxyde en formation. Pour ce faire, nous avons oxydé des échantillons sous la configuration B du montage expérimental (figure II.8 (a)), où le substrat métallique joue le rôle de l'une des deux électrodes. Dans ce cas, l'une des deux couches de zirconium est soumise à la tension (positive ou négative), tandis que l'autre couche d'oxyde reste en dehors du circuit électrique et est appelée "oxyde de référence".

La figure IV.13 montre la comparaison des prises de masse et des vitesses d'oxydation du Zircaloy-4 obtenues sans tension électrique, sous +200 volts et sous -200 volts. D'une manière générale, les courbes sont très similaires (les différences trouvées s'inscrivent dans les barres d'erreur données par la reproductibilité des essais) et en accord avec les résultats précédents confirmant l'absence d'effet significatif sur la cinétique de corrosion.

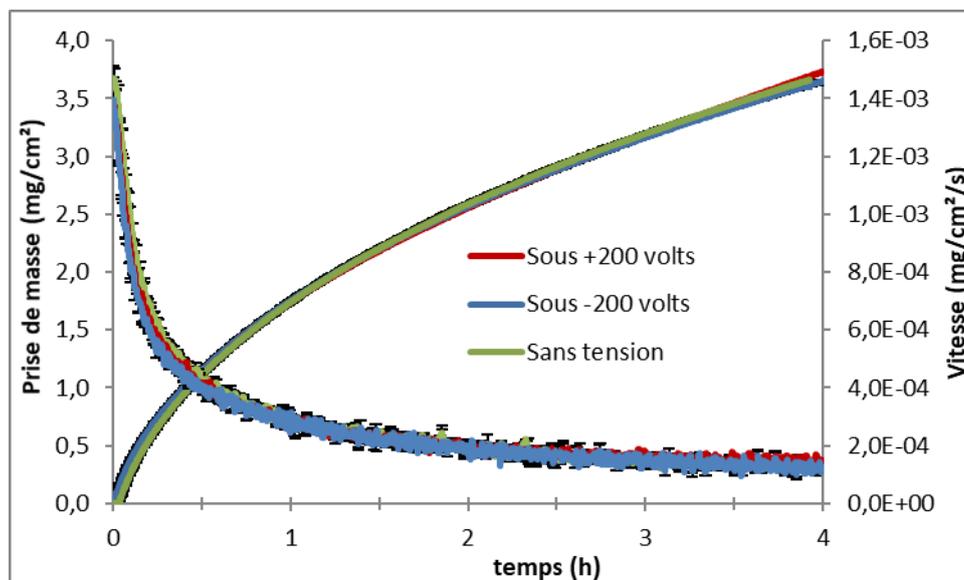


Figure IV.13. Prises de masse et vitesses d'oxydation du Zircaloy-4 à 850°C obtenues sans tension électrique, sous +200 volts et sous -200 volts.

Nous avons également mesuré les épaisseurs des couches de zircone à différents temps d'oxydation du Zircaloy-4 et du zirconium, afin d'évaluer l'effet de la tension sur des couches d'oxydes plus minces, où le champ électrique appliqué est plus élevé (du fait de la plus faible épaisseur des couches). Les résultats montrent que dans les deux cas il y a un bon ajustement entre la courbe de prise de masse et les épaisseurs d'oxyde mesurées (figures IV.14 et IV.15). Les différences d'épaisseur des oxydes formés sans tension, sous + 200 volts et sous -200 volts, ne sont pas significatives et confirment l'absence d'effet de la tension électrique sur la cinétique de corrosion, indépendamment du temps d'oxydation étudié (Tableau IV.1).

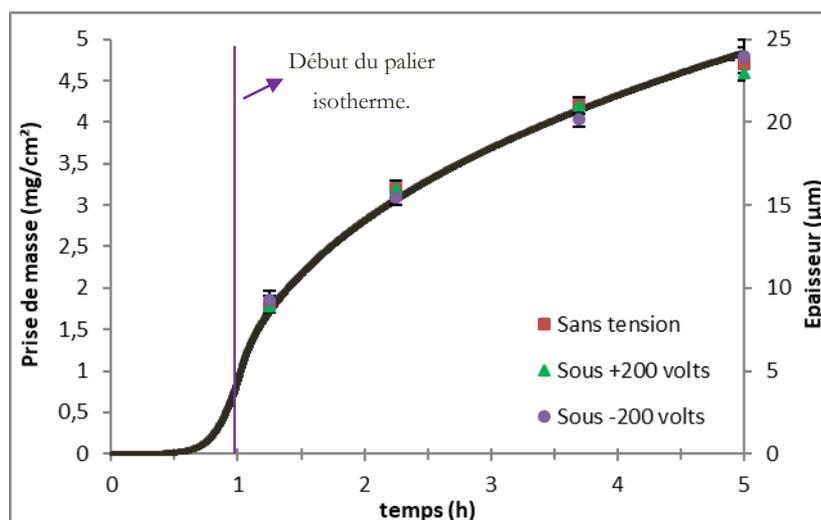


Figure IV.14. Corrélation entre la courbe de prise de masse et les épaisseurs des couches d'oxyde à différents temps d'oxydation du Zircaloy-4 à 850°C sous +200 volts et sous -200 volts.

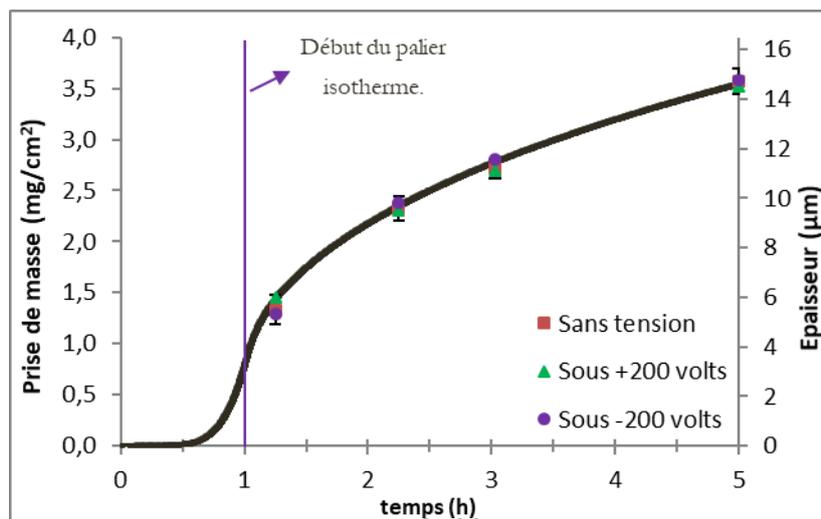


Figure IV.15. Corrélation entre la courbe de prise de masse et les épaisseurs des couches d'oxyde à différents temps d'oxydation de zirconium à 850°C sous +200 volts et sous -200 volts.

Tableau IV.1. Épaisseurs des couches d'oxyde à différents temps d'oxydation du Zircaloy-4 et du zirconium à 850°C sans tension électrique, sous +200 volts et sous -200 volts.

Substrat	Temps d'oxydation (h)	Épaisseur de la couche d'oxyde (µm)		
		Sans Tension	Sous +200 volts	Sous -200 volts
Zr	1,3	5,5±0,4	6,0±0,4	5,3±0,6
	2,3	9,6±0,2	9,5±0,4	9,8±0,3
	3,0	11,2±0,4	11,1±0,4	11,6±0,4
	5,0	14,7±0,5	14,5±0,5	14,8±0,5
Zy4	1,3	9,0±0,4	8,9±0,4	9,3±0,4
	2,3	16,0±0,4	16,0±0,4	15,5±0,4
	3,7	21,0±0,3	21,0±0,4	20,2±0,4
	5,0	23,5±0,8	23,0±0,8	24,0±0,8

Finalement, un test des décrochements en tension électrique a été réalisé. Il consiste à effectuer, au cours de l'oxydation, un changement brutal de l'une des variables thermodynamiques (dans ce cas, la tension électrique) et à comparer les vitesses de la réaction juste avant et après décrochement. Nous avons choisi de faire plusieurs décrochements de 400 volts, c'est-à-dire un passage de 200 à -200 volts, au cours des 2 premières heures d'oxydation du zirconium à 850°C. Nous pouvons voir sur la figure IV.16 que la courbe de la vitesse d'oxydation présente des pics exactement au moment des décrochements comme réponse au changement de la tension. Néanmoins la courbe rejoint rapidement les valeurs de vitesse de la courbe sans tension, ce qui confirme qu'il n'existe pas un effet permanent de la tension électrique sur la cinétique de corrosion.

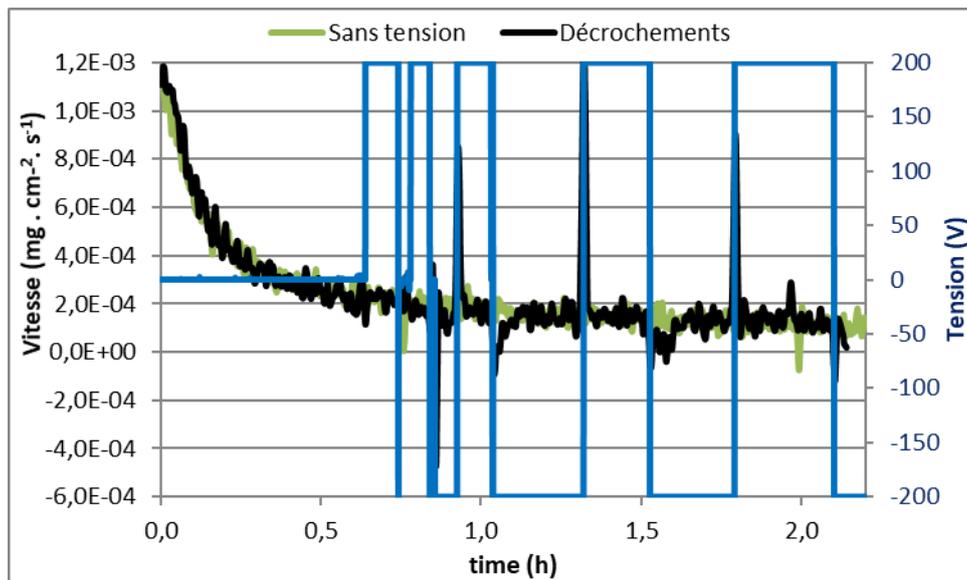


Figure IV.16. Comparaison de la vitesse d'oxydation de zirconium à 850°C sans tension électrique avec celle obtenue avec des décrochements en tension de 400 volts.

La figure IV.17 montre des sauts sur la courbe de prise de masse au moment du changement instantané de la tension, notamment lorsque le décrochement est négatif (passage de 200 à -200 volts) où une perte de masse est observée sur la courbe. Ce phénomène est également aperçu sur la courbe de vitesse où des valeurs négatives (pertes de masse) sont atteintes momentanément lors du décrochement (figure IV.16).

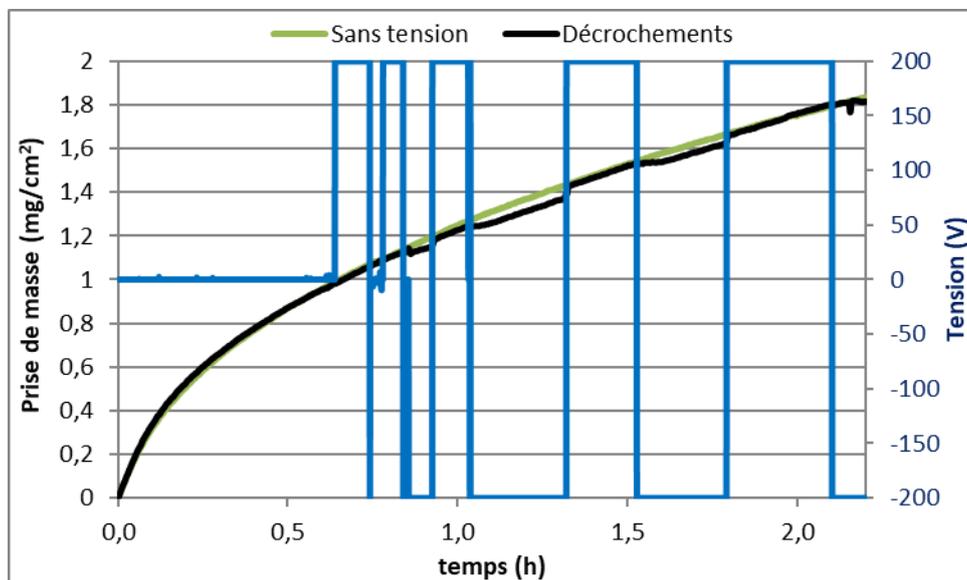


Figure IV.17. Comparaison de la prise de masse pendant l'oxydation de zirconium à 850°C sans tension électrique avec celle obtenue avec des décrochements en tension de 400 volts.

Un test des décrochements en tension électrique sans échantillon a été réalisé, afin de vérifier si les pics de la vitesse et les sauts de la courbe de prise de masse correspondent à une modification de la cinétique d'oxydation ou correspondent à un artefact de mesure lié à la perturbation électrique. La figure IV.18 met

en évidence que ce comportement se produit aussi sans réaction d'oxydation, ce qui atteste qu'il est effectivement provoqué par un artefact lié à une perturbation de la mesure de la thermobalance lors du changement brutal de la tension.

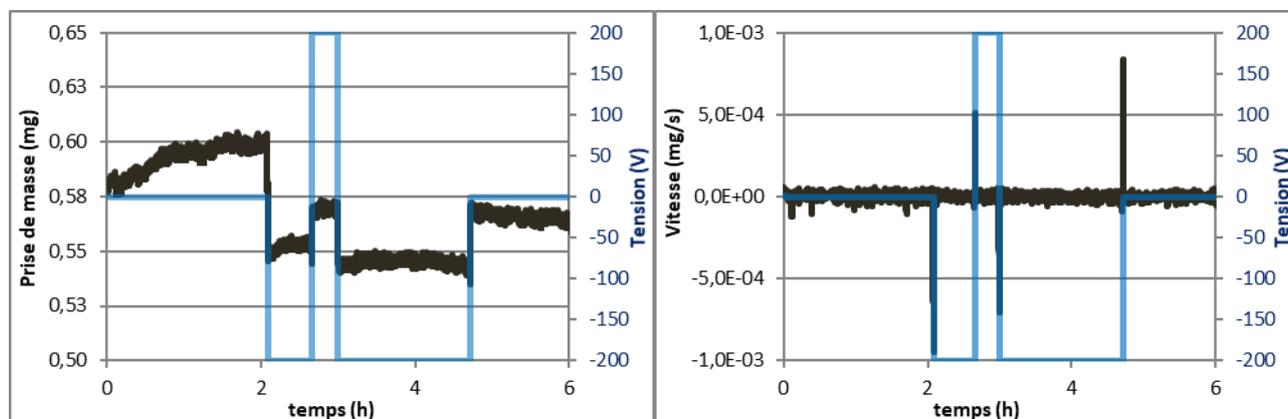


Figure IV.18. Test de décrochement en tension électrique à 850°C sans échantillon.

En conclusion de cette partie (IV.4), on peut donc affirmer que, contrairement à ce qui était "attendu", l'application d'une tension électrique n'a eu aucun effet sur la cinétique d'oxydation du zirconium et du Zircaloy-4 à 850°C, en régime parabolique.

## IV. 5. Approche Electrochimique

Les conclusions précédentes semblent contradictoires avec le calcul théorique (paragraphe IV.3) qui a montré qu'une tension de 10 volts devrait accélérer ou ralentir notablement la réaction d'oxydation. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons évalué le transport électronique dans l'oxyde et ses propriétés électriques avec une approche électrochimique, car notre système (électrodes/ couches d'oxyde/métal) s'apparente à un dispositif électrochimique symétrique ou non selon la configuration de mesure.

### IV. 5.1 Mesure du courant issu de la réaction d'oxydation

Considérons la configuration (B) non symétrique, en condition non polarisée (pas de tension appliquée). Par analogie avec un système électrochimique, le substrat métallique se comporte comme une anode avec la réaction d'oxydation à l'interface métal/oxyde :  $Zr_{Zr(métal)} \rightleftharpoons Zr_{Zr}^X + 2V_O^{\circ\circ} + 4e'$ . A l'opposé, la grille en platine en contact avec l'oxyde joue le rôle de la cathode avec la réduction de l'oxygène gazeux à l'interface Pt/oxyde :  $O_2 + 2V_O^{\circ\circ} + 4e' \rightleftharpoons 2O_O^X$ . La couche de zircone peut être assimilée à un électrolyte, milieu de transport des espèces chargées (ions et/ou électrons). En circuit ouvert (Figure

IV.19 (a)), c'est-à-dire en mode d'oxydation "conventionnel", pour que la réaction d'oxydation progresse, il est nécessaire que les lacunes  $V_{O^{\circ\circ}}$  et les électrons diffusent à travers l'oxyde du substrat métallique vers le gaz (et donc vers la grille en platine) en contrediffusion associée des anions  $O^{2-}$  ( $O_{O^X}$  du réseau de l'oxyde). En revanche, si on fait un court-circuit externe entre le métal et la grille en platine (Figure IV.19 (b)), les électrons produits par la réaction d'oxydation peuvent être tout ou partie transportés jusqu'à la "cathode" à travers cette voie préférentielle, tandis que l'oxyde sera responsable de la conduction ionique et fera office d'électrolyte solide.

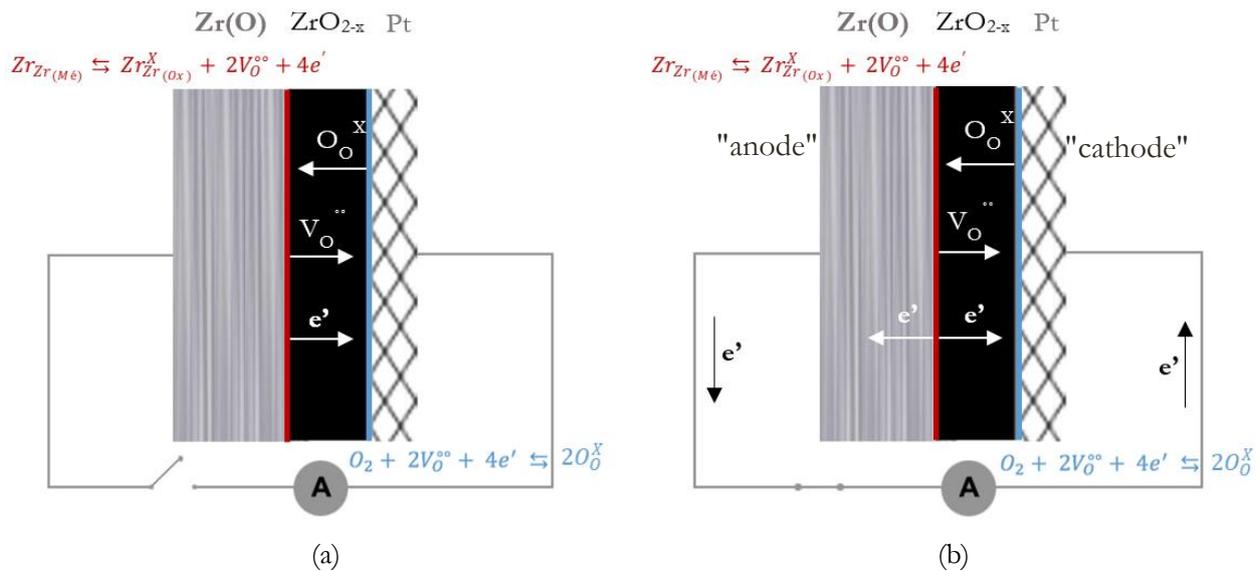


Figure IV.19. Schéma du transport ionique et électronique (a) avec circuit ouvert et (b) fermé, lors de la croissance de la couche d'oxyde.

Sous cette configuration, nous avons mesuré le courant ( $I_{Ox}^{Ext}$ ) passant par le circuit externe d'impédance nulle (court-circuit) pour le comparer avec le courant électronique total issu de la réaction d'oxydation ( $I_{Ox}$ ). Ce dernier courant a été calculé à partir de la vitesse d'oxydation expérimentale selon l'équation IV.5, où  $n$  est le nombre d'électrons par atome d'oxygène adsorbé ( $n=2$ ),  $F$  est la constante de Faraday en C/mol,  $M$  est la masse molaire de l'oxygène atomique en g/mol ( $M=16$ ) et  $\frac{1}{2} \frac{d\Delta m}{dt}$  correspond à la vitesse d'oxydation d'une seule face de l'échantillon en g/s (la deuxième face n'est pas impliquée dans le processus "électrique", même si l'oxydation se produit de façon symétrique). Ce courant ( $I_{Ox}$ ) est identique au courant ionique en valeur absolue.

$$I_{Ox} = n \cdot F \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{d\Delta m}{dt} \cdot \frac{1}{M} \quad (\text{Eq. IV.5})$$

Etant donné que la vitesse d'oxydation est indépendante de la configuration du système étudié, circuit ouvert ou fermé, avec ou sans polarisation, la valeur absolue du courant d'oxydation  $I_{Ox}$  (courant total

généralisé à l'interface métal/oxyde) sera elle aussi indépendante de la configuration étudiée (valeur proportionnelle à la vitesse d'oxydation). Cependant, en fonction de la configuration électrique, le courant électronique  $I_{Ox}$  pourra se diviser en deux (figure IV.21) :

- En courant d'oxydation interne ( $I_{Ox}^{Int}$ ), si le flux d'électrons traverse la couche d'oxyde (flèche verte sur figure IV.21),
- En courant d'oxydation externe ( $I_{Ox}^{Ext}$ ), si le flux d'électrons migre via le circuit externe (flèche rouge sur figure IV.21).

Pour la suite, par cohérence avec la convention du courant externe défini positivement (paragraphe II.3.2) lorsque l'interface oxyde/Pt est polarisée négativement, le courant  $I_{Ox}^{Int}$  sera négatif, et le courant  $I_{Ox}^{Ext}$  positif. On a donc la relation IV.6 entre ces différents courants.

$$I_{Ox} = |I_{Ox}^{Ext}| + |I_{Ox}^{Int}| \quad (\text{Eq. IV.6})$$

La figure IV.20 montre la courbe du courant total d'oxydation ( $I_{Ox}$ ) du zirconium à 850°C, calculé donc à partir de la vitesse d'oxydation (Eq. IV.5). Sa valeur maximale de 7,7 mA se trouve au début du palier isotherme, puis ce courant descend progressivement jusqu'à 0,7 mA au bout de 4 heures d'oxydation. En revanche, la valeur maximale du courant passant par le circuit externe ( $I_{Ox}^{Ext}$ ) est de 2,2  $\mu\text{A}$  et diminue jusqu'à 0,7  $\mu\text{A}$  à la fin de l'expérience. Ce rapport de 1000 entre le courant total et le courant externe suggère que la majorité des électrons de la réaction sont toujours transportés vers la cathode à travers la couche d'oxyde, sous forme d'un courant électronique du même ordre de grandeur, mais en sens inverse, que le courant ionique ( $O^{2-}$ ).

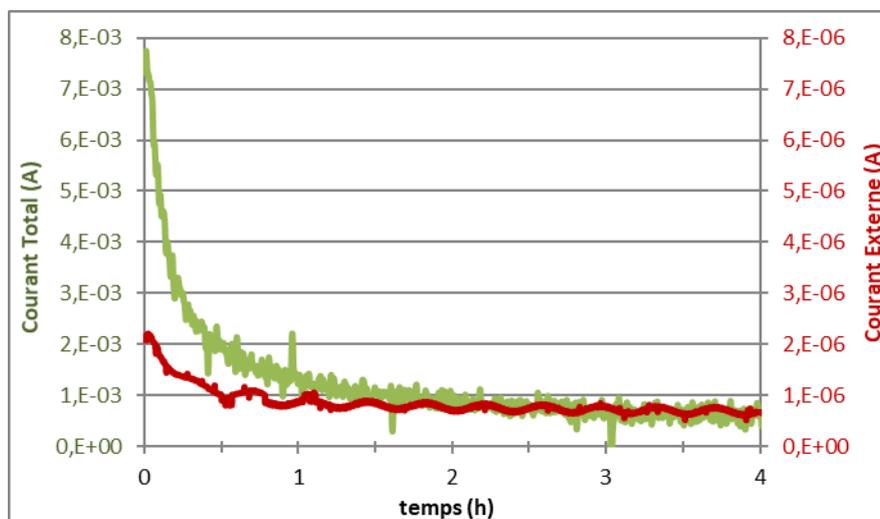


Figure IV.20. Comparaison du courant mesuré via le circuit externe ( $I_{Ox}^{Ext}$ ) et du courant total ( $I_{Ox}$ ) de la réaction d'oxydation du zirconium à 850°C en fonction du temps.

La conductivité électronique "interne" du dispositif serait donc 1000 fois plus importante que celle du circuit externe, qui possède pourtant une impédance nulle (négligeable). Pour traduire ce phénomène, on peut émettre l'hypothèse qu'il existe une résistance de contact de forte valeur entre la grille en platine et la surface de la zircone (Figure IV.21)

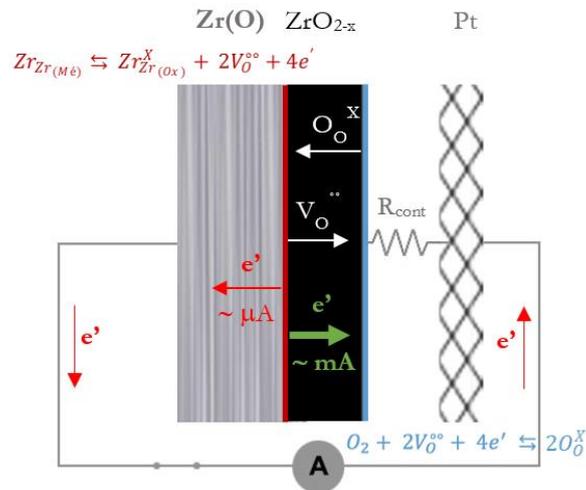


Figure IV.21. Schéma du transport ionique et électronique avec une forte résistance de contact entre la grille en platine et l'oxyde.

Partant de cette hypothèse, afin d'améliorer le contact électrique entre la grille en platine et la couche de zircone en formation, nous avons appliqué un dépôt d'or sur le métal vierge avant l'oxydation. La couche d'or a été appliquée sur les deux faces de l'échantillon pour garder sa symétrie et pour garantir que les couches d'oxyde des deux côtés de la plaquette sont formées dans les mêmes conditions. Comme la couche de zircone croît sur l'interface interne (développement interne), le dépôt d'or restera toujours à la surface de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation, assurant le contact direct avec la grille en platine, comme le montre le schéma de la figure IV.22.

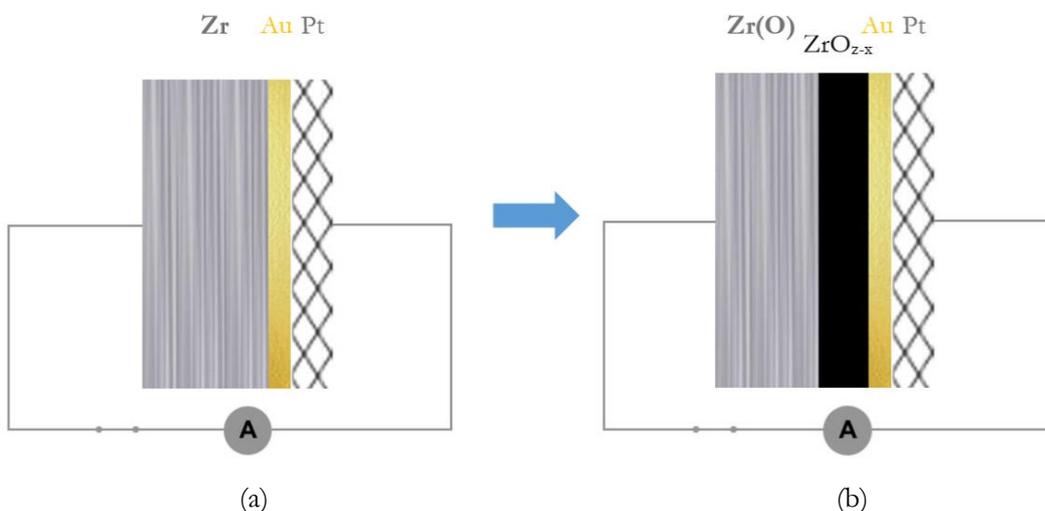


Figure IV.22. Schéma de l'échantillon avec le dépôt d'or (a) avant et (b) après l'oxydation.

La figure IV.23(a) montre le cliché MEB du dépôt d'or avant l'oxydation du métal. Elle met en évidence la morphologie fissurée de cette couche, caractéristique qui permettra l'accès du gaz à la surface réactionnelle sans limiter la cinétique de l'oxydation. Ceci sera vérifié ultérieurement (Figure IV.26). Après l'oxydation (Figure IV.23(b)) l'or reste toujours à la surface oxydée de l'échantillon, en formant, par diffusion, des pépites formées à haute température. Les zones foncées observées sur l'image correspondent à l'oxyde qui est en contact direct avec le gaz.

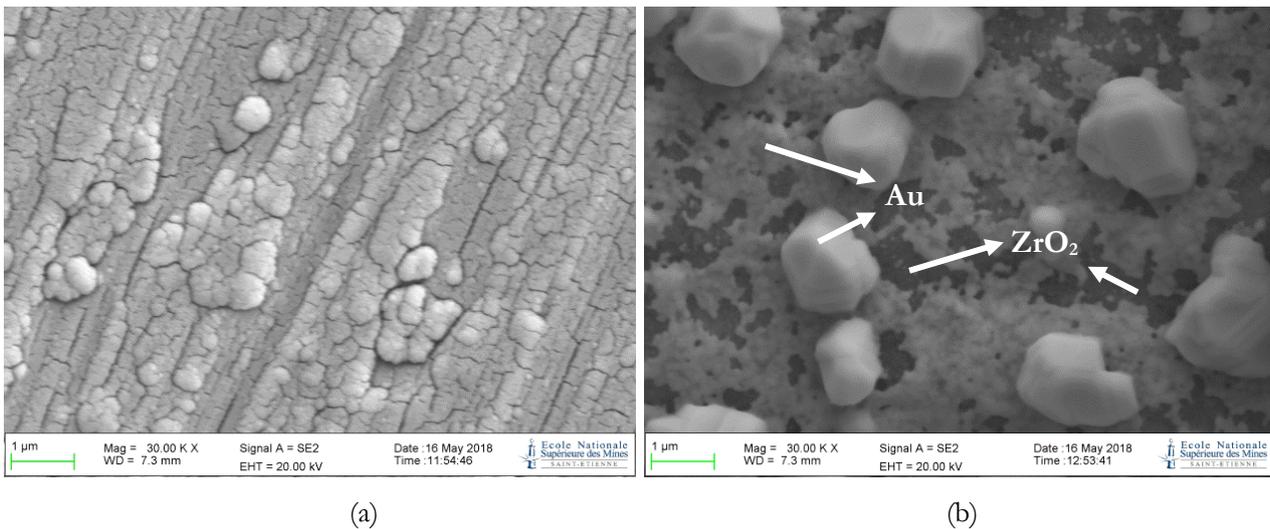
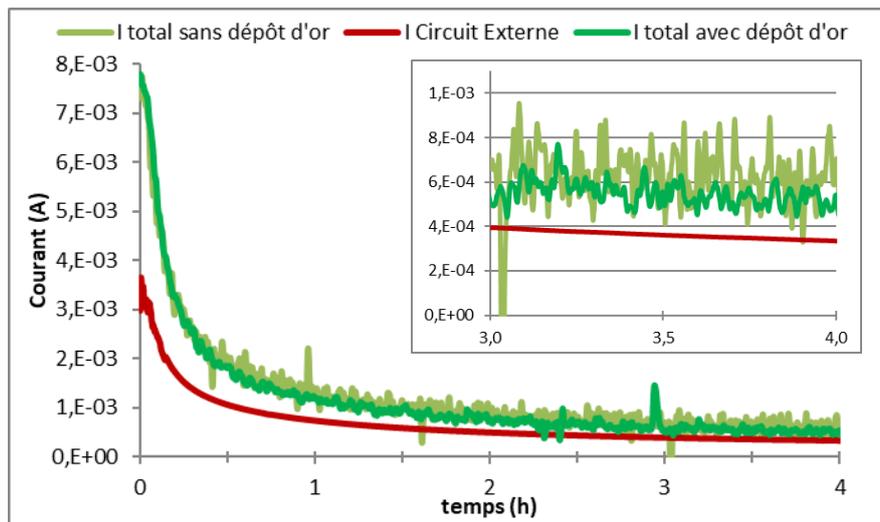
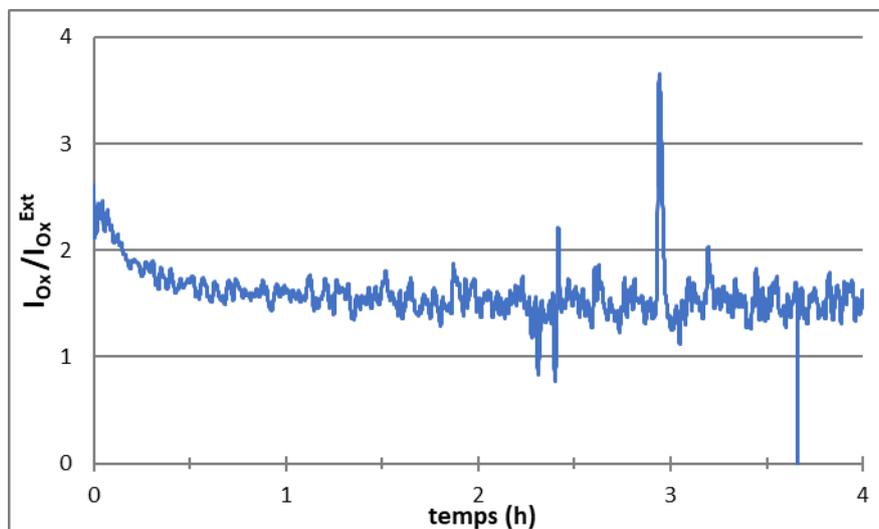


Figure IV.23. Cliché MEB du dépôt d'or sur l'échantillon (a) avant et (b) après 4h d'oxydation à 850°C.

L'expérience de mesure du courant a été répétée, cette fois sur l'oxydation de l'échantillon préparé avec le dépôt d'or. La figure IV.24 (a) met en évidence que la courbe du courant total de la réaction ( $I_{Ox}$ ) est la même que celle de l'échantillon sans dépôt d'or, ce qui indique que la cinétique d'oxydation n'a pas été affectée par l'or. En revanche, le courant externe ( $I_{Ox}^{Ext}$ ) est de 3,7 mA au début du palier et diminue jusqu'à 0,35 mA, donc beaucoup plus élevé que le faible courant (quelques microampères) mesuré sans dépôt d'or (courbe rouge de la figure IV.20). Néanmoins, ce courant ne correspond pas à la totalité du courant d'oxydation ( $I_{Ox}$ ), mais seulement à environ deux tiers comme le met en évidence le rapport  $I_{Ox}/I_{Ox}^{Ext} \approx 1,5$  de la figure IV.24(b). Ces résultats montrent que le dépôt d'or entre la couche d'oxyde et la grille en platine a permis d'abaisser "la résistance de contact" d'un facteur 1000, mais sans l'éliminer, cette résistance devenant du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde (facteur 1,5 entre  $I_{Ox}$  et  $I_{Ox}^{Ext}$ ). Cependant, selon les différentes expériences ce rapport peut varier entre 1,5 et 2. Ceci valide donc notre hypothèse de "la résistance de contact". A ce stade des travaux, nous n'avons pas d'interprétation physique pour expliquer l'origine de cette "résistance de contact", qui varie donc selon la configuration électrique du montage (présence/absence de la couche d'or), mais aussi comme on le verra par la suite, qui dépend de la vitesse d'oxydation. A défaut, on garde dans la suite du mémoire cette appellation "résistance de contact", dont les valeurs seront rediscutées dans la suite de ce chapitre.



(a)



(b)

Figure IV.24. (a) Courant total d'oxydation ( $I_{Ox}$ ), avec et sans dépôt d'or, et courant externe ( $I_{Ox}^{Ext}$ ) avec dépôt d'or en fonction du temps d'oxydation du zirconium à 850°C. (b) Rapport entre les deux courants (avec dépôt d'or) au cours du temps.

## IV. 5.2 Mesure du potentiel pendant l'oxydation

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le système  $Zr(O)/ZrO_{2-x}$  en cours d'oxydation peut être traité comme une pile électrochimique, dont l'oxyde joue le rôle d'électrolyte solide. Il est alors intéressant de connaître la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. La loi de Nernst (Eq. IV.7) permet de calculer le potentiel thermodynamique, ( $E_{Eq}$ ), à partir de la variation d'enthalpie libre standard de réaction à la température  $T$  (-887746 J/mol à 850°C), la charge élémentaire  $e$ , la constante de Faraday  $F$  et le numéro d'électrons  $n$ .

$$\Delta G(T) = -neFE_{Eq} \quad (\text{Eq. IV.7})$$

**Remarque** : la valeur d'enthalpie libre standard utilisée dans ce calcul est issue du logiciel COACH développé par Thermodata.

Dans ce cas, une valeur  $E_{Eq}$  de 2,29 volts est celle de la force électromotrice théoriquement attendue aux bornes de la cellule en circuit ouvert à l'équilibre. Cependant, le potentiel mesuré sera toujours inférieur à 2,29 volts en raison de différents phénomènes. Premièrement, le système génère toujours un courant électronique à travers l'oxyde, donc l'état de circuit ouvert (courant nul par définition) n'existe jamais, donc la fem mesurée sera toujours plus petite que  $E_{Eq}$ . Deuxièmement, la vitesse de réaction du système est contrôlée par la diffusion ionique dans la zircone (limitation cinétique) et l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint (système hors équilibre).

Nous avons mesuré expérimentalement le potentiel réel du système avec dépôt d'or au cours du temps d'oxydation, lorsqu'il n'y a pas de courant dans le circuit externe (voltmètre à haute impédance d'entrée). Celui-ci sera nommé potentiel en circuit ouvert (OCP). La Figure IV.25 montre une augmentation brutale de ce potentiel à 640°C pendant la montée en température. Après un pic juste avant le palier en température, le potentiel reste constant à 1 volt indépendamment du temps d'oxydation et de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cette augmentation du potentiel traduit la formation d'une couche de zircone continue, qui isole électriquement le métal ( $Zr(O)$ ) de la grille en platine.

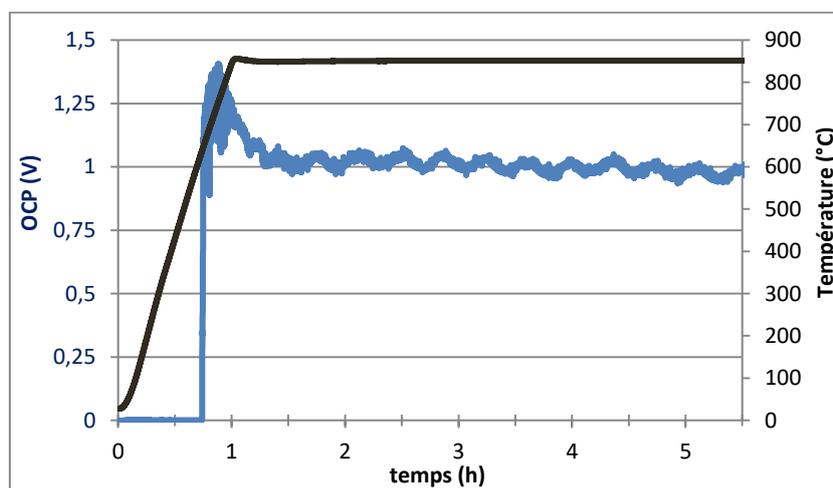


Figure IV.25. Potentiel de circuit ouvert au cours de l'oxydation de zirconium avec dépôt d'or à 850°C.

## IV. 5.3 Cinétique d'oxydation des échantillons avec dépôt d'or

### IV.5.3.1. Cinétique en circuit fermé et en circuit ouvert

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons oxydé des échantillons de zirconium (avec dépôt d'or) en circuit fermé ("court-circuit") dans le but de mesurer le courant électronique externe et de mettre en évidence la résistance de contact entre la grille en Pt et la zircone. Nous avons également réalisé l'expérience en condition de circuit ouvert afin de mesurer l'OCP du système en cours d'oxydation. La figure IV.26 montre les courbes de prise de masse et de vitesse d'oxydation au cours du temps pour les expériences d'oxydation de zirconium avec dépôt d'or en circuit fermé et en circuit ouvert. Les courbes issues de l'expérience d'oxydation de zirconium sans dépôt d'or (en circuit ouvert) ont également été ajoutées pour comparaison. Sous les trois conditions la cinétique d'oxydation semble être toujours la même, sauf pour des pics présents sur les courbes avec dépôt d'or.

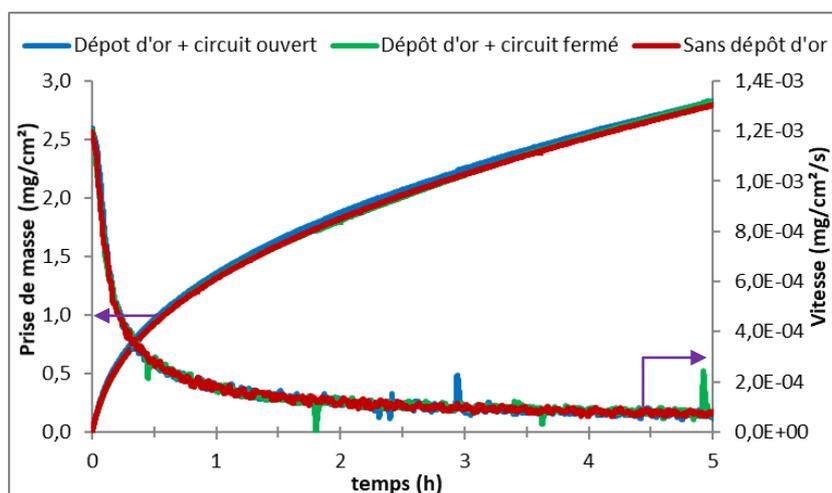


Figure IV.26 Prise de masse et vitesse d'oxydation de zirconium à 850°C sans dépôt d'or en circuit ouvert et avec dépôt d'or en circuit fermé et ouvert.

Ces résultats montrent que l'oxydation du zirconium ne dépend pas du transport des électrons issus de la réaction : le transport électronique n'est pas l'étape élémentaire qui limite la vitesse de corrosion, mais c'est la diffusion ionique à travers la couche d'oxyde, en accord avec le mécanisme décrit dans le chapitre I. Par ailleurs, le dépôt d'or n'affecte pas non plus la cinétique d'oxydation de l'échantillon. Cependant, des fissures parallèles à l'interface métal/oxyde ont été observées très proches de la surface de l'oxyde en contact avec l'or (Figure IV.27), rendant difficile la comparaison des épaisseurs des couches d'oxyde sous les différentes conditions électriques. Ces fissures ont été probablement formées dans l'étape de refroidissement, car aucune variation de la cinétique n'a été enregistrée pendant le palier isotherme.

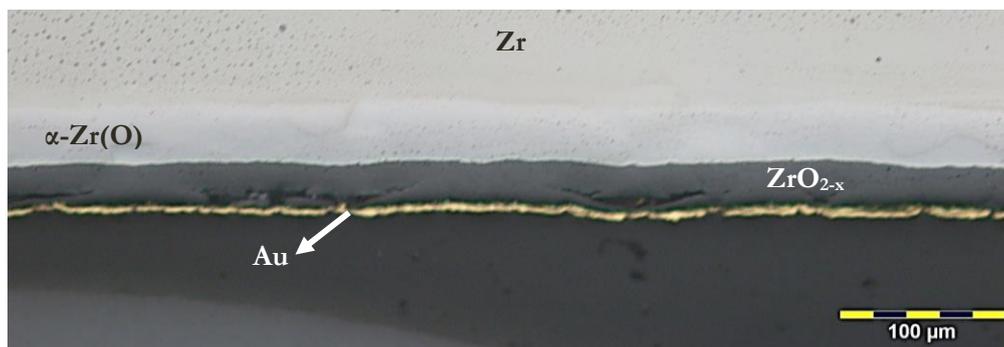


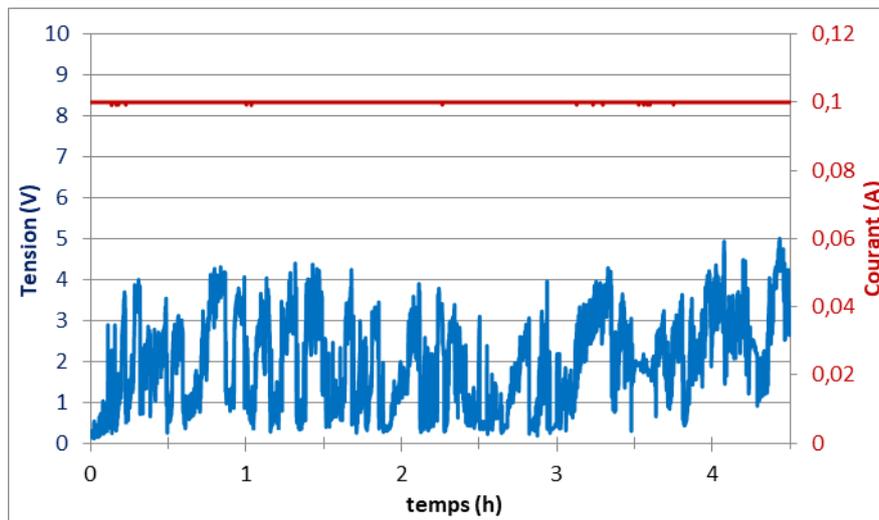
Figure IV.27. Image en microscopie optique de la section transversale de l'échantillon de zirconium avec dépôt d'or oxydé pendant 4 h à 850° C.

#### IV.5.3.2. Cinétique sous tension externe

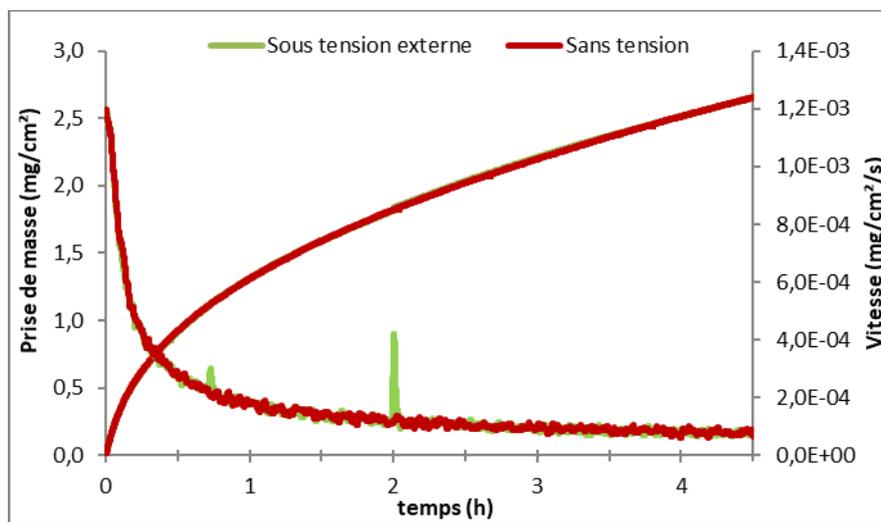
Le dépôt d'or a permis de diminuer significativement (facteur 1000) la résistance de contact entre la grille en platine et l'oxyde. Dans les expériences précédentes, sous tension sans dépôt d'or, cette résistance empêchait l'application directe de la tension externe sur la (les) couche(s) d'oxyde. Nous avons donc oxydé des échantillons préparés avec l'or sous une tension consigne de 200 volts et un courant maximal de 0,1 A. La figure IV.28(a) montre le comportement électrique du système. Elle montre que tout au long de l'expérience, le courant maximal est atteint et donc que la tension appliquée reste faible, variant entre 0 et 4 volts avec une valeur moyenne d'environ 2 volts. L'impédance du système est alors de l'ordre de 20 ohms. La figure IV.28(b) met en évidence que, sous ces conditions, la cinétique d'oxydation ne change pas par rapport au résultat obtenu sans tension électrique.

Ces résultats suggèrent que la tension appliquée n'est pas assez élevée pour influencer la cinétique d'oxydation. Ce qui confirme le calcul théorique au début de ce chapitre (tension minimale de 10 volts, Figures IV.7 et IV.8). L'impédance totale du système (20  $\Omega$ ) et donc, la résistance de la couche de zircone formée est trop faible pour pouvoir arriver à générer une tension suffisante (>10 volts) entre les "électrodes" de notre système.

Cette faible valeur de tension est due à la limitation en courant de notre source (0,1 A). Ainsi, on aurait pu envisager d'utiliser une source plus puissante permettant d'appliquer plus de 10 volts vers le dispositif. Mais, étant donné sa faible impédance, la puissance électrique deviendrait supérieure à quelques Watts ( $P=V^2/R$ ,  $V=10$  volts,  $R=20$  ohms) et on aurait alors un échauffement local qui modifierait les conditions cinétiques, comme on a pu le voir dans le chapitre III consacré au MASC. Ainsi, nous avons orienter nos investigations vers l'étude des courbes courant-tension dans cette gamme de courant limite.



(a)



(b)

Figure IV.28. (a) Évolution de la tension externe et du courant électrique pendant l'oxydation à 850°C de l'échantillon de zirconium avec dépôt d'or. (b) Comparaison de la prise de masse et de la vitesse d'oxydation, avec et sans tension externe.

#### IV. 5.4 Courbes de polarisation

L'obtention des courbes de polarisation potentiel-courant permet de caractériser le fonctionnement d'une cellule électrochimique, mais aussi d'évaluer son comportement électrique face à l'application d'une tension externe. La figure IV.29 montre la courbe de polarisation obtenue pendant l'oxydation de zirconium à 850°C. Elle a été construite 4,5 heures après le début du palier isotherme, en mesurant le potentiel pour différentes valeurs de courant entre -0.1 et 0.1A.

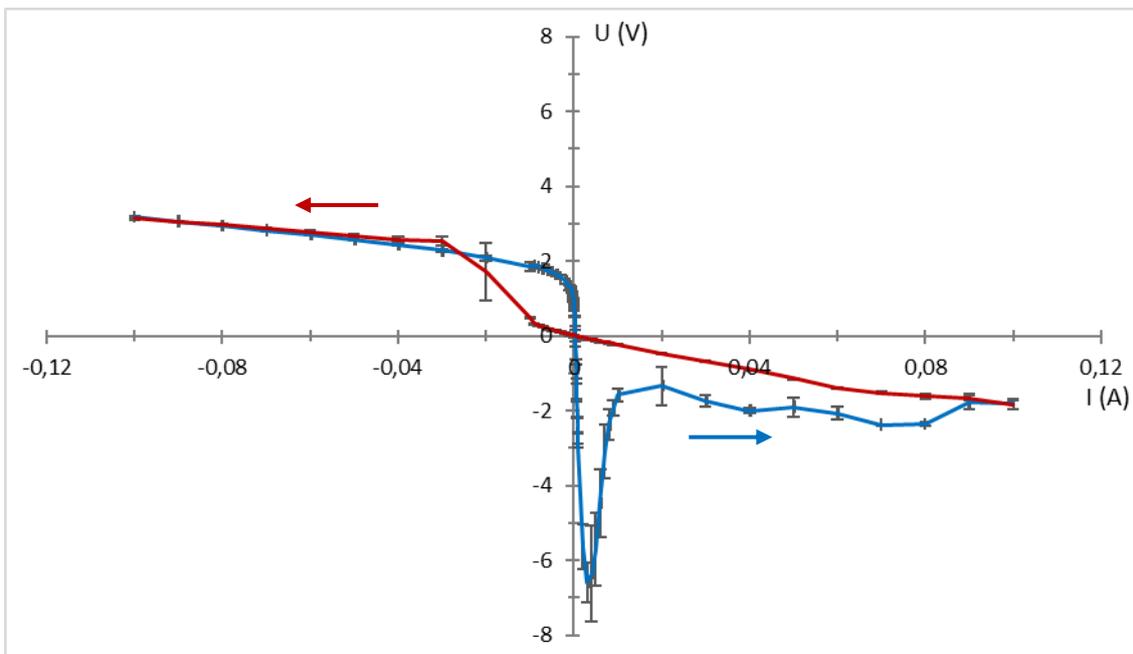


Figure IV.29. Courbe de polarisation obtenue durant l'oxydation de Zr avec dépôt d'or à 4,5 heures du début du palier isotherme sous He-20%O<sub>2</sub> à 850° C. Les flèches indiquent le sens de variation du courant (0,9 mA/s).

#### IV.5.4.1. Hystérésis de la courbe

L'un des aspects les plus remarquables sur la figure IV.29 est l'hystérésis et le comportement non ohmique de la courbe. Ces deux caractéristiques ont été trouvées par Howlader, M. et al [74] dans le cadre de la mesure de la conductivité électrique de l'oxyde issu de l'oxydation du Zircaloy-4 et Zircaloy-2 à 400°C. Les flèches indiquées sur la figure correspondent au sens de balayage du courant. Ainsi, la courbe bleue, représentant un comportement non ohmique, est le résultat d'un balayage croissant (de -0.1 à 0.1A) et la courbe rouge, au comportement quasiment ohmique, représente le retour de 0.1 à -0.1A (balayage décroissant). Il est mis en évidence que l'allure de la courbe de polarisation dépend du sens de balayage, formant ainsi un cycle d'hystérésis. Une première hypothèse envisageable est que ce comportement puisse être provoqué par un effet cinétique ; il devrait donc être dépendant de la vitesse de balayage. Plus la vitesse de balayage serait élevée, plus la courbe obtenue devrait être alors loin de la courbe stationnaire (réelle) ; des effets transitoires pourraient ainsi être mis en évidence.

Afin de vérifier une éventuelle origine cinétique de l'hystérésis, nous avons refait la courbe de polarisation avec deux vitesses de balayage différentes (0.2 et 0.9 mA/sec). La Figure IV.30 met en lumière que le résultat est relativement indépendamment de la vitesse appliquée, ce qui montre que l'hystérésis n'est pas liée à un effet cinétique.

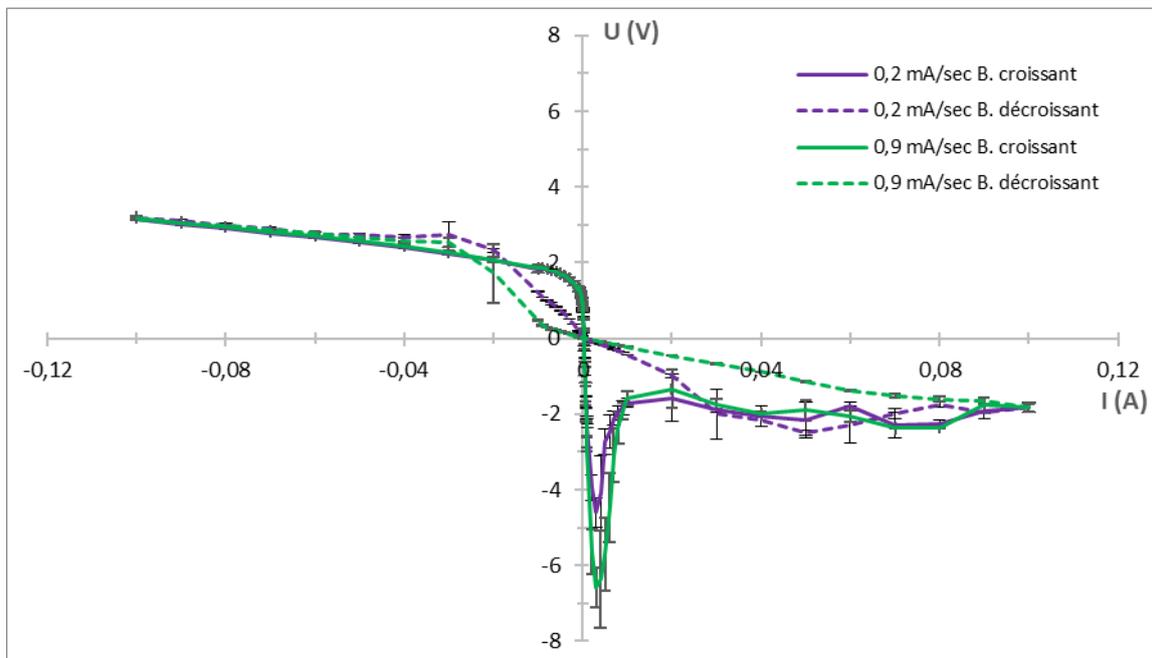


Figure IV.30. Courbe de polarisation (après 4,5h d'oxydation de Zr avec dépôt d'or) obtenue avec deux vitesses de balayage différentes. Balayage croissant en trait plein et le balayage décroissant en trait pointillé.

Par ailleurs, l'hystérésis peut être provoquée par la polarisation du système en cours d'oxydation : plus on polarise, plus prononcée sera l'hystérésis. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé le cycle d'hystérésis pour deux conditions différentes : la première s'agit d'un cycle "long" qui correspond à un balayage de courant entre -0.1 et 0.1 A et la deuxième à un cycle "court" (balayage de courant entre -0.1 et 0.1 mA). La figure IV.31 montre que l'hystérésis en cycle court a quasiment disparu. De plus, les valeurs du cycle court sont plus proches de la courbe issue du balayage croissant en cycle long. Ceci montre que l'hystérésis, et donc le comportement très différent, quasi ohmique, est présente quand on augmente le courant maximal appliqué. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la courbe de polarisation issue du balayage croissant dans le cadre de l'analyse des propriétés électriques de notre dispositif.

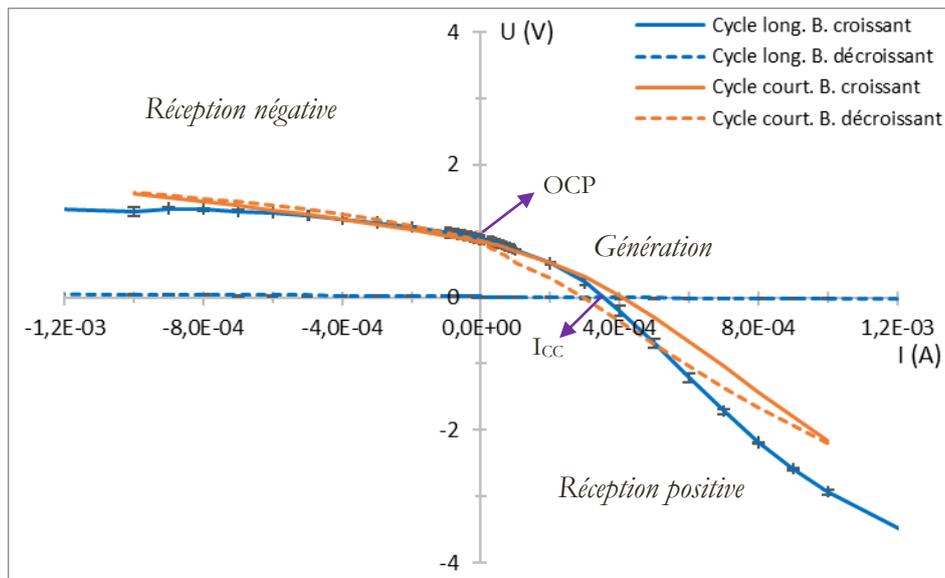


Figure IV.31. Comparaison de la courbe de polarisation en cycle court (-0,1 à 0,1 mA) avec la courbe en cycle long (-0,1 à 0,1 A) obtenue durant l'oxydation de zirconium avec dépôt d'or à 4,5 heures du début du palier isotherme à 850° C. Balayage croissant en trait plein et le balayage décroissant en trait pointillé.

#### IV.5.4.2. Analyse des domaines de la courbe de polarisation

La courbe de polarisation (Figure IV.31) permet de distinguer trois zones différentes. Deux zones, dans le quadrant supérieur gauche ( $U > 0$  et  $I < 0$ ) et inférieur droit ( $U < 0$  et  $I > 0$ ) correspondent à un mode de fonctionnement récepteur de notre système métal/oxyde en cours d'oxydation. Pour le première quadrant appelé "zone de réception négative" ( $I < 0$ ), le courant externe imposé va dans le même sens que le courant d'oxydation interne " $I_{Ox}^{Int}$ ", c'est-à-dire de l'interface externe oxyde/Au à l'interface interne métal/oxyde via la couche d'oxyde. Il n'y a donc pas de courant d'oxydation externe ( $I_{Ox}^{Ext} = 0$ ,  $I_{Ox} = -I_{Ox}^{Int}$  Eq. IV.6). Ce domaine correspond à une polarisation positive de l'électrode coté oxyde (Au), ce qui avait dû être à priori défavorable à l'oxydation du métal (Figure IV.32 (a)).

Dans la zone de "réception positive" ( $U < 0$  et  $I > 0$ , Figure IV.32 (b)) le courant externe imposé va de l'oxyde au métal via le circuit externe. Sous ces conditions, le courant d'oxydation ne peut qu'être externe ( $I_{Ox}^{Int} = 0$ ,  $I_{Ox} = I_{Ox}^{Ext}$  Eq. IV.6). Dans ce cas la polarisation aurait dû être favorable à l'oxydation du métal (polarisation cathodique de l'électrode coté oxyde). Cette zone s'étend du courant de court-circuit ( $I_{CC}$  à  $U = 0V$ , Figure IV.31) jusqu'à la valeur maximale du courant appliqué (0,1 mA ou 0,1A).

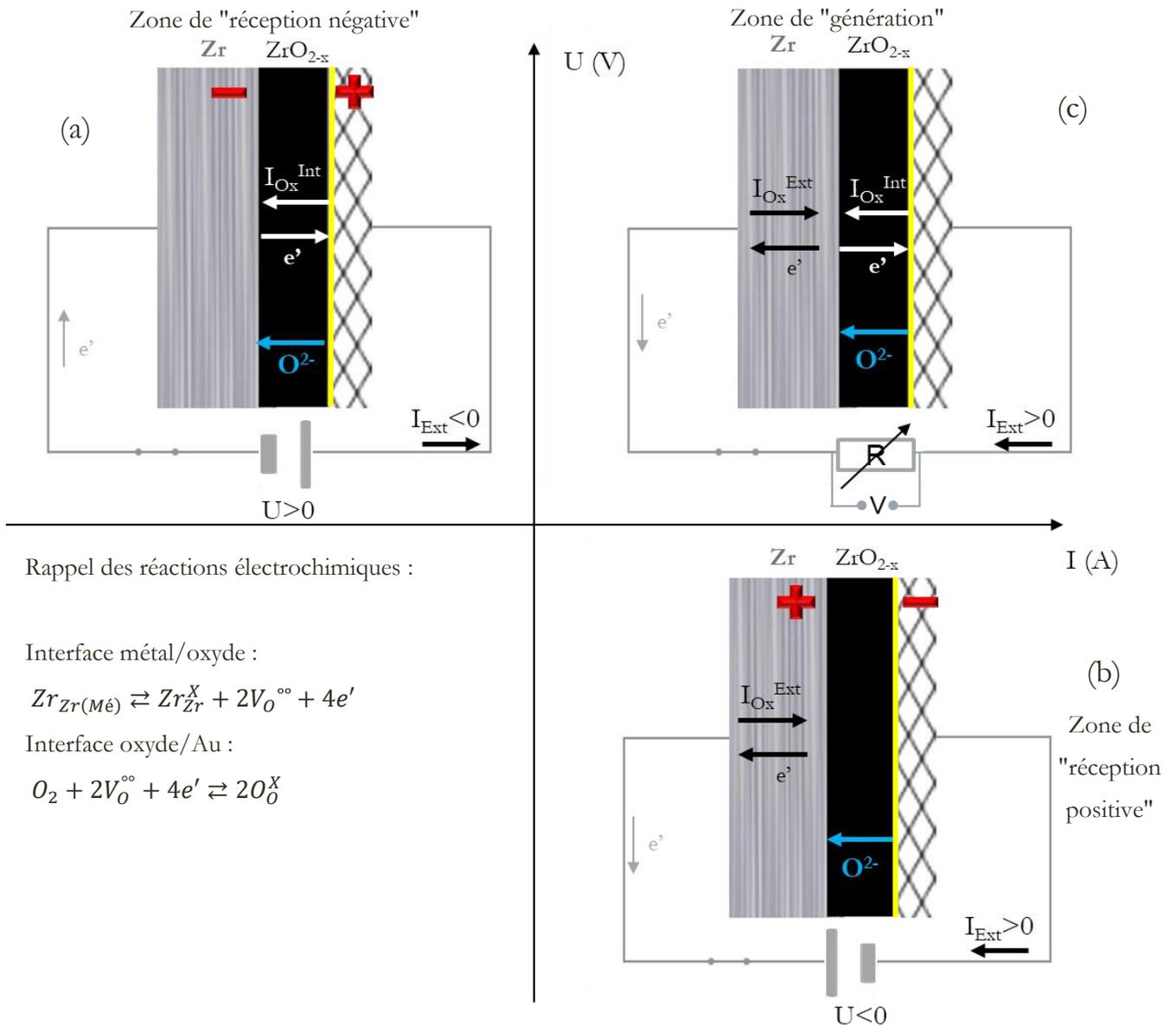


Figure IV.32. Interprétation des zones de la courbe de polarisation.

Enfin, la troisième zone ( $U > 0$ ,  $I > 0$ , Figure IV.32(c)), lorsque le courant varie entre 0 et la valeur  $I_{CC}$ , correspond au domaine où le système en cours d'oxydation se comporte en mode générateur comme une pile électrochimique. Le courant d'oxydation total se répartit entre courant interne et courant externe en fonction de la résistance du circuit extérieur (Eq. IV.6). Le potentiel mesuré à  $I=0A$  ( $U=0,88V$ ) correspond au potentiel en circuit ouvert (OCP). On retrouve une valeur proche de 1 volt mesuré précédemment (Figure IV.25). A partir des valeurs de  $I_{CC}$  ( $3,5 \cdot 10^{-4} A$ ) et OCP ( $0,88V$ ) mesurées plus précisément (Figure IV.33), on peut donner une estimation de la résistance interne totale du système métal/oxyde, fonctionnant en mode générateur à l'instant où la courbe de polarisation a été mesurée, soit 2,5 kohm.

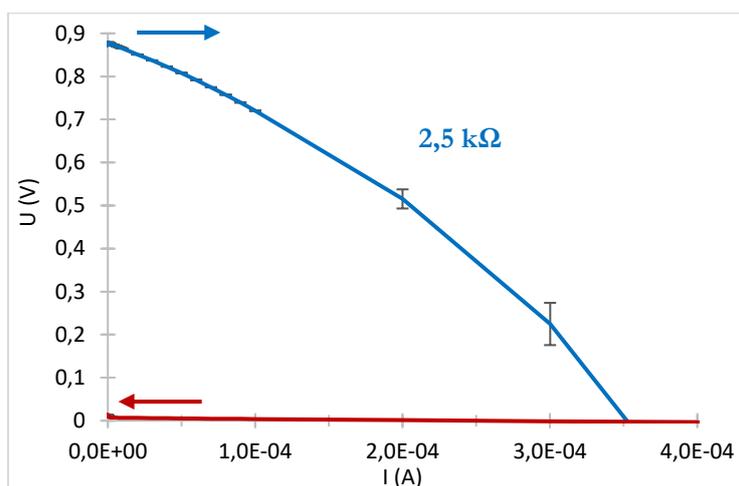


Figure IV.33. Zoom de la zone de "génération" de la courbe de polarisation (Fig. IV.31) obtenue durant l'oxydation de Zr avec dépôt d'or à 4,5 heures du début du palier isotherme à 850° C sous He-20%O<sub>2</sub>. Les flèches indiquent le sens de balayage du courant.

#### IV.5.4.3. Évolution de la courbe de polarisation au cours du temps d'oxydation

Nous nous sommes intéressés à l'évolution des propriétés électriques de notre système au cours du temps d'oxydation. À cet égard, la figure IV.34 montre les courbes de polarisation en courant croissant (entre -0,1 et 0,1A) pour un oxyde formé à quatre temps d'oxydation différents. La zone de réception négative présente un comportement quasi-linéaire, dont la pente augmente légèrement avec le temps d'oxydation. La valeur maximale du potentiel obtenue dans cette zone varie de 2 à 4 volts au bout de 3 heures et 40 minutes du début du palier isotherme.

Entre le courant de court-circuit et 8 mA, la zone de réception positive montre un pic de potentiel qui se développe avec le temps d'oxydation et donc avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. À 15 min ce pic n'est quasiment pas observable, mais au bout de 3 heures et 40 minutes sa valeur maximale atteint jusqu'à  $-6,5 \pm 0.4$  volts. Puis à plus fort courant le potentiel reste stable autour de -2 volts pour les 4 temps d'oxydation étudiés.

La zone de génération zoomée est montrée sur la figure IV.35. Dans cette zone, le potentiel en circuit ouvert reste constant autour de 1 volt, indépendamment du temps d'oxydation. Ce résultat est en accord avec l'expérience de mesure de l'OCP en continu au cours de l'oxydation présentée sur la Figure IV.25. La résistance équivalente du système ( $OCP/I_{CC}$ ) augmente avec le temps d'oxydation, ce qui est cohérent avec la croissance progressive de la couche d'oxyde.

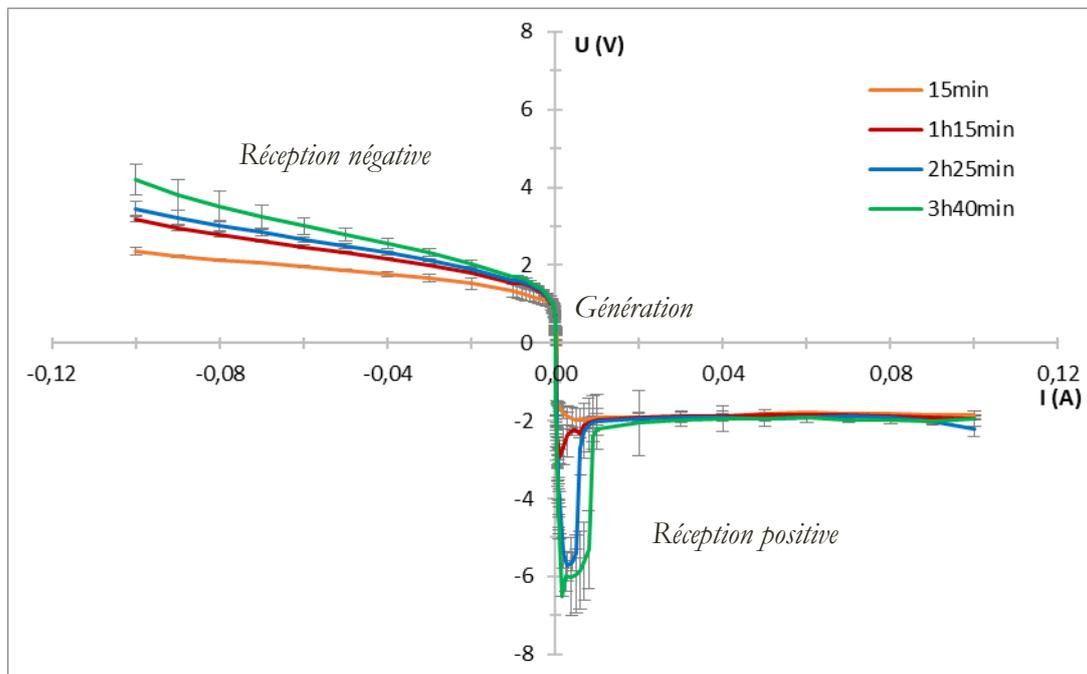


Figure IV.34. Courbes de polarisation obtenues à quatre temps d'oxydation différents de zirconium à 850° C sous He-20%O<sub>2</sub>.

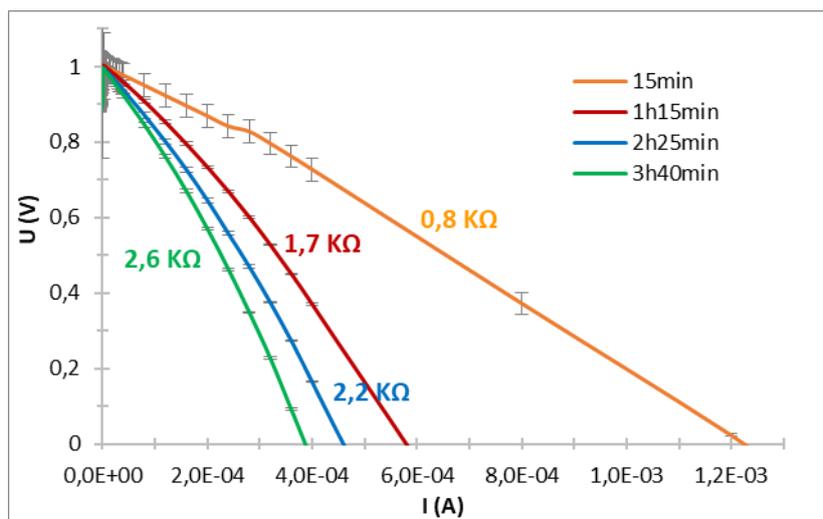


Figure IV.35. Zoom de la zone de génération de la courbe de polarisation obtenue à quatre temps d'oxydation différents de Zr à 850° C sous He-20%O<sub>2</sub>.

En ce qui concerne le courant de court-circuit, il diminue au cours du temps, en raison de la diminution de la vitesse d'oxydation provoquée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche de zircone, ou, ce qui est équivalent, à cause de l'augmentation de la résistance interne liée à l'épaisseur d'oxyde. La figure IV.36 met en évidence que les valeurs du courant de court-circuit obtenues dans la courbe de polarisation sont raisonnablement proches de celles qui ont été portées précédemment dans l'essai en mode continu (Figure IV.24 (a)). Il faut considérer que le courant externe dépend de la vitesse d'oxydation, mais aussi de la résistance de contact existante dans la jonction  $ZrO_2/Au/Pt$  qui peut varier avec la croissance de la

couche d'oxyde. Cette résistance peut varier entre chaque essai, ce qui explique l'écart entre les valeurs dans la figure IV.36.

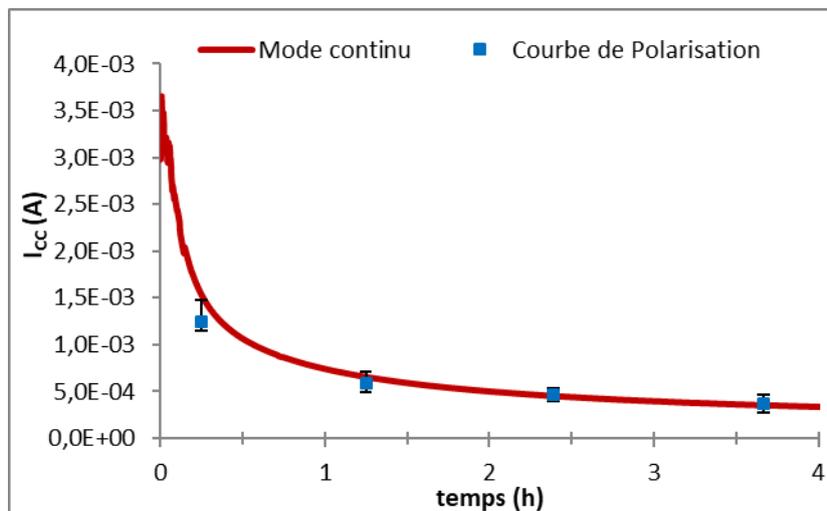


Figure IV.36. Comparaison des valeurs de courant de court-circuit mesurées en mode continu et en mode discret dans la courbe de polarisation.

#### IV.5.4.4. Courbe de polarisation sous He

Nous avons également étudié l'évolution de la courbe potentiel-courant sous hélium. Le but a été d'analyser les propriétés électriques du système lorsque la réaction d'oxydation est limitée (oxygène résiduel). Pour ce faire, nous avons oxydé un échantillon pendant 6 heures sous He-20%O<sub>2</sub> à 850°C. Après le refroidissement jusqu'à la température ambiante, nous avons monté en température une deuxième fois jusqu'à 850°C sous He comme montré sur la figure IV.37.

La figure IV.38 présente la prise de masse et la vitesse d'oxydation subie par l'échantillon (sous He-20%O<sub>2</sub>) pendant le premier palier isotherme (courbes bleu foncé et bleu clair respectivement). Au bout de 6 heures, une couche d'oxyde de 18 μm d'épaisseur est formée sur le substrat métallique. La courbe rouge met en évidence que, sous He, l'échantillon présente une prise de masse linéaire, avec une vitesse constante de 2.10<sup>-5</sup> mg/cm<sup>2</sup>/s.

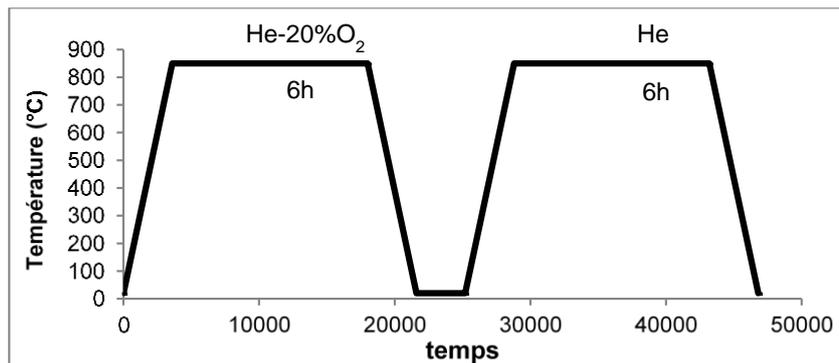


Figure IV.37. Traitement thermique subi par l'échantillon dans le cadre de l'étude de la courbe de polarisation sous He.

La pression d'oxygène d'équilibre entre le zirconium et la zircone est très faible ( $5,08 \cdot 10^{-42}$  atm à  $850^\circ\text{C}$ ) [35], ce qui fait que quelques ppm d'oxygène en tant qu'impureté dans l'hélium suffisent pour réagir avec le métal et l'oxyder. Cependant, l'allure linéaire de la courbe met en lumière que dans ce cas l'oxydation n'est plus contrôlée par la diffusion dans l'oxyde, mais plutôt par l'apport de gaz vers la surface de la zircone.

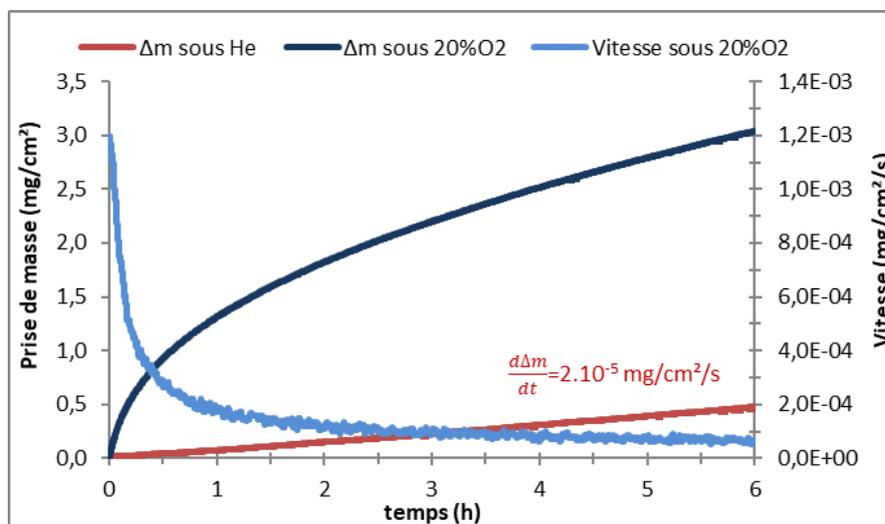


Figure IV.38. Traitement thermique subi par l'échantillon dans le cadre de l'étude de la courbe de polarisation sous He.

Ces résultats montrent que l'oxydation se poursuit très faiblement sous He, en raison de l'oxygène résiduel présent dans la thermobalance. Sous ces conditions nous avons obtenu la courbe de polarisation à différents moments du palier isotherme.

La figure IV.39 montre la courbe de polarisation obtenue après 15 min du début du palier isotherme sous He. Elle présente une allure linéaire, qui ressemble au comportement d'une résistance ohmique classique.

A la différence du résultat obtenu sous He-20%O<sub>2</sub>, il n'y a pas d'hystérésis sur la courbe (pas de dépendance du sens de balayage du courant).

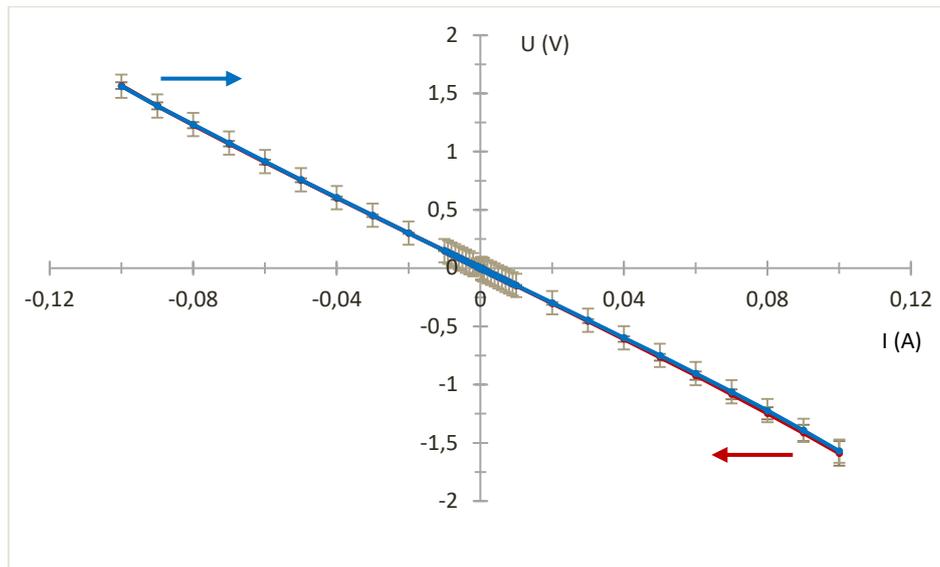


Figure IV.39. Courbe de polarisation obtenue à 15 min du début du palier isotherme sous He d'un échantillon pré-oxydé de Zr avec dépôt d'or. Les flèches indiquent le sens de variation du courant.

La "zone de génération" de la courbe (Figure IV.40) montre également un comportement linéaire, dont la résistance du système est très faible ( $15\Omega$ ) en comparaison avec celle mesurée pendant l'oxydation sous oxygène ( $2,5\text{ k}\Omega$  après 4,5h d'oxydation). Cette résistance de quelques dizaines d'ohms est typique d'un semiconducteur.

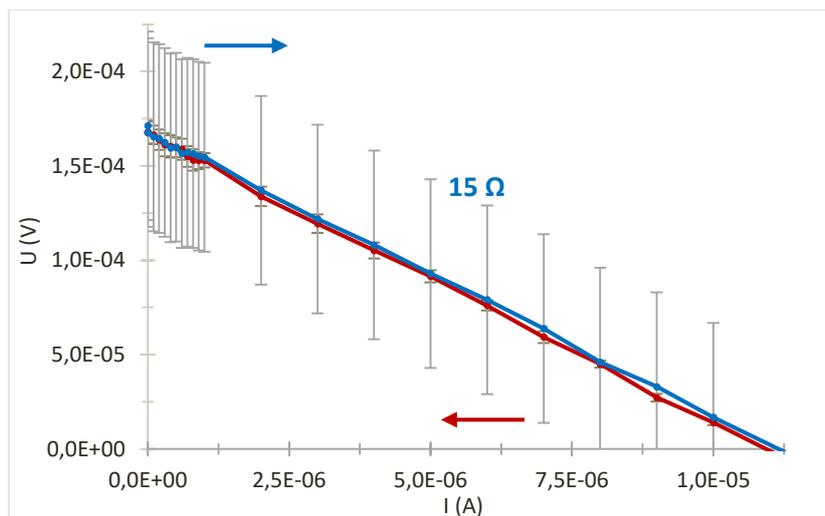


Figure IV.40. Zoom de la zone de génération de la courbe de polarisation obtenue à 15 min du début du palier isotherme sous He d'un échantillon pré-oxydé de Zr avec dépôt d'or. Les flèches indiquent le sens de variation du courant.

La figure IV.41 montre l'évolution de la courbe de polarisation durant le palier isotherme sous He. La courbe garde son allure linéaire indépendamment du temps de la mesure. Cependant, la résistance électrique totale augmente avec le temps d'oxydation.

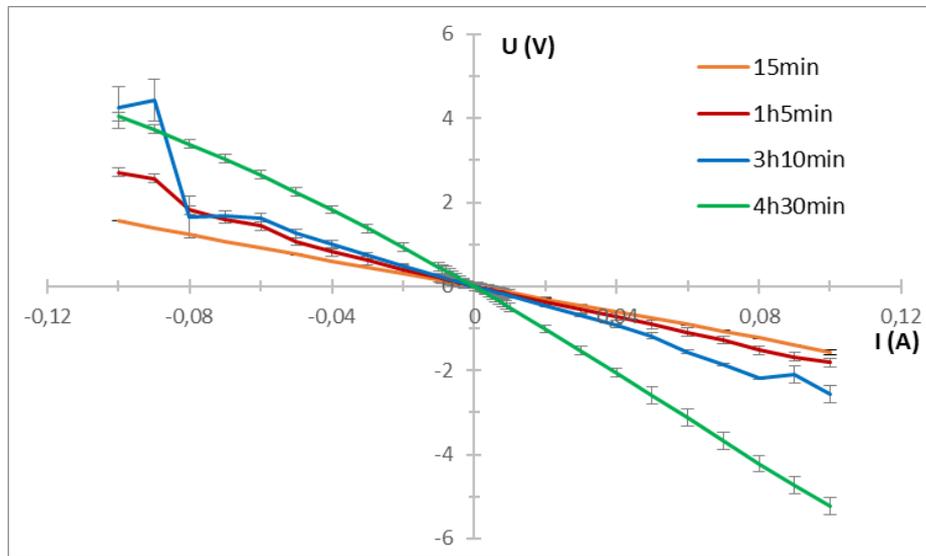


Figure IV.41. Courbe de polarisation à quatre temps d'oxydation différents sous He d'un échantillon pré-oxydé de Zr avec dépôt d'or à 850° C.

La zone de génération zoomée est présentée sur la figure IV.42. Dans cette zone, le potentiel en circuit ouvert augmente avec le temps d'oxydation, entre  $1,7 \cdot 10^{-4}$  volts à 15 min et  $7 \cdot 10^{-4}$  volts au bout de 4,5 heures. Ces valeurs sont très faibles en comparaison avec l'OCP de 1 volt trouvé sous He-20%O<sub>2</sub>. Sous He, la réaction de réduction de l'oxygène produite à la cathode est celle qui pilote la cinétique d'oxydation. La faible concentration d'oxygène à la surface de l'oxyde provoque une diminution du gradient de concentration de lacunes anioniques dans la zircone, car celles-ci ne sont plus consommées à l'interface externe, ce qui explique la chute de la différence de potentiel entre la cathode et l'anode (Figure IV.43).

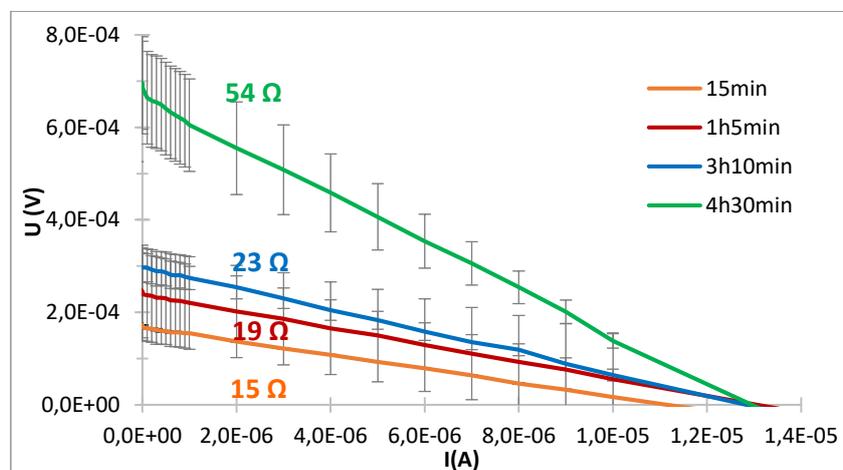


Figure IV.42. Zone de génération de la courbe de polarisation obtenue à quatre temps d'oxydation différents de zirconium à 850° C sous He.

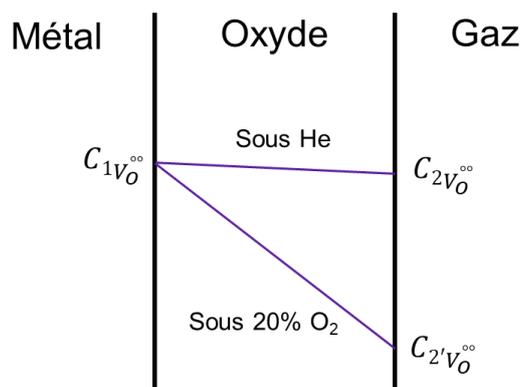


Figure IV.43. Schéma du gradient de concentration de lacunes d'oxygène ( $V_{O^{\circ\circ}}$ ) dans la couche d'oxyde sous He (avec l'oxygène résiduel) et sous 20%  $O_2$ .

La résistance du système reste aussi très faible (quelques ohms) par rapport aux valeurs obtenues sous oxygène (kOhms). Cette faible résistance interne est très probablement liée à la concentration de lacunes en oxygène uniforme dans la couche d'oxyde dans ces conditions sous He. En ce qui concerne le courant de court-circuit, il reste quasiment invariant entre  $1,10 \cdot 10^{-5}$  et  $1,35 \cdot 10^{-5}$  A. Ce résultat est cohérent avec la faible vitesse d'oxydation qui est constante au cours du temps d'oxydation.

## IV. 6. Discussion de résultats et modèle électrique :

L'application de la loi de Nernst-Einstein (Eq. IV.1) sur le transport anionique, dans le cadre de l'oxydation parabolique du Zircaloy-4 et du zirconium, a permis de déterminer qu'une tension électrique de 10 volts est théoriquement suffisante pour augmenter ou diminuer la vitesse de réaction (Figure IV.7), car le terme de migration électrique devient prépondérant devant le terme de diffusion chimique. Néanmoins, l'application d'une telle tension ( $\geq 10$  volts) sur l'oxyde n'a pas été possible pour les raisons expliquées précédemment, ce qui explique qu'aucun effet sur la vitesse d'oxydation n'a pu être mis en évidence expérimentalement.

**Dans le cas de la configuration A**, où deux grilles en platine fonctionnent en tant qu'électrodes, il a été mis en évidence la présence d'une résistance de contact de deux côtés de l'échantillon, entre la couche d'oxyde en formation et les électrodes. Une approximation très simpliste du circuit électrique, mais qui illustre bien ce propos, est présentée sur la figure IV.44, où les deux résistances de contact  $R_{\text{Cont}}$  sont en série avec la résistance des deux couches d'oxydes ( $R_i$ ). Le courant ( $i$ ) qui circule à travers le circuit sous l'application de 200 volts est de  $20 \pm 5 \mu\text{A}$  (Figure IV.45). La résistance équivalente du circuit électrique ( $2R_{\text{Cont}} + 2R_i$ ) est ainsi de l'ordre de 10 MOhms. Dans le paragraphe IV.5.4.3 la résistance de la couche d'oxyde a été déterminée ; elle augmente en dépendant du temps d'oxydation jusqu'à une valeur de quelques KOhms (Figure IV.35). Avec tous ces éléments, nous pouvons estimer que la résistance de

contact est au moins mille fois plus importante que la résistance interne de la couche d'oxyde, donc la tension électrique effective appliquée sur les couches d'oxyde est inférieure au 0,1% de la tension imposée par le générateur.

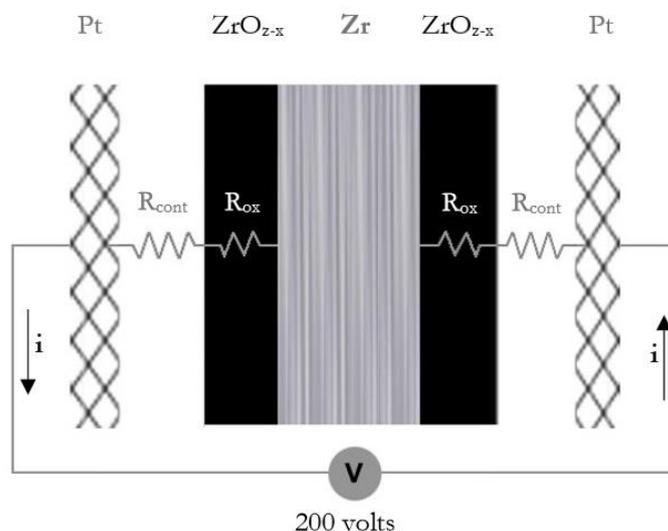


Figure IV.44. Diagramme simplifié du circuit électrique sous la configuration A ( $R_i \approx 99 \text{ k}\Omega$ ,  $R_{\text{Totale}} \approx 10 \text{ M}\Omega$ ).

En conclusion, sous ces conditions l'application d'une tension externe de 200 volts se traduit par une tension effective sur les couches d'oxyde inférieure à 0,2 volts, ce qui n'est pas du tout suffisant (10 volts requis) pour influencer le transport anionique dans la zircone et par conséquent la cinétique d'oxydation.

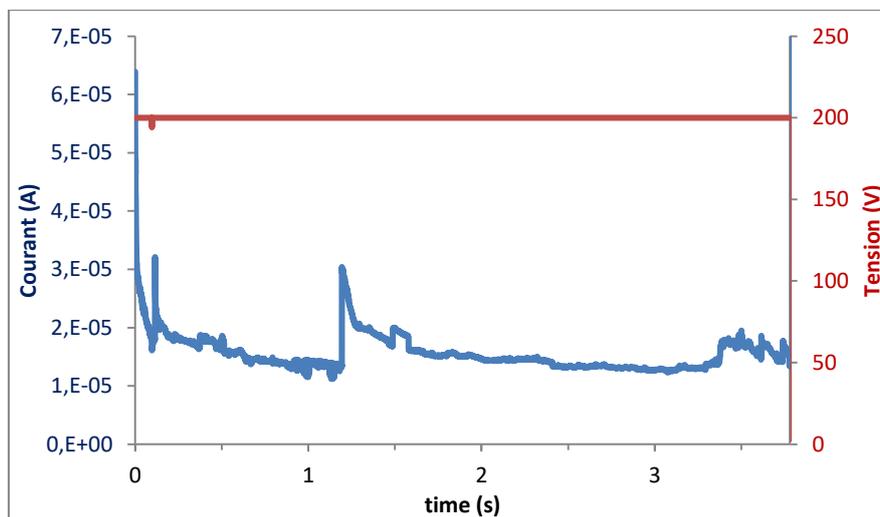


Figure IV.45. Courant électrique mesuré dans le cadre de l'oxydation du Zy4 à 850°C sous la configuration A.

**Dans la configuration B**, où le substrat métallique fonctionne en tant qu'électrode, la situation est similaire. Dans ce cas, nous avons "éliminé" l'une des deux résistances de contact (Figure IV.21), mais la tension effective sur l'oxyde est toujours inférieure à 0,2 volts. Il est donc toujours impossible d'influencer la vitesse d'oxydation.

L'application d'un dépôt d'or sur la surface du substrat métallique (Figure IV.22) avant l'oxydation n'a pas éliminé complètement la résistance de contact, mais elle a réussi à la diminuer au moins par un facteur mille. Dans ce cas, les électrons produits par la réaction d'oxydation ( $I_{Ox}$ ) peuvent arriver à la cathode par deux chemins différents, le circuit externe ( $I_{Ox}^{Ext}$ ) ou interne ( $I_{Ox}^{Int}$ ) pour réagir avec l'oxygène gazeux dans la réaction de réduction. La mesure par le circuit externe d'un courant électronique d'environ deux tiers de celui issu de l'oxydation (Paragraphe IV.5.1) montre que la résistance interne de l'oxyde est du même ordre de grandeur que la nouvelle résistance de contact. Cependant, ce rapport entre les deux courants est égal à environ 1.5, indépendamment du temps, ce qui suggère que la résistance de contact évolue de la même manière que la résistance de la couche d'oxyde, qui augmente elle-même avec son épaisseur. Nous n'avons pas d'explication à ce phénomène.

Les expériences d'oxydation des échantillons de zirconium préparées avec l'or montrent que les propriétés électriques de la zircone au cours de l'oxydation ne permettent que l'application d'une tension comprise entre 0 et 4 volts et qui ne peut donc pas modifier la cinétique de corrosion (Figures IV.28). Il faut considérer que cette tension est appliquée en série sur l'oxyde et la jonction  $ZrO_{2-x}/Au/Pt$  (dont les résistances sont du même ordre de grandeur  $R_i \approx R_{Cont}$ ), donc que la tension effective sur l'oxyde est approximativement égale à la moitié de la tension appliquée.

Ce résultat est cohérent avec les courbes de polarisation obtenues au cours de l'oxydation, où les tensions mesurées entre -0,1 et 0,1 A sont inférieures à 4 volts (Figure IV.34). Dans la zone de réception négative la tension maximale (valeur de l'ordre de 4 volts) est acquise à -0,1 A. En revanche, le potentiel reste stable vers -2 volts dans la zone de réception positive, sauf pour un pic de potentiel qui apparaît à faibles courants (<5 mA) et qui atteint une valeur maximale de 6,5 volts après 3 heures et 40 minutes d'oxydation.

La mise en évidence de la résistance de contact ( $R_{Cont}$ ) nous a permis de proposer le modèle électrique du système en cours d'oxydation, schématisé sur la figure IV.46 en mode "générateur". Dans ce modèle, l'élément principal est la "pile électrochimique" constituée par l'ensemble  $Zr(O)/ZrO_{2-x}/Au-Pt$ , qui donne lieu à l'oxydation du métal. Le fonctionnement de cette pile est piloté par le courant ionique dans l'électrolyte, c'est-à-dire, par la diffusion des ions oxygène à travers l'épaisseur de la couche d'oxyde. En effet, le moteur de ce courant est notamment chimique et dépend principalement du gradient de concentration d'oxygène entre les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz, c'est pourquoi nous l'avons modélisé par une source de courant constant, pour un point d'avancement de la réaction donné. Théoriquement, cette source de courant pourrait dépendre également des conditions électriques si la tension appliquée aux bornes de la pile dépassait 10 volts en valeur absolue, ce qui n'a jamais eu lieu expérimentalement dans le cadre de cette étude, puisque nous n'avons jamais pu mettre en évidence une

modification de la cinétique à partir des conditions électriques. La résistance interne de la couche d'oxyde est représentée dans le schéma en tant que  $R_i$ .

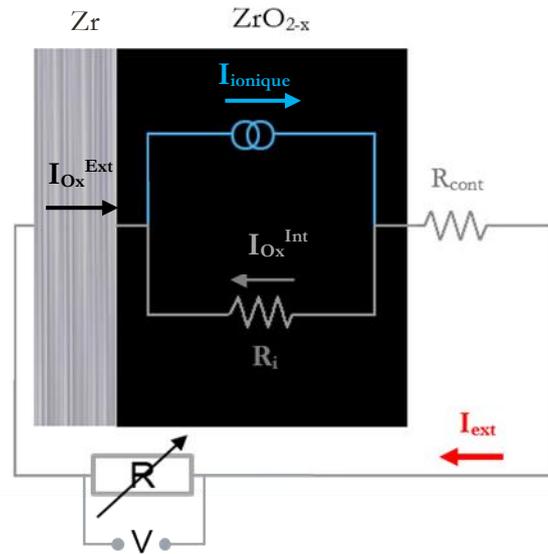


Figure IV.46. Modèle électrique du système en cours d'oxydation en mode générateur.

En condition de circuit ouvert, le courant passant par le circuit externe est égal à zéro ( $I_{ext}=0$ ) et les anions  $O^{2-}$  et les électrons issus de la réaction d'oxydation traversent la couche de zircone en direction contraire, gardant ainsi l'électroneutralité dans le volume de l'oxyde. Dans ce cas, le potentiel de circuit ouvert (OCP) sera proportionnel à la résistance électronique de l'oxyde selon la loi d'Ohm (Eq. IV.8).

$$OCP = R_i \cdot I_{Ox} \quad (\text{Eq. IV.8})$$

En condition de court-circuit ( $V_{ext} = 0$ ), une partie du courant d'oxydation ( $I_{Ox}^{Ext}$ ) passe par le circuit externe ( $I_{CC}$  = courant de court-circuit), tandis que l'autre partie ( $I_{Ox}^{Int}$ ) traverse la couche d'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/gaz. La valeur de  $I_{CC}$  dépend de la valeur de la résistance de contact et de la résistance interne de l'oxyde selon l'équation Eq. IV.9.

$$I_{Ox}^{Ext} = I_{CC} = I_{Ox} \frac{R_i}{R_i + R_{cont}} \quad (\text{Eq. IV.9})$$

#### IV. 6.1 Modèle électrique sous $O_2$

La zone de génération de la courbe de polarisation (Figure IV.35) montre que la tension à 0A reste constante au cours du temps d'oxydation (OCP=1,01±0,02 volt). Ce résultat a été confirmé précédemment dans l'expérience de la mesure en continu de l'OCP en fonction du temps (Figure IV.25).

Le courant d'oxydation ( $I_{Ox}$ ) a été calculé à partir de la vitesse d'oxydation, selon l'équation Eq. IV.5, comme le montre la figure IV.24 (a). Il varie entre  $7,7\pm 0,3$  mA au début du palier isotherme jusqu'à  $0,60\pm 0,01$  mA au bout de 4 heures d'oxydation (les valeurs sont présentées sur le tableau IV.2). De la même manière, la figure IV.24 met en évidence que le courant en court-circuit ( $I_{CC}$ ) est plus faible que le courant ionique (entre 1,5 et 2 fois), en variant entre  $3,7\pm 0,3$  et  $0,34\pm 0,04$  mA au bout de 4 heures d'oxydation. Ces valeurs sont cohérentes avec les courants à zéro volts rapportés dans la courbe de polarisation (Figure IV.35).

Tableau IV.2. Valeurs des courants de court-circuit (mesurés) et d'oxydation (calculés) et des résistances de contact ( $R_{Cont}$ ), interne de l'oxyde ( $R_i$ ) et totale ( $R_{eq}$ ) en fonction du temps sous  $O_2$ .

Temps d'oxydation	$I_{Ox}$ (mA)	$I_{CC}$ (mA)	$R_i$ (k $\Omega$ )	$R_{Cont}$ (k $\Omega$ )	$R_{eq}$ (k $\Omega$ )
0	$7,7\pm 0,3$	$3,7\pm 0,3$	$0,13\pm 0,01$	$0,14\pm 0,04$	$0,27\pm 0,05$
15 min	$2,9\pm 0,2$	$1,5\pm 0,2$	$0,39\pm 0,03$	$0,3\pm 0,2$	$0,7\pm 0,2$
1 h 15 min	$1,1\pm 0,1$	$0,7\pm 0,1$	$0,9\pm 0,1$	$0,7\pm 0,4$	$1,6\pm 0,5$
2 h 25 min	$0,86\pm 0,02$	$0,5\pm 0,1$	$1,16\pm 0,05$	$1,1\pm 0,4$	$2,2\pm 0,5$
3 h 40 min	$0,71\pm 0,01$	$0,35\pm 0,05$	$1,42\pm 0,05$	$1,4\pm 0,4$	$2,8\pm 0,5$
4 h	$0,60\pm 0,01$	$0,34\pm 0,04$	$1,7\pm 0,1$	$1,3\pm 0,4$	$2,9\pm 0,5$

La résistance interne de la couche d'oxyde ( $R_i$ ) a été calculée en appliquant l'équation IV.8. Elle varie entre  $0,13\pm 0,01$  et  $1,7\pm 0,1$  kOhms pendant 4 heures d'oxydation. La résistance de contact ( $R_{Cont}$ ) a été calculée à partir de l'équation IV.9. Les valeurs présentées dans le tableau IV.2 montrent qu'elle ne reste pas constante au cours du temps d'oxydation, mais qu'elle évolue de la même façon que la résistance électronique de l'oxyde ( $R_i \approx R_{Cont}$ ). Cette évolution de résistance peut être expliquée par la diffusion de l'or et sa réorganisation à la surface de l'oxyde, provoquée par la température (Figure IV.23). Cependant, cette équivalence entre les deux résistances est encore sujette à questionnement.

La résistance équivalente (ou totale) du système ( $R_{eq}$ ) est égale à la somme de la résistance interne de l'oxyde et de la résistance de contact (selon le théorème de Norton-Thévenin). Les valeurs, présentées sur le tableau IV.2, sont cohérentes avec les résistances obtenues à partir des pentes des caractéristiques  $U(I)$  de la courbe de polarisation (figure IV.35).

## IV. 6.2 Modèle électrique sous He

Sous He (avec quelque ppm d'oxygène) la cinétique d'oxydation suit un régime linéaire (Figure IV.41). Dans ce cas, le courant d'oxydation reste constant au cours du temps ( $I_{Ox} = 0,15\pm 0,05$  mA). La zone de génération de la courbe de polarisation (Figure IV.42) montre que le courant de court-circuit reste

également constant ( $I_{CC}=0,0125\pm0,005$  mA) et que le potentiel de circuit ouvert (OCP) varie entre  $0,17\pm0,05$  et  $0,7\pm0,1$  mV (Tableau IV.3). Ces valeurs sont logiquement très faibles en comparaison des résultats obtenus sous oxygène ( $I_{CC} \sim$ mA, OCP  $\sim$  volt).

Tableau IV.3. Valeurs des courants de court-circuit (mesurés) et d'oxydation (calculés) et des résistances de contact ( $R_{Cont}$ ), interne de l'oxyde ( $R_i$ ) et totale ( $R_{eq}$ ) en fonction du temps sous He.

Temps d'oxydation	$I_{Ox}$ (mA)	OCP (mV)	$R_i$ ( $\Omega$ )	$R_{Cont.}$ ( $\Omega$ )	$R_{eq.}$ ( $\Omega$ )
15 min	$0,15\pm0,05$	$0,17\pm0,05$	$1,2\pm0,2$	$14\pm2$	$15\pm2$
1 h 5 min	$0,15\pm0,05$	$0,2\pm0,1$	$1,6\pm0,4$	$17\pm4$	$19\pm4$
3 h 10 min	$0,15\pm0,05$	$0,30\pm0,05$	$2,0\pm0,2$	$21\pm2$	$23\pm2$
4 h 30 min	$0,15\pm0,05$	$0,7\pm0,1$	$4,7\pm0,4$	$49\pm4$	$54\pm4$

La résistance interne de la couche d'oxyde ( $R_i$ ) varie entre  $1,2\pm0,2$  à  $4,7\pm0,4$  ohms pendant 4,5 heures sous hélium en condition isotherme. Les valeurs de résistance de contact ( $R_{Cont}$ ) présentées dans le tableau IV.3 montrent qu'elle est quasi 10 fois plus importante que la résistance de l'oxyde ( $R_{Cont} \approx 10R_i$ ). Les valeurs de résistance équivalente totale ( $R_{eq}$ ) sont cohérentes avec la résistance obtenue à partir de la zone de génération de la courbe de polarisation, selon la relation OCP/ $I_{CC}$ . En comparaison avec les résultats sous oxygène, la résistance équivalente du système est très faible (Ohms vs kOhms), ce qui suggère que la résistance de contact et la résistance de l'oxyde dépendent de la cinétique d'oxydation de l'échantillon. Toutefois les valeurs de l'OCP et du courant de court-circuit sont très faibles (et avec une forte incertitude) et le comportement électrique ici est très proche d'un comportement purement ohmique.

#### IV. 6.3 Aspect non ohmique de la courbe de polarisation sous $O_2$

La courbe de polarisation (à courant croissant Figure IV.34) du système, lorsque l'oxydation est contrôlée par diffusion, présente un comportement non ohmique. Cela est cohérent avec les résultats trouvés par Howlader, M. et al. [74] dans le cadre de l'étude de la conductivité électrique de l'oxyde issu de l'oxydation du Zircaloy-2 et du Zircaloy-4 à 400°C. Ils ont attribué ce comportement à un effet Schottky dû au contact entre l'oxyde et une électrode ayant un travail de sortie différent.

La figure IV.47 montre que la courbe de polarisation montante a un comportement typique d'une diode. Les valeurs de courant négatives correspondent au courant direct de la diode (sens passant) et celles de courant positif, allant jusqu'à la tension de claquage, constituent le sens bloquant du redresseur. À partir de la tension de claquage, la diode devient conductrice dans le sens bloquant.

A cet égard, ce comportement peut être justifié par la présence d'une jonction métal-semiconducteur ; ce serait donc une diode de type « Schottky », présentant un travail de sortie du métal ( $\Phi_M$ ) plus important que celui du semiconducteur ( $\Phi_{SC}$ ). Le mécanisme de fonctionnement de ce type de jonction est décrit dans le paragraphe I.3.3.4.1. En effet, la couche de zircone sous-stœchiométrique conduit les électrons par un mécanisme de semiconduction de type n. Deux jonctions avec un métal sont ainsi présentes : l'une à l'interface interne en contact avec le substrat ( $Zr(O)/ZrO_{2-x}$ ) et l'autre à l'interface externe en contact avec le dépôt d'or et la grille en Pt ( $ZrO_{2-x}/Au-Pt$ ).

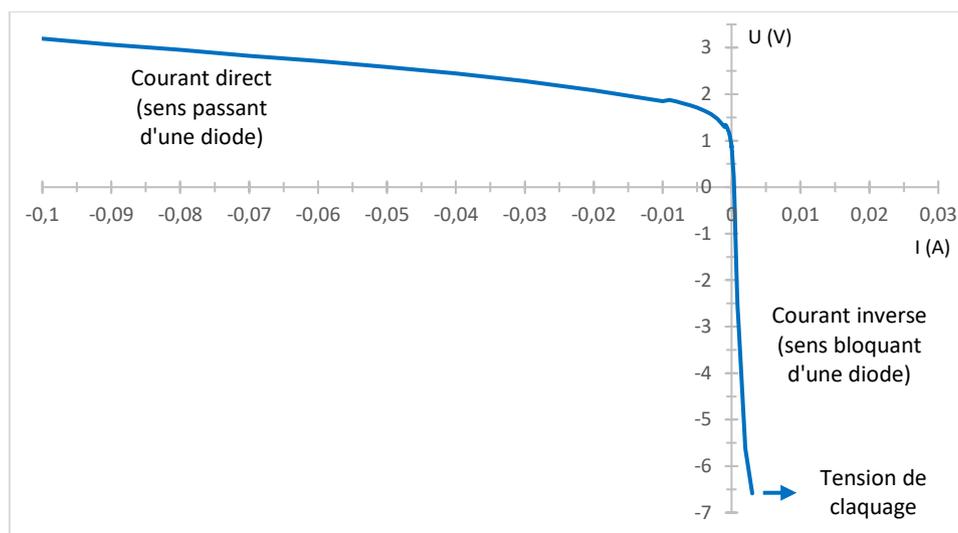


Figure IV.47. Extrait de la courbe de polarisation à courant croissant avec analogie à une diode de type Schottky.

Le travail de sortie de l'or et du Pt sont similaires (entre 5,10 et 5,47 eV) et légèrement supérieurs à celui du Zr (4,05 eV). Il est ainsi probable que la diode constituée par notre système en cours d'oxydation soit située sur l'interface externe. Le travail de sortie de l'oxyde est méconnu car il dépend de plusieurs variables telles que la quantité et le type d'impuretés, le taux de défauts ponctuels, etc. Néanmoins, pour déterminer laquelle des deux jonctions a le comportement de redresseur il faut juste évaluer le sens du flux d'électrons. A cet égard, la courbe de polarisation d'une diode (figure IV.47) met en évidence que le blocage de courant se produit vers les valeurs positives, c'est-à-dire, quand le courant appliqué va dans le sens opposé du courant d'oxydation (illustré sur la figure IV.32 (b) zone de réception positive). Théoriquement, dans une diode Schottky, le flux d'électrons allant du métal au semiconducteur correspond au sens bloquant du redresseur (figure I.18(b)). Pour que le flux d'électrons passe du métal au semiconducteur dans le sens bloquant, la diode doit forcément correspondre à la jonction  $ZrO_{2-x}/Au-Pt$ .

La figure IV.48 illustre le schéma électrique qui modélise le comportement d'une diode réelle de la courbe de polarisation (Figure IV.47). Il est composé d'une diode Schottky idéale avec une résistance  $R_1$  en série et une résistance  $R_2$  en parallèle. Lorsque le courant électrique va dans le sens passant de la diode

(quadrant supérieur gauche de la figure IV.47) il passe par la résistance  $R_1$ , comme le montre la figure IV.48(a). En revanche, si le courant va dans le sens bloquant de la diode (quadrant inférieur droit de la figure IV.47), il passe par une résistance élevée ( $R_2$ ) (figure IV.48(b)), jusqu'à dépasser la tension de claquage, où la diode devient conductrice et le courant passe encore une fois par la résistance  $R_1$ . Par analogie, si l'on compare avec notre système, dans le sens passant (Zona de réception négative, Figure IV.34), la résistance " $R_1$ " est de l'ordre de quelques Ohms, et diminue avec le temps d'oxydation. Dans le sens opposé (sens bloquant = zone de réception positive, Figure IV.34), la résistance  $R_2$  prend une valeur élevée (plus de 2,4 k $\Omega$ ) jusqu'à la tension de claquage où la diode (notre système) devient passante.

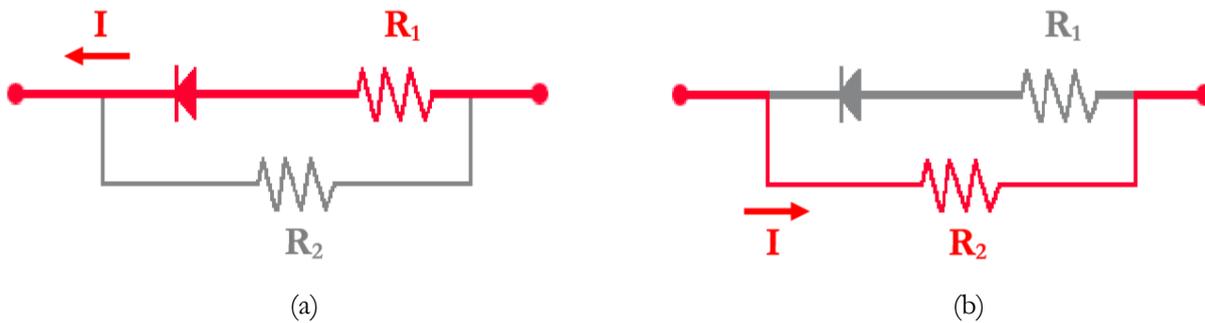


Figure IV.48. Schéma électrique modélisant le comportement d'une diode réelle. (a) Courant en sens passant et (b) courant en sens bloquant de la diode.

Avec tous ces éléments, il est possible de proposer le modèle électrique décrit dans la figure IV.50. Ce modèle présente les mêmes éléments du modèle précédent (Figure IV.46) avec l'inclusion d'une diode représentant l'interface externe ( $ZrO_{2-x}/Au-Pt$ ). Cette diode est placée en série avec la résistance de contact  $r_{cont}$  de faible impédance (quelques ohms) et en parallèle avec une résistance de contact  $R_{cont}$  de grande impédance (quelques kOhms). Ce modèle électrique équivalent nous permet d'expliquer le comportement de notre système en cours d'oxydation, en particulier la courbe de polarisation complète obtenue rapportée ici à nouveau (Figure IV.49)

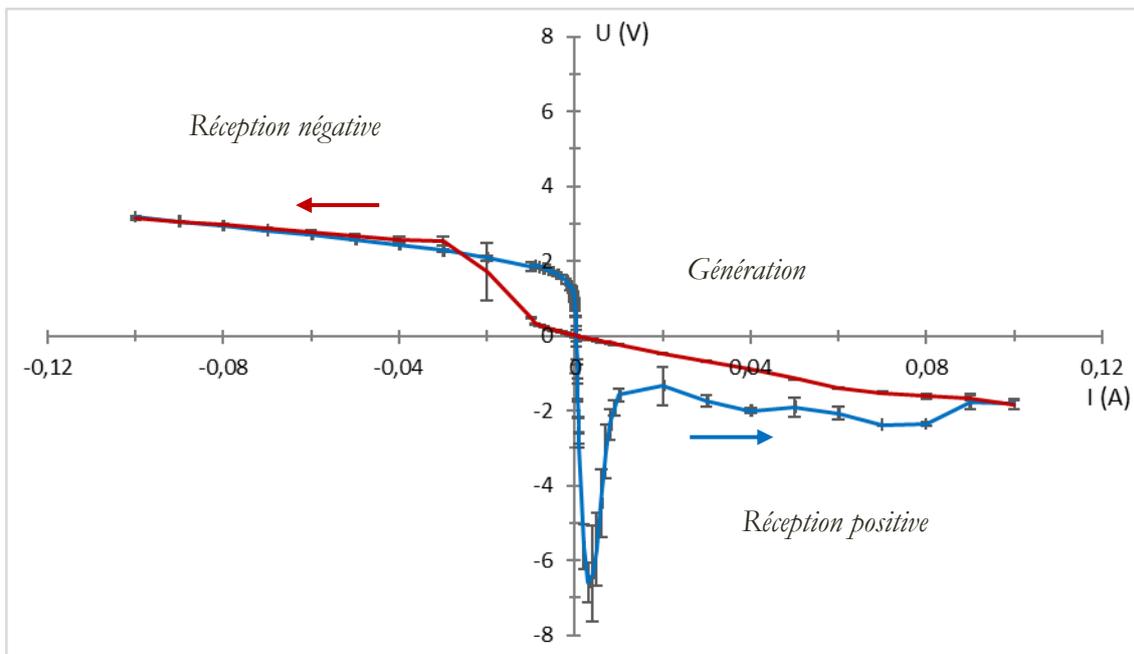


Figure IV.49. Courbe de polarisation obtenue durant l'oxydation de Zr avec dépôt d'or à 4,5 heures du début du palier isotherme sous He-20%O<sub>2</sub> à 850° C. Les flèches indiquent le sens de variation du courant (0,9 mA/s).

Comme énoncé juste avant, en polarisation montante ( $i$  croissant) :

- Dans la zone de réception négative, on est en mode "diode passante", avec une faible résistance interne et une faible résistance de contact ( $r_{\text{cont}}$ ). Le courant externe imposé et le courant d'oxydation sont de même sens.
- Dans la zone de réception positive, on est en mode non ohmique ("diode bloquante"), avec des fortes résistances interne et de contact ( $R_{\text{cont}}$ ). Le courant d'oxydation et le courant imposé sont de sens opposé.
- Lorsque on arrive au minima de tension ( $\approx -7$  volts), on atteint la tension de claquage de la diode, qui redevient passante avec une faible résistance ( $r_{\text{cont}}$ )

En polarisation descendante ( $i$  décroissant), après avoir passé le claquage, le système conserve un comportement quasi-ohmique avec faible résistance jusqu'au courant négatif et démarrage d'un nouveau cycle de polarisation.

Sous hélium, en raison du très faible courant d'oxydation, on reste sous un mode de type ohmique sans hystérésis.

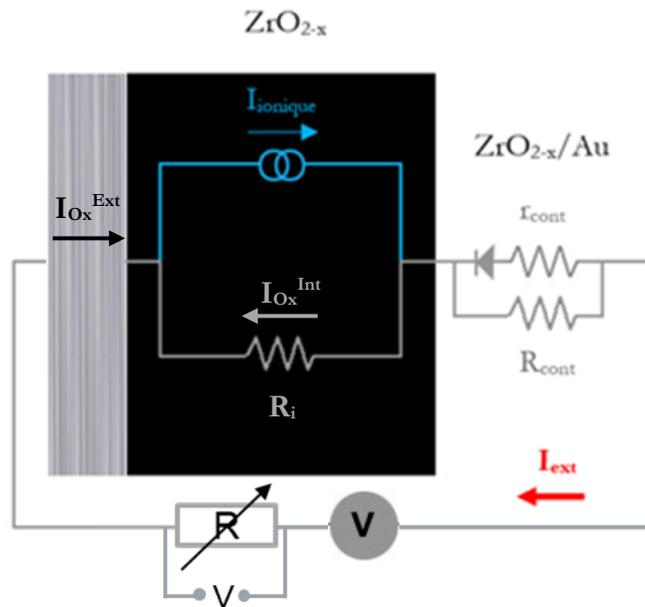


Figure IV.50. Modèle électrique du système en cours d'oxydation prenant en compte l'allure de la courbe de polarisation.

Nous pouvons aussi utiliser ce modèle électrique afin de vérifier s'il est possible de modifier la cinétique de la réaction en appliquant un potentiel élevé à l'échantillon. Nous avons vu que cela deviendrait théoriquement possible dès lors que l'oxyde serait soumis à une tension limite supérieure à 10 volts. On devrait donc avoir un potentiel supérieur à 10 volts aux bornes de  $R_i$ , sachant que le potentiel appliqué aux bornes de l'échantillon va préalablement chuter à cause de la résistance de contact  $R_{Cont}$  :

- Mode non ohmique (sous  $O_2$ ) : avoir 10 volts aux bornes de  $R_i$ , dont la résistance est de l'ordre du kOhm est très délicat car dans ce cas, le courant dépassera le seuil de claquage de la diode proche de  $5 \cdot 10^{-3}$  A (Figure IV.47) avec retour à un mode ohmique et une chute de la tension appliquée.
- Mode ohmique : on a vu que la résistance de contact est dans ce cas plus de 10 fois plus grande que celle de l'oxyde, il faudra donc pouvoir appliquer plus de 100 volts à l'échantillon, ce qui induira un courant de plusieurs ampères. D'une part, notre dispositif expérimental ne le permet pas, d'autre part, même s'il le permettait, les puissances dissipées par effet Joule (supérieures à 100W) seraient telles que l'on modifierait la cinétique par échauffement local, comme cela a été montré pour le MASC.

En conclusion, modifier la cinétique de notre réaction en appliquant un potentiel à l'échantillon reste impossible, à cause de la conduction mixte, ionique et électronique d'une part, et à cause des résistances de contact inévitables.

# Conclusions générales et perspectives

---

---

Ce travail de thèse a consisté à évaluer le processus d'oxydation à haute température, avec l'application d'une tension électrique externe, dans le cas particulier où la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique contrôlée par la diffusion des ions à travers la couche d'oxyde. Pour ce faire, deux types de matériaux ont été étudiés. Le premier matériau est un composite de base de niobium avec des précipités de siliciures, connu comme MASC pour son sigle en anglais. Le zirconium et ses alliages, principalement le Zircaloy-4, constituent le deuxième type de matériau étudié. Dans les deux cas, la vitesse d'oxydation est pilotée par le transport des ions oxygène depuis la surface de l'oxyde jusqu'à l'interface substrat/oxyde, ce qui se traduit par une croissance interne des produits d'oxydation. Cette caractéristique a été choisie délibérément pour éviter l'interaction mécanique entre la couche d'oxyde et les électrodes.

La recherche bibliographique a mis en évidence qu'il n'y a pas un accord dans la communauté scientifique sur l'influence de la tension électrique sur la cinétique d'oxydation. Certains auteurs tels que Jorgensen [3], [4], Ritchie [8], Roy [9], Hinze [14] et Kawamura [18] ont trouvé que l'oxydation est accélérée lorsque la tension électrique appliquée est positive (interface métal/oxyde polarisée positivement par rapport à l'interface oxyde/gaz), tandis que l'application d'une tension négative retarde l'oxydation. Cependant, Ritchie [8] et Roy [9] ont trouvé l'effet contraire sur des expériences à plus basse température et sous application interrompue du courant respectivement. De leur côté, Uhlig et Brenner [1] et Lowless et Lombard [20] n'ont trouvé aucun effet de la tension sur l'oxydation de deux matériaux métalliques, en particulier le cuivre et le nickel. Néanmoins, les mêmes chercheurs Lowless et Lombard [20] ont montré que dans le cas de l'oxydation de l'acier 304, il existe un effet retardateur indépendamment du sens de la polarisation.

Les études publiées dans la littérature montrent ainsi des résultats très différents et parfois contradictoires. Cela est probablement dû aux conditions expérimentales, comme le matériau d'étude, le type de cinétique d'oxydation, la température, l'atmosphère oxydante et surtout la méthode d'application de la tension, qui changent dans chaque cas.

Dans ce contexte, l'objectif initial de cette étude a été d'évaluer, et de modéliser si possible, l'effet accélérateur ou retardateur sur la cinétique d'oxydation que peut provoquer l'application d'une tension électrique sur l'oxyde, à partir de la technique d'analyse thermogravimétrique. Néanmoins, cet effet n'a pas été observé expérimentalement dans le cadre de cette thèse à cause principalement des propriétés électriques des échantillons. Nous nous sommes ainsi focalisés sur l'évaluation du comportement

électrique de l'ensemble échantillon/oxyde/électrodes pendant le déroulement du processus d'oxydation. Le but final de la recherche a été d'apporter des informations pour mieux comprendre la relation entre les résultats cinétiques obtenus et les propriétés électriques des matériaux impliqués dans la transformation.

Dans le cas du MASC, la résistance électrique de l'échantillon est restée très faible au cours de 15 heures d'oxydation, ce qui a nécessité le passage d'un courant de 1,5 A pour appliquer une tension électrique effective de 0,6 volts. Ce fort courant a généré l'échauffement de l'échantillon par effet Joule, en augmentant la température jusqu'à 53°C au-dessus de la température du four. Cela a accéléré l'oxydation symétriquement sur les deux faces de l'échantillon et a également masqué le possible effet de la tension électrique.

En ce qui concerne le zirconium et le Zircaloy-4, nous avons calculé qu'une différence de potentiel d'au moins 10 volts entre l'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/gaz est nécessaire pour influencer la cinétique d'oxydation. Cependant, aucun effet n'a été montré car nous n'avons pas été capables d'appliquer cette différence de potentiel électrique pour des raisons différentes. Initialement, l'existence d'une résistance de contact de l'ordre de quelques mégohms entre l'oxyde et l'électrode a empêché l'application directe de la tension électrique sur l'oxyde. Afin d'améliorer le contact électrique avec l'électrode, nous avons appliqué un dépôt d'or sur l'échantillon vierge, ce qui a permis de réduire cette résistance d'un facteur mille. Ce dépôt d'or est resté sur la surface de la couche d'oxyde pendant l'oxydation.

S'étant affranchi de la limitation de la résistance de contact, nous nous sommes intéressés aux propriétés électriques de l'ensemble métal/oxyde/électrode. Nous avons constaté que la courbe de polarisation obtenue pendant l'oxydation sous oxygène présente un comportement hystérétique provoqué par la polarisation du système étudié. Cette hystérésis met en évidence deux comportements électriques différents. Le premier est un comportement ohmique où la résistance globale du système est de l'ordre de quelques Ohms. Le deuxième comportement correspond à une courbe non ohmique avec une zone de "génération" (analogue au comportement d'une pile électrochimique constituée par l'oxydation) et deux zones de "réception", une positive et une autre négative.

L'hystérésis de la courbe et son comportement non ohmique n'ont pas été observés sous hélium, ce qui suggère que ce phénomène est associé à l'oxydation contrôlée par diffusion. Pour cette raison nous avons privilégié l'analyse de la courbe non ohmique. La zone de génération de la courbe nous a montré que le potentiel de circuit ouvert (OCP) reste constant au cours de l'oxydation autour de 1 volt, tandis que le courant de court-circuit ( $I_{CC}$ ) diminue avec le temps proportionnellement à la vitesse d'oxydation. De

plus, l'allure globale de la courbe a mis en évidence un comportement de type diode Schottky provoqué par la jonction métal-semi-conducteur située à l'interface  $ZrO_{2-x}/Au-Pt$ .

Grace à toute l'information issue de cette analyse, nous avons proposé un modèle électrique décrivant le comportement du système étudié. L'oxydation du métal, la formation et la croissance de la couche d'oxyde sont représentées par une source de courant constante pour un temps d'oxydation déterminé, simulant son indépendance avec la tension électrique appliquée. Une diode avec une résistance en série et une autre en parallèle modélise la jonction oxyde/électrode et la résistance de contact. La résistance interne de la couche d'oxyde est également représentée avec une résistance en série.

Ce modèle nous a permis de calculer les valeurs de la résistance interne de l'oxyde ( $R_i$ ) et de la résistance de contact ( $R_{Cont.}$ ) pour les deux modes de fonctionnement. Nous avons pu ainsi expliquer pourquoi la cinétique d'oxydation n'a pas été affectée par la tension appliquée :

- Dans le mode non ohmique (sous oxygène), la résistance de l'oxyde est équivalente à la résistance de contact (de l'ordre du kOhm). Cependant, pour avoir plus de 10 volts aux bornes de  $R_i$  il faut appliquer un courant qui dépassera le seuil de basculement hystérétique vers le mode ohmique.
- Dans le mode ohmique (sous hélium) : on a vu que la résistance de contact est au moins 10 fois plus grande que celle de l'oxyde (autour de quelques Ohms). Dans ce cas, il faudrait donc pouvoir appliquer plus de 100 volts à l'échantillon, ce qui induirait un courant de plusieurs ampères. D'une part, notre dispositif expérimental ne le permet pas, d'autre part, même s'il le permettait, les puissances dissipées par effet Joule (supérieures à 100W) seraient telles que l'on modifierait la cinétique par échauffement local, comme cela a été montré dans le cas du MASC.

En conclusion, modifier la cinétique de notre réaction en appliquant un potentiel suffisant à l'échantillon reste impossible à cause de la conduction mixte, ionique et électronique d'une part, et à cause des résistances de contact inévitables.

## Perspectives :

L'analyse du comportement électrique du système métal/oxyde et le modèle proposé nous ont permis d'expliquer par analogie électrique les résultats cinétiques obtenus, où la vitesse d'oxydation n'a pas été affectée par l'application de la tension électrique. Néanmoins, la justification physique de tous les composants électriques du modèle et le mécanisme de conduction mixte pendant l'oxydation restent à confirmer.

La courbe de polarisation nous a montré qu'il est possible de faire passer un courant jusqu'à  $\pm 0,1$  A à travers l'oxyde, avec l'application de moins de 4 volts. Cependant, les courbes de prise de masse et de vitesse d'oxydation ont mis en évidence que cette tension n'est pas suffisante pour influencer la conduction ionique et donc la vitesse d'oxydation.

Concernant la résistance de contact entre l'oxyde et l'électrode, nous avons constaté qu'elle évolue avec le temps d'oxydation, de la même manière que la résistance électronique de l'oxyde. Cependant, nous n'avons pas été capables de justifier physiquement ce résultat.

Nous avons également vérifié que l'hystérésis de la courbe de polarisation est provoquée par un effet de polarisation et non par un effet cinétique. De plus, l'absence d'hystérésis trouvée sur les expériences sous hélium montre que ce comportement dépend du processus d'oxydation. Néanmoins, le mécanisme qui donne lieu à ce phénomène est encore méconnu.

En général, il serait intéressant d'évaluer le comportement électrique d'autre système métal/oxyde afin de vérifier si les mêmes phénomènes se reproduisent, et d'apporter plus d'informations aidant à la compréhension du mécanisme d'oxydation sous tension électrique.

# Références bibliographiques

---

---

- [1] H. H. Uhlig and A. E. Brenner, « Effect of Electric Field on Oxidation of Copper », *Acta Metallurgica*. Vol 3, (1955) pp 108.
- [2] D. Cismaru and G. D. Cismaru, «Zinc oxidation at high temperatures. Effect of electric field on zinc oxidation» 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London (1961), Chap. III.8, pp 237.
- [3] P. J. Jorgensen, «Effect of an Electric Field on the Oxidation of Zinc» *Journal of Electrochemical Society*, Vol 110, (1963) pp 461.
- [4] P. J. Jorgensen, «Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation» *Journal of Chemical Physics*, Vol 37, (1962) pp 874.
- [5] D. O. Raleigh. Comments on the paper « Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation», *Journal of Electrochemical Society*, 113, (1966) pp 782.
- [6] P. J. Jorgensen, Replay to comments on the paper « Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation», *Journal of Electrochemical Society*, 114, (1967) pp 820.
- [7] D. O. Raleigh. Comments on the paper « Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation», *Journal of Electrochemical Society*, 115, (1968) pp 111.
- [8] I. M. Ritchie, G. H. Scott, and P. J. Fensham. « The effect of an electric field on the oxidation rate of Nickel between 250 and 380°C », *Surface Sci.* 19, (1970) pp 230.
- [9] S. K. Roy, V. Ananth, and S. K. Bose. «Oxidation Behavior of Copper at High Temperatures under Two Different Modes of Direct-Current Applications», *Oxidation of Metals*, Vol. 43, Nos. 3/4, (1995) pp 185.
- [10] V. Ananth, S. K. Bose and S. C. Sircar «Effect of impressed current and short-circuiting on the growth of Cu<sub>2</sub>O layer on Copper exposed to dry air at 1123K», *Scripta Metalurgica*. Vol 14, (1980) pp 687.

- [11] S. K. Bose, S. K. Mitra and S. K. Roy. « Effect of Short-Circuiting on the Oxidation Kinetics of Copper and Its Doped Varieties in the Temperature Range of 523-1073 K», *Oxidation of Metals*, Vol. 46, Nos. 1/2, (1996) pp 73.
- [12] F. A. Kroger, « *The Chemistry of Imperfect Crystals* » North Holland Publishing Company Amsterdam, (1964).
- [13] C. Wagner, « Theory of the Tarnishing Process» *Z Physik. Chem (Leipzig)*, B21, (1933) pp 25.
- [14] J. K. Hinze, Thèse « The effect of applied electric fields on diffusion-controlled scaling kinetics» Iowa State University (1973)
- [15] Cabrera, N. and Mott, N. F. « Theory of the Oxidation of Metals ». *Reports on Progress in Physics*. Vol. 12. Physical Society London, (1949), pp. 163.
- [16] I. Zaplatiskyn. « Determination of electric potential across the oxide scale during oxidation of Tantalum, Niobium and Magnesium », Lewis Research Center. NASA (1967).
- [17] Xiaozhu Li, Jun Zhang, Yanwen Yuan, Lingmin Liao, and Chunxu Pan. « Effect of electric field on CuO nanoneedle growth during thermal oxidation and its growth mechanism», *Journal of Applied Physics* 024308, (2010) pp. 108.
- [18] K. Kawamura, T. Nitobe, H. Kurokawa, M. Ueda, and T. Maruyama « Effect of Electric Current on Growth of Oxide Scale on Fe–25Cr Alloy for SOFC Interconnect at 1073 K» *Journal of the Electrochemical Society*, 159 (3) (2012) pp B259.
- [19] T. Saunders, S. Grasso and M. J. Reece. « Limiting oxidation of ZrB<sub>2</sub> by application of an electric field across its oxide scale », *J. of Alloys and Compounds* 653 (2015) pp. 629.
- [20] G. Lawless and C. A. Lombard «The Effect of a Static Electric Field on the Oxidation of Certain Metals », Technical Report AFML-TR-65-412, US Air Force (1966).
- [21] A. T. Fromhold, Jr « *Theory of metal oxidation*» Vol I- Fundamentals (North Holland, Amsterdam) (1976).

- [22] Deportes C. et al. « *Électrochimie des Solides* », PUG, Collection Grenoble Sciences, (1994) pp. 437.
- [23] A. T. Fromhold, Jr « *Fundamental Theory of the Growth of thick oxide films on metals*» J. of Physical Soc. of Japan. Vol. 48 (1980).
- [24] International Atomic Energy Agency «*Waterside Corrosion of Zirconium in Nuclear Power Plants*», IAEA-TECDOC-996, IAEA, Vienna, (1998) pp 14-15.
- [25] Abolhassani, S. et al. in: *Zirconium in the Nuclear Industry: 14th International Symposium, 2004*, Stockholm, Sweden, ASTM International, STP 1467, p.467.
- [26] Barbéris, P. et al. « *Raman spectra of tetragonal zirconia: powder to Zircaloy oxide* », Frequency shift. J. Nucl. Mater. 288, (2001) p.241-247.
- [27] Méthivier, A. Thèse « *Etude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale des poudres de zircone pures et dopées*», Saint-Etienne (1992).
- [28] Qin, W. C. et al. *Acta Materiala* 55 (2007).
- [29] P. Li, I.W. Chen & James E. Penner-Hahn « *Effect of dopants on zirconia stabilization—an X-ray absorption study: I, trivalent dopants*», *Journal of American Ceramics Society*, Vol.77 (1994) pp. 118.
- [30] Pétigny-Putigny, N. Thèse « *Comparaison de l'oxydation de deux alliages à base de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ : texture, phase, contrainte* », Université de Bourgogne (1998).
- [31] Barberis, P. et al. « *Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests* », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 226, (1995), pp. 34-43.
- [32] Dali, Y. « *Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes* », Saint-Etienne. (2008).

- [33] Tupin, M. Thèse « Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : Zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants », Saint-Etienne (2002).
- [34] Idarraga, I Thèse « Étude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium », Grenoble (2011).
- [35] Lasserre, M. Thèse « Modélisation des phénomènes de corrosion du Zircaloy-4 sous mélanges oxygène azote à haute température », Saint-Etienne. (2013).
- [36] Cox, B. « Recent developments in zirconium alloy corrosion technology ». Progress in Nuclear Energy. Vol 4, (1961) pp. 255-261.
- [37] Steinbrück, M. «High-temperature reaction of oxygen-stabilized  $\alpha$ -Zr(O) with nitrogen» Journal Nuclear materials. Vol. 447 (2014) 46–55.
- [38] Cox, B. & Pemsler J. P. « Diffusion of oxygen in growing zirconia films » Journal of Nuclear Materials, Vol. 28, (1968) pp. 73-78.
- [39] Bradhurst, D.H. & Heuer, P.M. «The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of zircaloy-2». Journal of Nuclear Materials, Vol. 37, (1970) pp. 35-47.
- [40] Korobkov, L. «Transactions of the Second International Conference on the Peaceful» Uses of Atomic Energy. Reports of the Soviet Scientists, Atomizdat, (1959) pp. 474.
- [41] Evans E.B., Tsangarakis N., Probst H.B. & Garibotti N.J. «Proceedings of the Conference on Metallurgical Society of AIME, Symposium on High Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments», Boston, (1972) pp.248.
- [42] Takeda, K. & Anada, H. « Mechanism of Corrosion Rate Degradation Due to Tin » Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP 1354. (2000) pp. 592-608.
- [43] Anghel, C. Thèse « Modified oxygen and hydrogen transport in Zr-based oxides », Stockholm (2006).

- [44] Kofstad, P. (1995). « Oxidation of Metals » Springer Vol. 44. (1995) pp. 3.
- [45] Goff J.P. et al. « Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures » *Physical Review B*, Vol. 59, No. 22, (1999) pp. 14202.
- [46] Meng X.Y. & Northoowook D.O. « An study of the structure of Zr(FeCr) phase precipitates in a Zr-Fe-Cr alloys », *Journal of Nuclear Materials*, (1986) pp.217.
- [47] Grandjean, A. et al. « Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature » *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 273, (1999) pp. 111-115.
- [48] Wallwork G. R. et al. «The parabolic Oxidation Kinetics of Alpha-Zirconium at 850°C» *Acta Metallurgica* 12 (1964) pp. 409–415.
- [49] Lawless, K. R. « The Oxidation of Metals. » *Reports on Progress in Physics*, Vol. 37(2) (1974) pp. 231.
- [50] Madeyski A. et al. « Parabolic Oxidation Kinetics of Alpha-Zirconium » *Acta Metallurgica* 12 (1964) pp. 409–415.
- [51] Abolhassani S. et al. « Zirconium in the Nuclear Industry » 14th International Symposium, Stockholm, Sweden, ASTM International, STP 1467(2004), pp.467.
- [52] Otsuka K. et al. « Improved ionic conductivity in strained yttria-stabilized zirconia thin films » *Applied Physics Letters*, Vol 82 (2003) pp. 877.
- [53] P. Kountouros and G. Petzow « Defect Chemistry, Phase Stability and Properties of Zirconia Polycrystals » *Science and Technology of Zirconia V* (1993), pp. 34.
- [54] Yilmazbayhan A. et al. « Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate » *Journal of Nuclear Materials*, Vol 324 (2004) pp. 6-22.

- [55] Denis A. and Garcia E. « Diffusion in a Semi-Infinite System with a Moving Interphase Considering Solvent Density Change: Application to the Oxidation of Zirconium » *Journal of Nuclear Materials*, Vol 91 (1981) pp. 127-142.
- [56] Kasperski A., C. Duriez and M. Mermoux. « Combined Raman Imaging and  $^{18}\text{O}$  Tracer Analysis for the Study of Zircaloy-4 High-Temperature Oxidation in Spent Fuel Pool Accident » In STP1597-EB *Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium*. West Conshohocken, PA: ASTM International (2018) pp. 1059-1092.
- [57] Techniques de l'ingénieur. « Conductivité des électrolytes » Réf. : K840 V1 (2010).
- [58] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier. « Les mécanismes de la corrosion sèche. Une approche cinétique » *Monographie de Matériologie* (2000).
- [59] Wiemhöfer H.D. « Sensing effects at gas-solid interfaces » *Solid State Ionics*, Vol 75, (1995) pp. 167.
- [60] Cao, G.Z. « Electrical conductivity and oxygen semipermeability of terbia and yttria stabilized zirconia » *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol 24, (1994) pp. 1222.
- [61] J.H. Eriksen; K. Hauffe, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Vol 59. (1968) pp.332.
- [62] Chovet, A. et Masson, P. « Physique des semi-conducteurs » *Ecole Polytechnique Université de Marseille*. (2004) pp 65.
- [63] Mathieu, S. et al. « On the oxidation mechanism of niobium-base in situ composites » *Corrosion Science* 60 (2012) 181–192.
- [64] Hurlen, T. « Oxidation of niobium », *J. Inst. Met.* Vol. 89 (1961) pp. 273. E.W. Haycock, *J. Electro Chem. Soc.* 106 (1959) 764.
- [65] Loriers, J. *Compte rendu de l'Académie des Sciences de Paris* 231 (1950) pp. 522.
- [66] E.W. Haycock, « Transitions from Parabolic to Linear Kinetics in Scaling of Metals » *J. Electro Chem. Soc.* Vol 106. (1959) pp. 764.

- [67] Levin, E.M., Robbins, C.R. & McMurdie, H.F. « Phase diagrams for ceramists », American Ceramic Society. Vol. 3, (1975) pp. 76.
- [68] [www.goodfellow.com/catalogue](http://www.goodfellow.com/catalogue)
- [69] ASTM International B 811-02 «Standard Specification for Wrought Zirconium Alloy Seamless Tubes for Nuclear Reactor Fuel Cladding», (2002) pp. 3.
- [70] Jong H. B., Ki B. P. & Yong H. J. «Oxidation kinetics of Zircaloy-4 and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe at temperatures of 700–1200°C» *Journal of Nuclear Materials* 335 (2004) 443–45.
- [71] Duriez C., Steinbrück M. et al. «Separate-effect tests on zirconium cladding degradation in air ingress situations» *Nuclear Engineering and Design* 239 (2009) 244–253.
- [72] D. Campello, et al. « Identification of the steady-state creep behavior of Zircaloy-4 claddings under simulated Loss-Of-Coolant Accident conditions based on a coupled experimental/numerical approach. », *International Journal of Solids and Structures* (2017) pp. 115-116.
- [73] Ma X et al. « Oxidation Kinetics and Oxygen Diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 377, No. 2, (2008) pp. 359-369.
- [74] Howlader, M. et al. « In situ measurement of electrical conductivity of Zircaloy oxides and their formation mechanism under electron irradiation », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 265, (1999) pp. 100-107.

# ANNEXE A : Vérification de l'apport d'oxygène non limitant

Les échantillons ont été corrodés sous un mélange de 20% oxygène- hélium. Le débit total utilisé pour les essais est de 5 L.h<sup>-1</sup>. Nous avons vérifié que le débit n'est jamais limitant (la quantité d'oxygène fournie par le flux de gaz est supérieure à celle consommée par l'oxydation de l'échantillon). Ces calculs ont été effectués pour la vitesse de corrosion maximale calculée dans les essais sur le MASC et le Zircaloy-4. On calcul donc, le rapport entre l'apport d'oxygène "O"  $\left[ \frac{d(\frac{\Delta m}{S})}{dt} \right]_{Oxygène}$  et la vitesse de corrosion maximale

$\left[ \frac{d(\frac{\Delta m}{S})}{dt} \right]_{Max}$  mesurée expérimentalement. Le rapport "R" obtenu est très largement supérieur pour les trois matériaux étudiés.

## Oxydation du MASC :

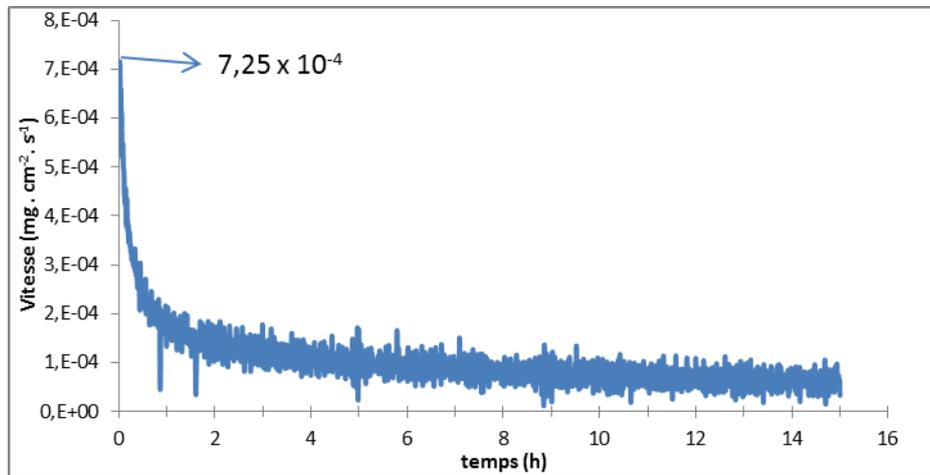


Figure A.1. Courbe de vitesse d'oxydation du MASC pendant 15 h sous He-20%O<sub>2</sub> à 990° C.

Tableau A.1. Calcul des débits sous 20% O<sub>2</sub> - 80% He.

Débit molaire en "O" (mol.s <sup>-1</sup> )	$(0,2/22,4)*(10/3600) = 1,24.10^{-5}$
Débit massique en "O" (g.s <sup>-1</sup> )	$16* 1,24.10^{-5} = 1,98.10^{-4}$
$\left(\frac{d(Dm/S)}{dt}\right)_{\text{oxygène}}$ en mg.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	$1,98.10^{-1}$
$\left(\frac{d(Dm/S)}{dt}\right)_{\text{max}}$ en mg.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> point maximal de la courbe de vitesse (Figure A.1.)	$7,25 \times 10^{-4}$
$R = \left[\frac{d(\frac{\Delta m}{S})}{dt}\right]_{\text{Oxygène}} / \left[\frac{d(\frac{\Delta m}{S})}{dt}\right]_{\text{Max}}$	<b>273</b>

## Oxydation du Zircaloy-4 :

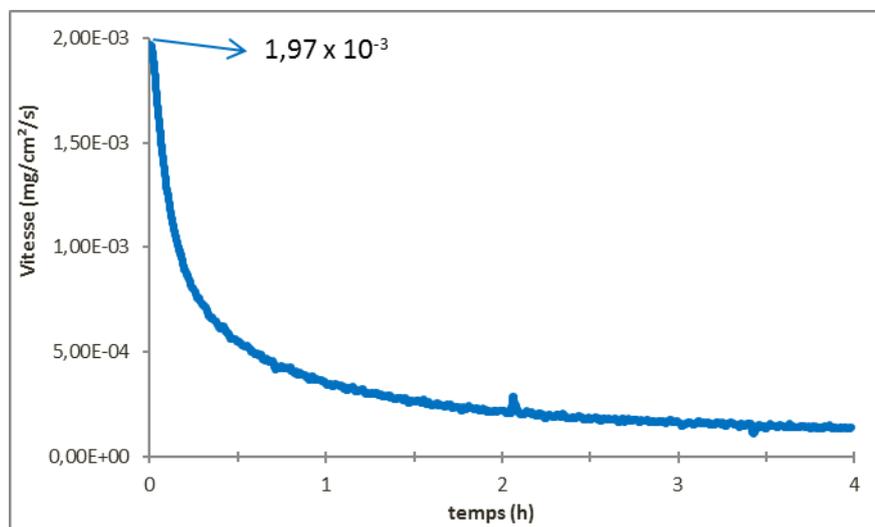
Figure A.2. Courbe de vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 pendant 4 h sous He-20%O<sub>2</sub> à 870° C.

Tableau A.2. Calcul des débits sous 20% O<sub>2</sub> - 80% He.

Débit molaire en "O" (mol.s <sup>-1</sup> )	$(0,2/22,4)*(10/3600) = 1,24.10^{-5}$
Débit massique en "O" (g.s <sup>-1</sup> )	$16* 1,24.10^{-5} = 1,98.10^{-4}$
$\left(\frac{d(Dm/S)}{dt}\right)_{\text{oxygène}}$ en mg.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	$1,98.10^{-1}$
$\left(\frac{d(Dm/S)}{dt}\right)_{\text{max}}$ en mg.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> point maximal de la courbe de vitesse (Figure A.1.)	$1,97 \times 10^{-3}$
$R = \left[\frac{d(\frac{\Delta m}{S})}{dt}\right]_{\text{Oxygène}} / \left[\frac{d(\frac{\Delta m}{S})}{dt}\right]_{\text{Max}}$	<b>100</b>



# ANNEXE B : Résistance Electrique du Montage Experimental.

Avant démarrer les essais sous tension électrique, nous nous sommes intéressés à évaluer la résistance électrique du montage expérimental, schématisé dans la figure B.1. Le test consiste à appliquer une tension électrique constante (dans ce cas 0,1 volts) et mesurer le courant pendant l'augmentation de la température jusqu'à 850°C, les deux grilles (électrodes) étant en contact.

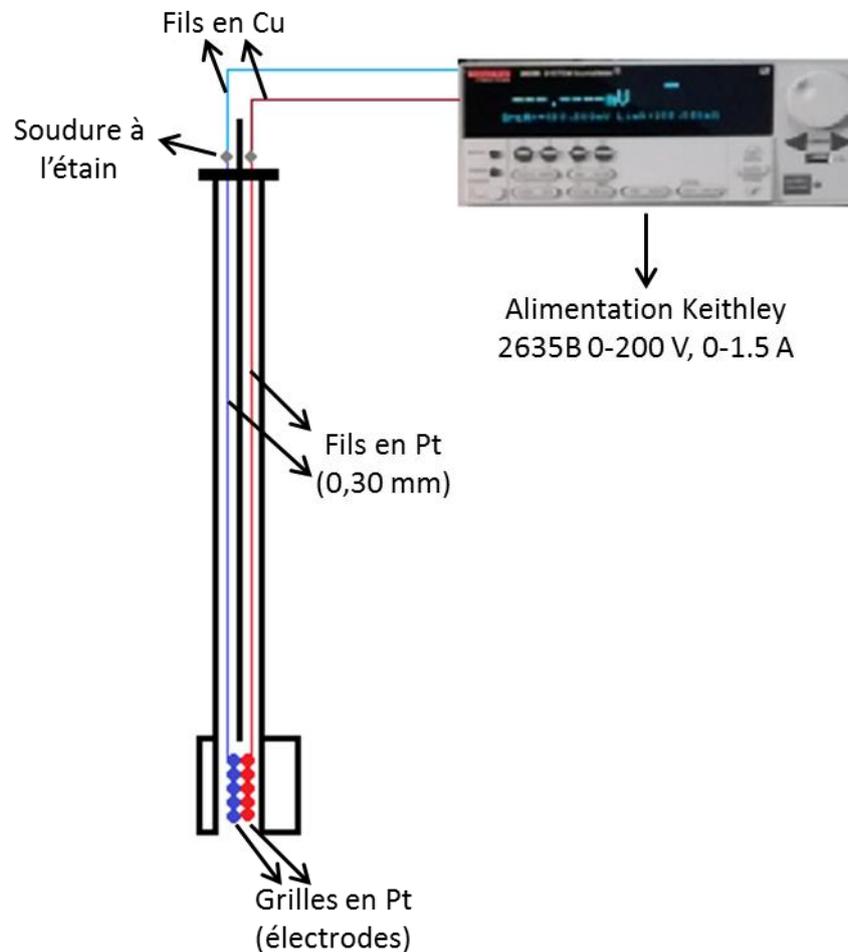


Figure B.1. Mesure de la résistance électrique du montage expérimental.

Les résultats sont présentés dans la figure B.2. A la température ambiante, la résistance électrique du système est égale à  $3,0 \pm 0,2$  ohms et augmente quasi linéairement avec la température jusqu'à  $4,5 \pm 0,2$  ohms à 850°C. Le coefficient de température ( $\alpha$ ), obtenu à partir de la pente de la courbe est égal à  $1,8 \cdot 10^{-4}$ .

$^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Cette valeur est inférieure à celle rapportée dans la littérature ( $\alpha_{\text{Pt}} \approx \alpha_{\text{Cu}} = 4.10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ). Cette différence est due au gradient de température présent tout au long du fil en platine.

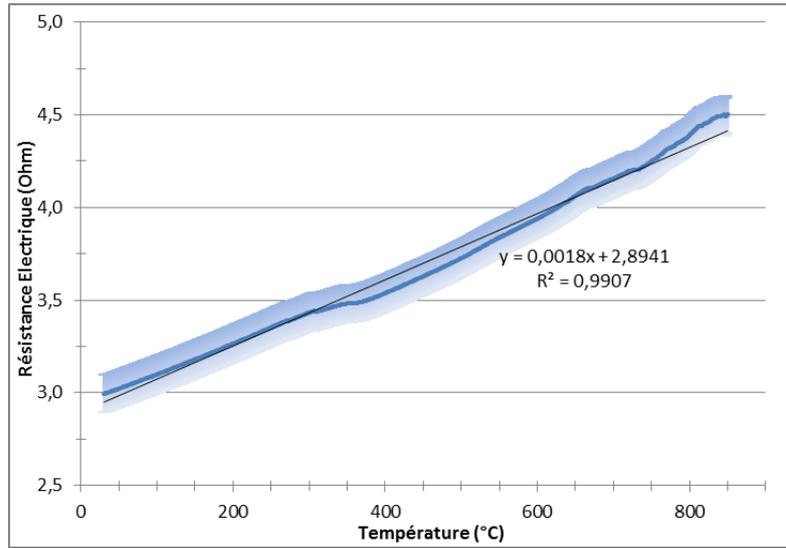


Figure B.2. Résistance électrique du montage expérimental (sans échantillon) en fonction de la température.