

Étude expérimentale et modélisation de l'oxydation à haute température et des transformations de phases associées dans les gaines en alliage de zirconium

Benoît Mazères

► To cite this version:

Benoît Mazères. Étude expérimentale et modélisation de l'oxydation à haute température et des transformations de phases associées dans les gaines en alliage de zirconium. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013. Français. NNT : 2013INPT0099. tel-04299275

HAL Id: tel-04299275 https://theses.hal.science/tel-04299275

Submitted on 22 Nov 2023

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.



Université de Toulouse



En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. BENOÎT MAZERES le jeudi 19 décembre 2013

Titre :

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'OXYDATION ET DES TRANSFORMATIONS DE PHASES ASSOCIEES DANS LES GAINES EN ALLIAGE DE ZIRCONIUM.

> Ecole doctorale : Sciences de la Matière (SM)

Unité de recherche : Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse : M. DANIEL MONCEAU MME CLARA DESGRANGES

Rapporteurs : M. DOMINIQUE MANGELINCK, UNIVERSITES D'AIX-MARSEILLE ET DE TOULON M. JEROME FAVERGEON, UNIVERSITE DE COMPIEGNE

Membre(s) du jury : M. SÉBASTIEN CHEVALIER, UNIVERSITE DE BOURGOGNE, Président M. DANIEL MONCEAU, INP TOULOUSE, Membre Mme CAROLINE TOFFOLON-MASCLET, CEA SACLAY, Membre Mme CLARA DESGRANGES, CEA SACLAY, Membre Mme MICHELE PIJOLAT, ECOLE NLE SUP DES MINES SAINT ETIENNE, Membre M. PASCAL LAMESLE, ECOLE NLE SUP DES MINES ALBI CARMAUX, Membre

À Odile, Jean, Clémence, Henri et Daniel.

« Il ne suffit pas de dire : Je me suis trompé ; Il faut dire comment on s'est trompé. » Claude Bernard (1813-1878) Médecin et physiologiste français, professeur au Collège de France. Cette thèse a été réalisée au sein de deux laboratoires :



COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES Centre d'Étude Nucléaire de Saclay Direction de l'Énergie Nucléaire - Département de Physico-Chimie Service d'Étude de la Corrosion et de Comportement des Matériaux dans leur Environnement **Laboratoire d'Étude de la Corrosion Non-Aqueuse**

CENTRE INTER-UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE ET D'INGÉNIERIE DES MATÉ-RIAUX

Institut Carnot CIRIMAT - UMR CNRS 5085 École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, Toulouse

Avec le soutien matériel et financier d'AREVA et d'EDF



Remerciements

Voici donc la dernière page que je rédige dans ce manuscrit et que vous lirez peut-être en premier. Trois années se sont écoulées depuis le début de cette thèse, trois années jalonnées de rencontres enrichissantes scientifiquement et humainement. Aujourd'hui, j'aimerais profiter de ces quelques lignes pour remercier tout ceux que j'ai eu le plaisir de rencontrer.

En premier lieu, j'aimerais adresser mes remerciements les plus sincères et les plus chaleureux à Daniel Monceau qui a accepté de diriger cette thèse. Nous nous sommes rencontrés pour la première fois un soir de septembre 2010 dans un TGV entre Paris et Lyon sur le chemin d'un congrès. Ce fut un réel plaisir de collaborer avec lui, il a toujours été d'excellent conseil et j'ai énormément appris sur le plan scientifique à ses côtés. J'ai particulièrement apprécié son calme et son souci de promouvoir et de défendre les travaux de ses doctorants. C'est aussi quelqu'un qui est à l'écoute des autres. Quand j'allais le récupérer à la gare d'Orsay dans la voiture il me disait toujours : "Bon, Benoît, avant que nous arrivions au CEA, tout va bien? - Oui, tout va bien. - Tu sais, si ça ne va pas, il faut m'en parler, c'est ça aussi mon rôle de directeur de thèse". Aujourd'hui, je n'ai qu'un seul regret c'est de ne pas avoir pu passer plus de temps au CIRIMAT pour travailler avec lui sur les aspects expérimentaux de cette thèse. À l'occasion de mes (courts) déplacements à Toulouse, j'ai d'ailleurs découvert qu'on y mange mieux qu'à Paris et que le Soleil y brille aussi bien plus souvent.

J'aimerais remercier très sincèrement Clara Desgranges qui pendant trois ans fut ma première interlocutrice et sur qui j'ai toujours pu compter scientifiquement et humainement. Son dynamisme fut un moteur pour moi et sa rigueur scientifique un modèle pour mes travaux. Elle m'a beaucoup appris sur la simulation numérique et sur la science en général. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour l'exigeante bienveillance dont elle à fait preuve à mon égard. Enfin, je sais le temps et l'énergie qu'elle investit tout au long de cette thèse mais aussi et surtout les derniers mois.

Je souhaiterais également remercier Caroline Toffolon-Masclet qui a aussi encadré ma thèse pendant trois ans. C'est grâce à elle que la thermodynamique de cette thèse existe et ce n'est pas peu dire! Elle fut un allier précieux dans les discussions avec nos partenaires AREVA et EDF.

J'adresse tous mes remerciements à Sébastien Chevalier qui a accepté de présider mon jury de thèse; à Jérôme Favergeon et Dominique Mangelinck qui étaient rapporteurs de cette thèse; à Michèle Pijolat et Pascal Lamesle qui étaient examinateurs de cette thèse et à Véronique Garat, Antoine Ambard et Jean-Christophe Brachet qui ont bien voulu de participer à ce jury. Cette soutenance fut un réel plaisir pour moi car j'ai eu la chance de pouvoir discuter de mes travaux pendant près de deux heures avec des scientifiques de haut vol pour qui j'ai beaucoup d'estime.

Ma culture de la métallurgie du zirconium ne serait pas ce qu'elle est aujourd'hui sans notre "Monsieur Zirconium". Aussi, j'aimerais remercier chaleureusement Jean-Christophe Brachet car c'est grâce à lui que je suis rentré au CEA la première fois pour mon stage de master 1 d'école d'ingénieur en 2009. Durant ces trois années, j'ai pu profité de sa générosité intellectuelle grâce à laquelle je connais une bonne partie de la grande *histoire* du zirconium. Les solutions de certains de mes moutons à cinq pattes se dessinaient souvent en discutant dans son bureau

Mes remerciements vont aussi à Valérie Vandenberghe-Maillot, Matthieu Le Saux et Arthur Hellouin de Menibus. Ils ont toujours été de bon conseil durant cette thèse, notamment pour mes communications externes. Ils m'ont souvent été d'un grand secours quand je cherchais un vieil article écrit en 1975 dans un laboratoire américain...

Je souhaiterais vivement remercier tous ceux qui ont contribué aux aspects expérimentaux de cette thèse. À cette occasion, j'adresse mes remerciements à Claude Armand de l'Université de Toulouse avec qui j'ai réalisé mes analyses SIMS juste avant son départ à la retraite ; à Didier Hamon et Sylvie Poissonnet au CEA de Saclay pour les analyses à la microsonde électronique ; à Elodie Rouesne, Françoise Barcelo et Thierry Dufrenoy pour les observations MEB ; à Stéphane Urvoy pour ses conseils avisés sur la préparation délicate des échantillons de zirconium ; à Ronan Mainguy au CIRIMAT de Toulouse qui a pris de son précieux temps pour préparer avec moi l'installation expérimentale qui nous a permis de faire nos essais ; à Gervaise Moine, Kévin Ginestar, Olivier Genève et Nadia Brijou-Mokrani pour leurs conseils lors de mes préparations en laboratoire; à Jean-Marc Joubert et Fabrice Couturas au CNRS de Thiais pour les enrobages en alliage de Wood; à Denis Menut au CEA, Bruno Sitaud ainsi que toute l'équipe de la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, j'ai beaucoup apprécié leur accueil lors des mes deux venues à SOLEIL. Et puis, j'ai découvert que la science ne dormait pas, en tout cas pas au Laboratoire Pierre Süe. Quand on m'a proposé de faire une analyse sur cet équipement on m'a dit : "Pense à prendre ta brosse à dent et un sac de couchage!" C'est ainsi que j'ai passé une nuit au CEA ou plutôt dans le poste de pilotage de l'*Enterprise* de *Star Trek* avec une batterie d'écrans qui vous observent dans votre pseudo-somnolence... Le centre de Saclay a d'ailleurs un tout autre visage la nuit, on ne fait pas la queue pour aller dîner puisqu'on est six à la cantine et une kyrielle de petits lapins, écureuils et autres hérissons envahissent les pelouses. Alors bien sur, on ne laisse pas un si bel équipement dans les mains d'un doctorant qui plus est en pleine nuit. Aussi, je souhaiterais remercier Caroline Reapseat avec qui j'ai fait cette analyse en tandem : "Tu prends la première moitié de nuit et je te relais vers trois heures du matin" et à trois heures du matin j'ai eu droit en exclusivité nocturne à une explication complète (et très intéressante) de la composition de la chambre de détection de la μ -ERDA et tout ça en chaussettes!

Merci à Florence pour ses coups de pouce en débogage informatique, pour les discussions sur la vie trépidante des lacunes d'oxygène, pour les déjeuners pour son amitié et (surtout !) pour son écoute ; à Elizabeth, pour tous les moments que nous avons passés ensemble au LA2M puis au SCCME depuis maintenant quatre ans et pour son amitié ; à Vincent, pour *¡ Viva la difousióne !*, pour m'avoir fait découvrir Röyksopp et SLAM, pour les chocolats suisses, l'alcool de sapin et pour son amitié ; à Elodie pour les bons moments partagés en stage et au début de cette thèse ; à Louise pour les discussions passionnées sur la musique classique et encore chapeau pour cette interprétation magistrale de Rachmaninov ; à Soraya, David, Sébastien, Rony, Samuel, Marie et Elsa, pour les bons moments que nous avons passés ensemble et enfin à Marion avec qui j'ai partagé un bureau pendant un an et dont le rire communicatif déride même les plus moroses ! Merci à toute l'équipe du LECNA, celle de nos voisins du LECA et à celle du LA2M avec qui j'ai eu le plaisir de partager ces trois années de thèse.

Je souhaiterais remercier Pauline Audigié, Aurélie Rouaix, Eric Andrieux et toute l'équipe MEMO du CIRIMAT pour m'avoir si chaleureusement accueillit à Toulouse et pour les semaines que nous avons passées ensemble aux Embiez et à Nailloux. Un clin d'œil à mes ex-collègues du LaSIE de La Rochelle que j'ai eu le plaisir de recroiser dans les congrès, au bon souvenir de six mois passé chez vous en 2010.

Et puisque l'occasion m'en est donnée, je souhaiterais remercier ceux sans qui rien de tout cela n'aurait pas été possible : Jean, mon Papa, pour son soutien moral et pour m'avoir transmis son besoin de réussir sa vie, Odile, ma Maman pour son soutien inconditionnel et pour ses relectures patientes et consciencieuses et Clémence, ma sœur, pour son humour déjanté qui m'a beaucoup aidé.

Merci pour tout

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont fait l'objet des publications et des communications mentionnées sur cette page.

$\underline{Publications}$:

- Benoît Mazères, Clara Desgranges, Caroline Toffolon-Masclet, Daniel Monceau. "Contribution to Modeling of Hydrogen Effect on Oxygen Diffusion in Zy-4 Alloy During High Temperature Steam Oxidation". Oxidation of Metals (2013), 79, 121-133. DOI 10.1007 / s11085-012-9335-1
- Benoît Mazères, Clara Desgranges, Caroline Toffolon-Masclet, Daniel Monceau. "Experimental Study and Numerical Simulation of High Temperature (1100 – 1250 °C) Oxidation of Pre-Oxidized Zirconium Alloy ".Article à soumettre dans Acta Materialia.

$\underline{Communications}$:

- Présentation orale : <u>Benoît Mazères</u>, Clara Desgranges, Caroline Toffolon-Masclet, Daniel Monceau.
 "Diffusion de l'oxygène dans le Zircaloy-4 et transformations de phases associées, lors de l'oxydation en vapeur à haute température". 42ème Journées d'Etude de la Cinétique Hétérogène, 30 et 31 mars 2011, La Rochelle (17).
- Présentation orale : <u>Benoît Mazères</u>, Clara Desgranges, Caroline Toffolon-Masclet, Jean-Christophe Brachet, Daniel Monceau. "Modélisation des effets de l'hydrogène sur la diffusion de l'oxy-gène dans le Zircaloy-4 lors d'oxydation sous vapeur à haute température". 43ème Journées d'Etude de la Cinétique Hétérogène, 29 et 30 mars 2012, Nancy (54).
- Keynote lecture : <u>Benoît Mazères</u>, Clara Desgranges, Caroline Toffolon-Masclet, Daniel Monceau.
 "Contribution to Modeling of Hydrogen Effect on Oxygen Diffusion in Zy-4 Alloy during High Temperature Steam Oxidation". 8th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Metals, 20 au 25 mai 2012, Île des Embiez (83).
- Présentation orale : <u>Benoît Mazères</u>, Clara Desgranges, Caroline Toffolon-Masclet, Daniel Monceau.
 "Modélisation des transformations de phase induites par l'oxydation haute température des gaines de Zy-4". Journées d'Automne de la société Française de Métallurgie et des Métaux, 29 au 31 octobre 2012, Chimie Paris-Tech (75).
- Poster : Benoît Mazères, <u>Clara Desgranges</u>, Caroline Toffolon-Masclet, Daniel Monceau. "Modeling and experimental determination of ¹⁸O tracer diffusion in zircaloy-4 alloy during high temperature oxidation". *CALPHAD XLII*, 26 au 31 mai 2013, San Sebastian, Espagne.

Résumé

Parmi les scénarios accidentels hypothétiques étudiés dans le cadre des études de sûreté des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), figure l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP). Dans ce scénario, les gaines en alliage de zirconium qui contiennent le combustible nucléaire sont soumises à une oxydation importante à haute température (T ≈ 1200 °C) dans de la vapeur d'eau. Les gaines étant la première barrière de confinement des radioéléments, il est primordial qu'elles conservent une certaine ductilité résiduelle après la trempe pour conserver son intégrité. Cette propriété est directement liée aux cinétiques de croissance de la zircone et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$, ainsi qu'au profil de diffusion de l'oxygène dans le métal au cours du régime transitoire. Dans ce cadre, la compréhension et la modélisation du phénomène d'oxydation et de diffusion de l'oxygène dans les alliages de zirconium à haute température ont fait l'objet de cette thèse. Le modèle cinétique (EKINOX-Zr), développé au cours de cette thèse, est basé sur la résolution numérique d'un problème de diffusion/réaction avec des conditions aux limites sur trois interfaces mobiles : gaz/oxyde, oxyde/ $\alpha_{Zr}(O)$ et $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$. Le couplage du code cinétique avec le logiciel ThermoCalc et la base de données thermodynamiques Zircobase permet de prendre en compte l'influence des éléments d'alliages (Sn, Fe, Cr, Nb) et de l'hydrogène.

Cette étude s'est plus particulièrement intéressée à deux aspects de l'APRP : l'influence d'une couche de pré-oxyde (formée aux températures des conditions de service du réacteur) et les effets de l'hydrogène. Grâce au couplage avec la base thermodynamique Zircobase, l'effet de l'hydrogène sur les limites de solubilité de l'oxygène dans les différentes phases a pu être pris en compte dans le modèle cinétique. Les simulations ont ainsi permis de reproduire les profils de concentration en oxygène mesurés sur différents échantillons préhydrurés. Par ailleurs, l'existence de couche de pré-oxyde de forte épaisseur peut conduire à une réduction transitoire de la couche de pré-oxyde dans les premiers instants du palier à haute température sous vapeur d'eau, avant formation de l'oxyde haute température. Une première série de simulations à l'aide du modèle cinétique EKINOX-Zr a permis de reproduire qualitativement ce chemin cinétique et a montré que cette couche formée à basse température possède des propriétés de diffusion particulières. Des expériences de traceurs sous ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$ ont été réalisées sur des gaines pré-oxydées en autoclave pour étudier la diffusion de l'oxygène à haute température dans ces couches formées à basse température. D'autre part, le modèle cinétique EKINOX-Zr a été modifié pour prendre en compte la diffusion des traceurs. La confrontation des expériences avec les calculs a permis d'étudier les propriétés de diffusion particulières de la couche d'oxyde basse-température ainsi qu'une évolution des propriétés de diffusion de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de l'oxyde à haute température.

Abstract

One of the hypothetical accident studied in the field of the safety studies of Pressurized light Water Reactor (PWR) is the Loss-Of-Coolant-Accident (LOCA). In this scenario, zirconium alloy fuel claddings could undergo an important oxidation at high temperature (T ≈ 1200 °C) in a steam environment. Cladding tubes constitute the first confinement barrier of radioelements and then it is essential that they keep a certain level of ductility after quenching to ensure their integrity. These properties are directly related to the growth kinetics of both the oxide and the $\alpha_{Zr}(O)$ phase and also to the oxygen diffusion profile in the cladding tube after the transient. In this context, this work was dedicated to the understanding and the modeling of the both oxidation phenomenon and oxygen diffusion in zirconium based alloys at high temperature. The numerical tool (EKINOX-Zr) used in this thesis is based on a numerical resolution of a diffusion/reaction problem with equilibrium-conditions on three moving boundaries : gas/oxide, oxide/ $\alpha_{Zr}(O)$, $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$. EKINOX-Zr kinetics model is coupled with ThermoCalc software and the Zircobase database to take into account the influence of the alloying elements (Sn, Fe, Cr, Nb) but also the influence of hydrogen on the solubility of oxygen.

This study focused on two parts of the LOCA scenario : the influence of a pre-oxide layer (formed in-service) and the effects of hydrogen. Thanks to the link between EKINOX-Zr and the thermodynamic database Zircobase, the hydrogen effects on oxygen solubility limit could be considered in the numerical simulations. Thus, simulations could reproduce the oxygen diffusion profiles measured in pre-hydrided samples. The existence of a thick pre-oxide layer on cladding tubes can induce a reduction of this pre-oxide layer before the growth of a high-temperature one during the high temperature dwell under steam. The first simulations performed using the numerical tool EKINOX-Zr showed that this particular kinetics pathway was qualitatively well reproduced by the modeling. It was also showed that the pre-oxide layer (formed at low-temperature) has particular diffusion properties. Consequently, some ¹⁸O tracer experiments were performed on pre-oxidized cladding tubes (pre-oxidizing done in autoclave) in order to study the diffusion properties of this oxide layers formed at low-temperature. Furthermore, EKINOX-Zr was modified to take into account the diffusion properties of the diffusion properties of the low-temperature oxide layer and the evolution of the diffusion properties of the diffusion properties of the oxide layer) were studied by comparing experiments and numerical simulations.

Table des matières

In	ntrod	uction générale	15
1	Cor	ntexte de l'étude et études bibliographiques	17
	1.1	Contexte de l'étude	18
		1.1.1 Les centrales nucléaires REP	18
		1.1.2 Le zirconium, la zircone et les alliages	19
		1.1.3 Mécanisme de transport atomique dans le zirconium et la zircone	22
		1.1.4 La gaine de combustible	30
		1.1.5 L'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire - APRP	30
	1.2	Étude bibliographique sur l'oxydation des gaines en alliage de zirconium	35
		1.2.1 Oxydation des gaines dans les conditions de service du réacteur	35
		1.2.2 Oxydation des gaines en conditions APRP.	38
	1.3	Étude bibliographique des modèles analytiques et numériques sur l'oxydation des alliages de	
		zirconium	59
		1.3.1 Approches analytiques	59
		1.3.2 Modèles numériques	62
2	Out	tils de modélisation	75
	2.1	Modélisation thermodynamique : ThermoCalc et la Zircobase [63, 64]	75
		2.1.1 La méthode CALPHAD [66]	76
		2.1.2 Modèles thermodynamiques	76
		2.1.3 Exemple du système Zr-O	77
		2.1.4 La Zircobase [43] \ldots	80
	2.2	Modélisation cinétique : modèle EKINOX-Zr	81
		2.2.1 Description du modèle EKINOX-Zr	81
		2.2.2 Résultats issus des simulations du modèle EKINOX-Zr	84
		2.2.3 Couplage d'EKINOX-Zr avec ThermoCalc et la Zircobase	90
		2.2.4 Prise en compte de la diffusion des traceurs ¹⁸ O et ¹⁶ O \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	92
ગ	Мо	délisation des effets de l'hydrogène	00
J	2 1	Bappal sur les données existantes sur les effets de l'hydrogène et enjoux de l'étude	00
	2.1	Données d'antrée des simulations	99
	0.4 9.9		
	J.J	231 Cinétiques de groissance de l'envide	
		2.2.2. Drofile de diffusion de l'ouvrêne	101
		5.5.2 Profils de diffusion de l'oxygene \ldots et C	102
	9.4	3.3.3 Evolution des concentrations $C_{\alpha_{Zr}(O)}/\beta_{Zr}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$	
	3.4	Discussion	108
4	Mo	délisation et études expérimentales des effets d'une couche de pré-oxyde.	13
	4.1	Enjeux de l'étude sur les effets d'une couche pré-oxyde.	114
	4.2	Étude préliminaire réalisée avec le modèle EKINOX-Zr.	114
		4.2.1 Explication du phénomène de dissolution/recroissance	114

		4.2.2	Calculs réalisés dans le cadre de l'étude préliminaire	115					
		4.2.3	Simulations réalisées avec le système : $ZrO_2/\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$	115					
		4.2.4	Simulations réalisées avec deux couches d'oxyde denses (BT et HT)	121					
		4.2.5	Simulations réalisées avec une couche d'oxyde BT poreuse à la recroissance	122					
		4.2.6	Simulation réalisée en considérant la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la zircone	190					
		197	Symthèse des hypothèses testées avec FKINOX 7r	129					
	1 9	4.2.1 Étudo	4.2.1 Synthese des hypothèses testées avec EAINOA-Zr						
	4.3	et de l	s des proprietes de diffusion de la zircone basse-temperature portee à flaute temperature	199					
		et de 1 4.3.1	Dimensionnement des expériences de traceurs, moyens expérimentaux et protocoles	100					
		420	$ \begin{array}{c} \text{experimentaux} & \dots & $	104					
		4.3.2	Etude des proprietes de diffusion de la zircone basse-temperature \dots \dots \dots \dots	142					
		4.3.3	Etude des proprietes de diffusion de la phase $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$ formée par dissolution de la zircone basse-température	166					
Co	onclu	ısion e	t perspectives	195					
Bi	bliog	graphie	9	199					
Ta	ble (des fig	ures	203					
Li	ste d	les tab	leaux	2 11					
A	Mo	dèle E	KINOX-Zr : Algorithme de déplacement des interfaces.	215					
В	Spe	ectrosc	opie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS)	219					
С	Mic	crosono	le électronique (ou de Castaing)	223					
D	Ana	alyse p	ar faisceau d'ions (μ -ERDA) [78]	225					
Е	Ana des	alyses expéri	microsonde complémentaires réalisées sur les échantillons de la seconde série iences de traceurs	e 229					
\mathbf{F}	Ana	alyses	SIMS complémentaires réalisées sur les échantillons de la seconde série de	S					
	exp			233					
	F .1	Proms	$\frac{1}{1} = \frac{1}{1} = \frac{1}$	233					
		F.1.1	Echantilion 130-5, recuit sous vide pendant 2180s puis oxyde sous melange ${}^{10}\text{O}_2/{}^{10}\text{O}_2$	000					
		D 1 0	pendant 1800s a 1100 °C : \dots	233					
		F.1.2	Echantillon T30-6, recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé sous mélange ${}^{16}O_2/{}^{16}O_2$						
		-	pendant 1260s à 1150 °C :	233					
		F.1.3	Echantillon T30-7, recuit sous vide pendant 510s puis oxydé sous mélange ${}^{16}O_2/{}^{16}O_2$						
		Б.	pendant 900s à 1200 °C :	233					
	F.2	Discus	ssions	234					
G	Ana	alyses	μ -ERDA réalisées sur les échantillons T30-5 et T30-6 de la seconde série de	s					
	exp	érienc	es de traceurs	237					
	G .1	Résult	ats	237					
	G.2	Discus	ssion	237					
н	Sim	ulatio	ns réalisées sous COMSOL	239					

Introduction

Le combustible nucléaire qui est utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) est placé dans des gaines en alliage de zirconium. Elles constituent la première barrière de confinement des radio-éléments. Durant leur séjour au sein du réacteur, les gaines sont soumises à un phénomène d'oxydation. En effet, dans les conditions de service, les gaines sont immergées dans l'eau du réacteur à une température comprise entre 285 et 350 °C sous une pression de 155 bars. Ces conditions conduisent à la formation d'une couche d'oxyde pouvant aller jusqu'à 100 micromètres d'épaisseur ^I en fin de vie de l'assemblage de combustibles. La réaction d'oxydation induit la formation d'une quantité significative d'hydrogène par dissociation de la molécule d'eau dont une part négligeable peut diffuser à l'intérieur de la gaine.

Le phénomène d'oxydation des gaines est différent dans le cas d'une incursion à haute température, comme cela peut se produire lors de scénarios accidentels du type de l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP). Le scénario de l'APRP est pris en compte dans les études de dimensionnement des centrales nucléaires au moment de leur conception. En effet, le dimensionnement de la centrale doit être réalisé de manière à pouvoir refroidir efficacement le réacteur au terme de l'accident. Pendant l'APRP, les gaines de combustible subissent une oxydation plus ou moins longue (entre quelques secondes et une dizaine de minutes) dans un environnement de vapeur d'eau à haute température. Au cours de cette oxydation, une quantité importante d'oxygène diffuse dans la gaine.

Le zirconium, comme le titane, a la particularité de pouvoir accepter une quantité significative d'oxygène dans ses mailles cristallines. L'oxygène étant un élément durcissant, une trop grande concentration a tendance à fragiliser le métal. Or, il est primordial que la gaine garde une certaine intégrité tout au long du scénario APRP, pendant la période de refroidissement et au cours des opérations de déchargement du cœur. Aussi, pour éviter une fragilisation excessive de celle-ci, des critères de sureté ont été instaurés en 1973 aux États-Unis. Selon ces critères, la température maximale de l'APRP est fixée à 1204 °C avec un ECR^{II} n'excédant pas 17 %.

Durant l'incursion à haute température, la gaine subit plusieurs transformations de phases qui font apparaître une microstructure complexe constituée de deux phases fragiles (ZrO_2 et $\alpha_{Zr}(O)$) et d'une troisième phase (β_{Zr}) dont la ductilité est liée à sa concentration en oxygène en solution solide. La ductilité résiduelle de la gaine après le transitoire dépend de l'épaisseur de la phase ex- β_{Zr} et du profil de diffusion de l'oxygène dans cette phase. Des travaux récents ont montré que la phase ex- β_{Zr} devient fragile lorsque la concentration en oxygène dans cette phase dépasse 0,4 % massique [1].

Depuis les années 1960, de nombreuses études expérimentales ont été menées pour étudier les conséquences de l'APRP sur les gaines et ainsi prédire leur ductilité résiduelle. Pour y parvenir, il est important de connaître précisément l'épaisseur de chaque phase fragile ainsi que le profil de diffusion de l'oxygène dans la phase $\exp(\beta_{Zr})$.

Plusieurs modèles analytiques et numériques ont également été construits avec pour objectif de pouvoir prédire l'état microstructural de la gaine après des oxydations de type APRP. Ces modèles permettent d'obtenir une information quantitative sur la teneur en oxygène dans chaque phase de la gaine. C'est dans ce contexte que le modèle EKINOX-Zr est développé depuis plusieurs années au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) de Saclay pour étudier l'oxydation des gaines en alliage de

I. Épaisseur maximale constatée sur des gaines en Zircaloy-4 après leur séjour en réacteur, l'épaisseur d'oxyde dépendant de la position de la gaine dans le cœur

II. ECR : Equivalent Cladding Reacted.

zirconium à haute-température. Ce modèle cinétique, à une dimension, est capable de calculer la croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ (transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}(O)$) ainsi que la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la gaine avec des conditions aux limites sur un système avec des interfaces mobiles. Les conditions aux limites sont calculées avec le logiciel ThermoCalc et la base de données thermodynamiques Zircobase. La richesse des données contenues dans cette base dédiée aux alliages de zirconium et développée au CEA depuis une dizaine d'années permet de travailler avec différents systèmes thermodynamiques représentatifs des différents types d'alliages de zirconium.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à deux aspects particuliers des oxydations APRP :

- L'oxydation que subissent les gaines lors de leur séjour en réacteur induit une diffusion d'hydrogène à l'intérieur de la gaine. Etant donné que le scénario APRP peut survenir à n'importe quel moment, il convient donc d'étudier l'influence de l'hydrogène contenu dans les gaines sur leur comportement à haute température. Compte tenu de son caractère β -gène, l'hydrogène se concentre massivement dans la phase β_{Zr} à haute-température et augmente la limite de solubilité de l'oxygène dans cette phase. L'utilisation de la base de données Zircobase permettant de prendre en compte la présence de l'hydrogène dans les équilibres thermodynamiques en couplant la base thermodynamique au modèle cinétique EKINOX-Zr, on cherche à déterminer si l'influence de l'hydrogène sur le comportement des gaines en oxydation à haute température est purement thermodynamique (modification de la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr}).
- Au début de cette introduction, il a été mentionné que les gaines en Zircaloy-4 peuvent présenter une couche d'oxyde d'une épaisseur maximale de 60 micromètres après leur séjour en réacteur. Une fois encore, le scénario APRP pouvant survenir n'importe quand, il est primordial d'étudier l'influence de cette couche d'oxyde sur l'oxydation des gaines à haute température. Des travaux très récents [2, 3, 4] ont montré que dans le cas des couches les plus épaisses , la couche d'oxyde présente initialement sur la gaine est d'abord réduite par le métal avant que l'on puisse observer la croissance d'un oxyde caractéristique des hautes températures. Le modèle cinétique EKINOX-Zr est utiliser pour mieux comprendre ce chemin cinétique particuliers pour qu'il puisse prendre en compte la présence de cette pré-couche a permis de comprendre ce phénomène particulier. Cette compréhension passe par l'étude des propriétés de diffusion de la pré-couche. A ce jour, la littérature ne contient pas d'information à ce sujet. Aussi, des expériences de traceurs sous ${}^{18}O_2/{}^{16}O_2$ sont réalisées sur des gaines en Zircaloy-4 pré-oxydées. Étant donné que les échantillons sur lesquels sont conduites les expériences de traceurs sont difficiles à obtenir ^{III} et peu nombreux, le modèle EKINOX-Zr est modifié pour calculer la diffusion des traceurs ${}^{18}O$ et ${}^{16}O$ avant les essais et ainsi dimensionner ces essais.

Le premier chapitre de ce manuscrit est divisé en trois parties : la première présente le contexte de cette étude, la seconde présente une synthèse des expériences précédemment réalisées sur l'oxydation des alliages de zirconium, et enfin, la troisième partie dresse un état de l'art des modèles analytiques et numériques traitant de l'oxydation des alliages de zirconium. Les moyens numériques utilisés dans cette étude sont présentés dans le second chapitre : une brève description des calculs thermodynamiques y est donnée en première partie, le modèle cinétique EKINOX-Zr est ensuite présenté en détails ainsi que les modifications qui lui ont été apportées pour prendre en compte les effets de l'hydrogène et la diffusion des traceurs ¹⁸O et ¹⁶O. Les résultats obtenus dans l'étude des effets de l'hydrogène sur l'oxydation des gaines sont rassemblés dans le troisième chapitre. Ceux obtenus dans l'étude des effets d'une couche de pré-oxyde sur l'oxydation des gaines sont rassemblés dans le dernier chapitre.

III. le temps de pré-oxydation est de l'ordre de plusieurs années pour obtenir une couche de plusieurs dizaines de micromètres.

Chapitre 1

Contexte de l'étude et études bibliographiques

Sommaire

1.1	Con	texte de l'étude	18
	1.1.1	Les centrales nucléaires REP	18
	1.1.2	Le zirconium, la zircone et les alliages	19
		Le zirconium	19
		La zircone	19
		Les systèmes Zr-O et Zr-H	21
		Les alliages de zirconium	21
	1.1.3	Mécanisme de transport atomique dans le zirconium et la zircone	22
		Mécanisme de transport dans une couche de zircone nanométrique	22
		Mécanismes de transport dans une couche de zircone micrométrique	26
		Diffusion de l'oxygène dans la phase α_{Zr} mesurée par dissolution de l'oxyde	28
	1.1.4	La gaine de combustible	30
	1.1.5	L'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire - APRP	30
		Le scénario APRP	30
		Les conséquences de l'APRP	31
1.2	Étu	de bibliographique sur l'oxydation des gaines en alliage de zirconium	35
	1.2.1	Oxydation des gaines dans les conditions de service du réacteur	35
	1.2.2	Oxydation des gaines en conditions APRP.	38
		Oxydation à haute température.	38
		Études consacrées à l'effet de l'hydrogène contenu dans les gaines sur leur comporte- ment lors d'oxydation de type APRP.	43
		Études consacrées aux effets d'une couche de pré-oxyde sur le comportement des gaines lors d'oxydation de type APRP.	51
1.3	Étu	de bibliographique des modèles analytiques et numériques sur l'oxydation	
	\mathbf{des}	alliages de zirconium	59
	1.3.1	Approches analytiques	59
		Modèle de Wagner [21, 46]	59
		Modèle de Debuigne	61
	1.3.2	Modèles numériques	62
		Le modèle DIFFOX, IRSN, France	63
		Le modèle SVECHA, IBRAE-RAS, Russie.	66
		Le modèle FROM, CRNL, Canada	69

Ce chapitre rassemble les études bibliographiques réalisées pendant cette thèse. Un bref rappel sur les réacteurs à eau pressurisée, la métallurgie du zirconium, son utilisation dans les gaines du combustible, les mécanismes de diffusion de l'oxygène et sur les conditions accidentelles est donné en première partie. Est ensuite présentée une étude bibliographique sur l'oxydation des gaines de combustible (en condition de service du réacteur et en conditions accidentelles). Enfin, la dernière partie présente un état de l'art des modèles analytiques et numériques dédiés à l'oxydation des alliages de zirconium.

1.1 Contexte de l'étude

1.1.1 Les centrales nucléaires REP

L'électricité consommée en France provient en grande partie de réacteurs nucléaires de type Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) dont un schéma est présenté en figure 1.1. Le réacteur fonctionne sur le principe de la fission nucléaire : un noyau d'uranium fissile ²³⁵U est bombardé par un neutron thermique et se fragmente en deux autres noyaux en libérant de l'énergie et des neutrons. L'énergie dégagée par la réaction chauffe l'eau sous pression (155 bars) du circuit primaire qui joue le rôle de caloporteur. La chaleur passe du circuit primaire ^I au circuit secondaire par l'intermédiaire du générateur de vapeur. L'eau du circuit secondaire se transforme alors en vapeur qui entraine des turbines reliées à des turboalternateurs qui produisent de l'électricité. L'eau du circuit secondaire se refroidit par transfert de chaleur avec celle du circuit tertiaire. L'eau de ce troisième circuit provient le plus généralement d'un fleuve ou d'une mer (le circuit tertiaire peut être éventuellement complété par des tours réfrigérantes). Les neutrons dégagés par les réactions de fission sont ralentis par le modérateur (hydrogène de l'eau) et vont servir à engendrer d'autres fissions, créant ainsi des réactions en chaînes.

Une centrale nucléaire de type REP possède trois barrières de confinement pour les éléments radioactifs :

- la première barrière est constituée par le gainage en alliage de zirconium dans lequel se trouvent le combustible et les produits de fission,
- la seconde est constituée par les éléments du circuit primaire (cuve, tuyauterie...),
- la troisième est constituée par l'enveloppe de maçonnerie abritant le réacteur.



FIGURE 1.1 – Schéma d'une centrale REP.

I. La température du circuit primaire est comprise entre 285 et 325 °C.



FIGURE 1.2 – Illustrations des mailles cristallines du zirconium.

1.1.2 Le zirconium, la zircone et les alliages

Le zirconium

Le zirconium^{II} (Zr), de numéro atomique 40, est un métal de transition appartenant à la colonne IV-b de la classification périodique des éléments, il est le voisin vertical du titane et du hafnium avec lesquelles il partage une grande affinité pour l'oxygène. Il existe deux phases cristallographiques du zirconium (figure 1.2) [5] :

- la phase α_{Zr} stable en-dessous 864 °C, cette phase est hexagonale compacte de paramètres de maille à 20 °C sous pression atmosphérique a = 3,231 Å et c = 5,148 Å,
- la phase β_{Zr} stable au-dessus de 864 °C est cubique centrée de paramètre d = 3,610 Å.

La zircone

En réagissant avec de l'oxygène, le zirconium s'oxyde selon l'équation : $Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$, pour former de la zircone ZrO_2 (dioxyde de zirconium) qui existe sous trois phases cristallographiques en fonction de la température sous 1 atm (figure 1.3) :

- pour T < 1205 °C, la zircone est sous forme monoclinique,
- pour 1205 °C < T < 1525 °C, la zircone est sous forme tétragonale (appelée aussi quadratique),
- pour 1525 °C < T, la zircone est sous forme cubique.

Le rapport des volumes molaires entre un métal et son oxyde est nommé rapport de Pilling-Bedworth (PBR). Dans sa formule générale, le PBR s'exprime ainsi : $PBR = \frac{\Omega_{Ma}O_b}{a \times \Omega_M}$, où $\Omega_{Ma}O_b$ est le volume molaire de l'oxyde et $a \times \Omega_M$ représente la multiplication du volume molaire du métal par le nombre d'atomes de métal nécessaires à la constitution d'une molécule d'oxyde. Dans le cas du zirconium et de la zircone, le rapport de Pilling-Bedworth est égal à 1,56.

Plusieurs études se sont intéressées à l'influence de la pression sur les températures de changement de phase de la zircone [6]. Ces études ont donné lieu à la création d'un diagramme d'existence des différentes phases de la zircone en fonction de la température et de la pression (figure 1.4). On voit sur le diagramme que les contraintes de compression dans la zircone abaissent la température de transition monoclinique \rightarrow quadratique. Ainsi, lors d'une oxydation à 1200 °C, il serait possible de former de la zircone quadratique [5]. On sait également que des éléments dissouts dans la zircone peuvent également modifier les températures de transformation de phase. La zircone formée sur les alliages de zirconium est sous-stœchiométrique. C'est à 1900 °C que l'écart à la stœchiométrie est maximal avec une concentration en oxygène est de 63% at (à pression atmosphérique) au lieu de 66,6% at. Les défauts majoritaires dans la zircone sont les lacunes d'oxygène, elles permettent une diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde [7].

II. Le zirconium a été découvert dans le zircon en 1789 par Martin Heinrich Klaproth (1743-1817, chimiste allemand). Il fut isolé sous forme de métal en 1824 par Jöns Jacob Berzelius (1779-1848, chimiste suédois).



FIGURE 1.3 – Illustrations des mailles cristallines de la zircone.



FIGURE 1.4 – Diagramme d'existence des phases cristallographiques de la zircone en fonction de la pression et de la température [6].

Les systèmes Zr-O et Zr-H

Le zirconium a la particularité de pouvoir accepter une grande quantité d'oxygène dans ses phases cristallographiques. La limite de solubilité de l'oxygène dans la phase α_{Zr} est de 30% at, celle de la phase β_{Zr} est de 7% at. L'oxygène occupe les sites interstitiels octaédriques. Le diagramme d'équilibre du système Zr-O [8] calculé avec le logiciel ThermoCalc et la base de données thermodynamiques Zircobase [43] est présenté dans la figure 1.5 (a). Lors de l'oxydation du zirconium par l'eau, une partie de l'hydrogène disponible après dissociation de la molécule d'eau peut diffuser dans la gaine. Aux températures de service du réacteur, quand la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal est atteinte, l'hydrogène précipite dans le métal sous formes d'hydrures qui peuvent conduire à une fragilisation de la gaine. On voit sur le diagramme binaire Zr-H (figure 1.5 (b)) que l'hydrogène stabilise la phase β_{Zr} et que l'augmentation de la teneur en hydrogène abaisse la température de la transformation de phase $\alpha_{Zr} \to \beta_{Zr}$.



FIGURE 1.5 – Diagrammes d'équilibre des systèmes Zr-O et Zr-H [43].

Les alliages de zirconium

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du zirconium pur ne sont pas suffisantes pour une utilisation en tant que gaine de combustible. C'est pourquoi, il est allié avec d'autres éléments. Ces éléments ont pour principal objectif d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion de l'alliage. Ces exigences ont permis de sélectionner plusieurs éléments d'addition [10] :

- L'oxygène, élément durcissant, est ajouté lors de l'élaboration sous forme de poudre d'oxyde ZrO_2 . Les alliages contiennent initialement entre 800 et 1400 ppm massiques (0,7%at) d'oxygène en moyenne.
- L'étain est l'élément d'addition caractéristique de la famille d'alliages "Zircaloy" ^{III}. Il améliore la résistance au fluage. Il est aussi utilisé pour contrer les effets délétères de l'azote. Aujourd'hui, l'amélioration du contrôle de la teneur en azote dans le réacteur permet de réduire la teneur en étain dans les alliages, car l'étain a tendance à diminuer la résistance à la corrosion de l'alliage.
- Le niobium est l'élément caractéristique de la famille d'alliages "Zr-Nb". Le niobium améliore les propriétés mécaniques de l'alliage, la résistance à la corrosion et réduit la prise d'hydrogène.
- Le fer et le chrome sont des éléments d'alliages introduits pour améliorer la résistance à la corrosion. Pour le Zircaloy-4, ils se présentent sous la forme de précipités intermétalliques Zr(Fe,Cr)₂ de type phase de Laves C14.

III. "Zircaloy" est la contraction de zirconium et d'alloy, alliage en anglais.

Éléments	Zircaloy-4 "standard"	Zircaloy-4 "bas étain"			
Oxygène	0,13	0,16			
Étain	1,50	1,20 - 1,50			
Fer	0,21	0,24			
Chrome	0,10	0,13			

TABLE 1.1 – Compositions des alliages de type Zircaloy-4 optimisés [11]. Les teneurs sont données en % massique.

Les alliages peuvent contenir des impuretés telles que du cobalt, du hafnium ou de l'uranium. Les teneurs tolérées de ces impuretés et les teneurs des différents éléments d'alliages sont définies dans la norme ASTM B 350. Dans cette thèse, seules des gaines en Zircaloy-4 ont été étudiées. Cet alliage est utilisé dans les REP pour le gainage du combustible et les éléments de structures. Plusieurs recherches ont été menées sur le Zircaloy-4 afin de pouvoir optimiser son comportement en corrosion. Ces études ont montré qu'en réduisant la teneur en étain il était possible d'améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage. Ainsi, de nouvelles nuances d'alliages telles que les Zircaloy-4 dits "bas étain" ont été créées. Leur compositions sont données dans le tableau 1.1.

Le Zircaloy-4 est constitué d'une matrice formée d'une solution solide Zr-Sn-O dans laquelle sont dispersés des précipités intermétalliques $Zr(Fe,Cr)_2$. La distribution et la taille des précipités sont contrôlées par les étapes de mise en forme et les traitements thermiques effectués. Le comportement en corrosion, en conditions de service d'un REP (T=320 °C et P=155 bars) de l'alliage est fortement dépendant de la taille des précipités et de leur répartition. La structure finale de la matrice est contrôlée par le traitement thermique appliqué après la dernière passe de mise en forme. Pour l'emploi des alliages dans les REP, on utilise le Zircaloy-4 sous deux formes :

- une forme détendue pour le gainage, obtenue par traitement thermique autour de 475 °C ; l'écrouissage est partiellement restauré, sans recristallisation ;
- une forme recristallisée pour les tubes guides et les pièces d'assemblage, obtenue par traitement thermique au-delà de 550 °C. Les grains sont alors équiaxes et de diamètre moyen entre 5 μm et 7 μm.

1.1.3 Mécanisme de transport atomique dans le zirconium et la zircone

La diffusion de l'oxygène dans le zirconium et dans la zircone est un des phénomènes auquel nous nous sommes particulièrement intéressés dans cette thèse. Ce paragraphe expose les différents mécanismes de transport atomique ainsi que quelques travaux dédiés à la détermination des propriétés de diffusion de l'oxygène.

Mécanisme de transport dans une couche de zircone nanométrique

Dans leurs travaux, Bakradze et al. [12] se sont intéressés aux mécanismes de transport dans la zircone pendant la croissance de l'oxyde. Pour ce faire, les auteurs ont soumis des échantillons de zirconium pur monocristallin (deux orientations cristallographiques différentes on été utilisées $\alpha_{Zr}(0001)$ et $\alpha_{Zr}(10\overline{10})$) à des oxydations séquencées sous ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂. Les échantillons ont ensuite été analysés en spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS).

En fonction des profils de distribution de l'¹⁸O obtenus, il est possible de déterminer quel processus de transport a lieu au sein de la zircone. Il y a quatre cas possibles [13, 14] (figure 1.6) :

- S'il n'y a qu'un transport d'ions métalliques à travers la couche d'oxyde, la croissance de l'oxyde se fait à l'interface oxyde/gaz. Dans ces conditions, une première couche d'oxyde se forme sous ¹⁶O₂ lors de la première séquence d'oxydation. Puis une seconde couche de zircone se forme sous ¹⁸O₂. On retrouve alors un enrichissement en 18 O à l'interface oxyde/gaz comme cela est présenté dans le schéma de la figure 1.6 (a).

- S'il n'y a qu'un transport d'anions O²⁻ à travers la couche d'oxyde via un mécanisme lacunaire ou un sous-réseau interstitiel, la croissance de l'oxyde se fait à l'interface oxyde/métal. Dans ce cas, on observe un profil de distribution d'¹⁸O comme celui présenté dans le schéma de la figure 1.6 (b).
- S'il y a un transport d'anions O²⁻ à travers la couche d'oxyde via des courts-circuits ou des joints de grain, la croissance de l'oxyde se fait à l'interface oxyde/métal. Dans ce cas, on observe un profil de diffusion de l'¹⁸O comme celui présenté dans le schéma de la figure 1.6 (c). Dans le cas d'une diffusion aux joints de grain, il est nécessaire de prendre en compte le phénomène d'échange isotopique entre l'¹⁶O et l'¹⁸O. En tenant compte de ces échanges, le profil de distribution de l'¹⁸O présenté dans le schéma de la figure 1.6 (c) est alors plus proche de celui présenté dans la figure 1.6 (d).



FIGURE 1.6 – Représentations schématiques des profils de distribution de l' 18 O dans la zircone en fonction du mode de transport atomique [12].

Les auteurs ont conduit leurs oxydations séquencées à 450 K sous une pression de gaz de 0,1 mPa. Ils précisent que le changement de séquence se fait pendant que l'échantillon est dans le four. D'après la publication, la chute de pression due à l'arrêt de l'injection d'¹⁶O₂ est rattrapée en moins de 120 s après l'injection d'¹⁸O₂. Pour toutes les oxydations, la somme des deux séquences amène à un temps d'oxydation total de 7200 s. A la suite de ces oxydations, une épaisseur de zircone de 6,5 nm a été formée sur les échantillons $\alpha_{Zr}(0001)$ et 9,2 nm sur les échantillons $\alpha_{Zr}(10\overline{10})$. Il y aurait donc une influence de l'orientation cristallographique du substrat métallique sur la croissance de l'oxyde. Après les oxydations, une couche d'aluminium est déposée sur l'oxyde pour le protéger.

Les profils des intensités $\frac{I_{18_O}}{I_{18_O}+I_{16_O}}$ mesurées au SIMS sont représentés en fonction de la profondeur du cratère et sont rassemblés dans la figure 1.7. Les échantillons portant la mention "1 : 1" sont ceux où l'épaisseur d'oxyde formée sous ¹⁶O₂ est équivalente à celle formée sous ¹⁸O₂. Les échantillons portant la mention "2 : 1" sont ceux où l'épaisseur d'oxyde formée sous ¹⁶O₂ est le double de celle formée sous ¹⁸O₂.

Dans le cas des échantillons $\alpha_{Zr}(0001)$ oxydé à 450 K pendant 2400 s sous ${}^{16}O_2$ puis 4800 s sous ${}^{18}O_2$ (figure 1.7 (a)) et $\alpha_{Zr}(10\overline{10})$ oxydé à 450 K pendant 2400 s sous ${}^{16}O_2$ puis 4800 s sous ${}^{18}O_2$ (figure 1.7 (d)), les auteurs concluent à une diffusion de l'oxygène aux joints de grain et à un échange isotopique. Dans le cas de l'échantillon $\alpha_{Zr}(0001)$ oxydé à 450 K pendant 4200 s sous ${}^{16}O_2$ puis 3000 s sous ${}^{18}O_2$ (figure 1.7 (b)), les auteurs concluent à une diffusion de l'oxygène via le mécanisme des lacunes anioniques. Ils font les mêmes conclusions dans le cas de l'échantillon $\alpha_{Zr}(10\overline{10})$ oxydé à 450 K pendant 1500 s sous ${}^{16}O_2$ puis 5700

s sous ${}^{18}O_2$ (figure 1.7 (c)).

Les auteurs rapportent que dans le cas des échantillons où l'épaisseur d'oxyde formée sous ${}^{16}O_2$ est le double de celle formée sous ${}^{18}O_2$, la contribution des joints de grain est devenue marginale lorsque l' ${}^{18}O_2$ est introduit. Ils ajoutent que pour des couches d'oxyde de l'ordre du nanomètre, la morphologie des grains peut accentuer la contribution des joints de grain dans la diffusion de l'oxygène, ce qui n'est plus le cas pour des épaisseurs de l'ordre du micromètre et au-delà. En effet, la croissance engendre une densification de la couche d'oxyde qui diminue contribution la des joints de grain. Les auteurs concluent que c'est bien le mécanisme lacunaire qui est prédominant dans la diffusion de l'oxygène à travers la zircone.

Les auteurs proposent le mécanisme de diffusion suivant : la diffusion des anions oxygène à travers la couche d'oxyde vers le métal est possible grâce à la diffusion en sens inverse des lacunes anioniques ; la présence de lacunes anioniques est due à la sous stœchiométrie de la zircone, elle-même due à la diffusion de l'oxygène dans α_{Zr} . Ainsi, à la surface de l'oxyde, la sous-stœchiométrie est très faible et elle est maximale à l'interface oxyde/métal. Il y a donc un gradient de lacunes anioniques dans l'oxyde qui permet la diffusion de l'oxygène.



FIGURE 1.7 – Rapports des intensités $\frac{I_{18O}}{I_{18O}+I_{16O}}$ mesurées au SIMS et représentés en fonction de la profondeur du cratère [12]. (a) Échantillon $\alpha_{Zr}(0001)$ oxydé à 450K pendant 2400s sous ¹⁶O₂ puis 4800s sous ¹⁸O₂. (b) Échantillon $\alpha_{Zr}(0001)$ oxydé à 450K pendant 4200s sous ¹⁶O₂ puis 3000s sous ¹⁸O₂. (c) Échantillon $\alpha_{Zr}(10\overline{10})$ oxydé à 450K pendant 1500s sous ¹⁶O₂ puis 5700s sous ¹⁸O₂. (d) Échantillon $\alpha_{Zr}(10\overline{10})$ oxydé à 450K pendant 2400s sous ¹⁸O₂.

Mécanismes de transport dans une couche de zircone micrométrique

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la croissance de la zircone se faisait principalement par diffusion de l'oxygène via le mécanisme lacunaire [12, 15]. Dans leurs travaux, Yardley et *al.* [16] ont réalisé des oxydations séquencées en autoclave sur des échantillons de ZIRLO^{IV} et de Zircaloy-4^V. La première séquence d'oxydation a été réalisée dans une autoclave à 360 °C avec de l'eau $H_2^{16}O_2$ pressurisée à 18 MPa. La chimie de l'eau contenait 1000 ppm mass. de bore et 2 ppm mass. de lithium. Les échantillons ont ensuite subi une seconde séquence d'oxydation dans une autoclave contenant un mélange de 80% $H_2^{16}O_2$ / 10% $D_2^{16}O_2$ / 10% $H_2^{18}O_2$, la pression de l'autoclave étant aussi fixée à 18 MPa. Là encore, la chimie de l'eau contenait 1000 ppm mass. de bore et 2 ppm mass. de lithium. En fonction des échantillons, la première séquence d'oxydation a duré entre 34 et 160 jours. La seconde séquence a duré 20 jours pour tous les échantillons. Ces oxydations ont permis aux auteurs de former des couches de zircone avec des épaisseurs comprises entre 1 et 6 micromètres.

Les échantillons ont ensuite été analysés en spectroscopie de masse à ionisation secondaire haute résolution. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 1.8. Dans le cas de l'échantillon de ZIRLO oxydé 34 jours en première séquence puis 20 jours en deuxième séquence (figure 1.8 (A)), le pic d'¹⁸O à l'interface oxyde/gaz permet aux auteurs de conclure à une diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde via le mécanisme lacunaire. Dans le cas de l'échantillon de ZIRLO oxydé 80 jours en première séquence puis 20 jours en deuxième source figure 1.8 (B)), les auteurs font l'hypothèse d'une porosité importante de la couche qui permettrait à l'H₂¹⁸O₂ de traverser la couche sans être dissociée. Ainsi, l'¹⁸O réagirait directement avec le zirconium à l'interface oxyde/métal sans avoir à traverser la couche d'oxyde via le sous réseau lacunaire. Les auteurs font état d'une situation similaire dans le cas de l'échantillon de ZIRLO oxydé 160 jours en première séquence puis 20 jours en deuxième séquence (figure 1.8 (C)). Ils émettent l'hypothèse qu'entre 0,5 et 2 micromètres la couche est poreuse et que l'H₂¹⁸O₂ profite de ses porosités pour diffuser. La couche d'oxyde sous-jascente (entre 2 et 5,5 micromètres) serait protectrice et l'¹⁸O diffuserait alors via le mécanisme lacunaire, cela expliquerait la présence d'un pic d'¹⁸O au milieu de la couche de zircone.

Les auteurs proposent le chemin cinétique suivant pour expliquer les différents résultats : l'oxyde initialement formé sur les échantillons est protecteur, l'oxygène y diffuse via le mécanisme lacunaire; au fur et à mesure de sa croissance, cet oxyde devient poreux par connexion des fissures circonférentielles qui se forment lors de la croissance de la couche (les auteurs émettent même l'hypothèse que des fissures radiales puissent se former dans la zircone); quand l'oxyde est devenu poreux, l'eau accède directement à l'interface métal/oxyde et l'oxygène réagi avec le métal à cette interface et il se forme alors un nouvel oxyde protecteur (ce qui explique la présence d'un pic en milieu de couche).

IV. ZIRLO : Zr-0,96Nb-0,66Sn,0,09Fe.

V. Zircaloy-4 : Zr-1,28Sn-0,11Cr-0,22Fe.



FIGURE 1.8 – Profils de distribution de l'¹⁸O et de l'¹⁶O et cartographies SIMS mesurées sur des échantillons de ZIRLO [16]. Les traits pleins représentent l'¹⁶O alors que les pointillés font référence à l'¹⁸O. (A) Échantillon de ZIRLO oxydé 34 jours en première séquence puis 20 jours en deuxième séquence. (B) Échantillon de ZIRLO oxydé 80 jours en première séquence puis 20 jours en deuxième séquence. (C) Échantillon de ZIRLO oxydé 160 jours en première séquence puis 20 jours en deuxième séquence.

Diffusion de l'oxygène dans la phase α_{Zr} mesurée par dissolution de l'oxyde

Parallèlement au mécanisme de diffusion de l'oxygène dans la zircone, il est aussi intéressant de se pencher sur la diffusion de l'oxygène dans le métal. Il est admis que l'oxygène se trouve en solution solide d'insertion dans les mailles cristallines du zirconium où il occupe les sites interstitiels octaédriques.

Dans ses travaux [17], Pemsler s'est intéressé à la diffusion de l'oxygène dans le zirconium et ses alliages à des températures comprises entre 400 et 600 °C. Pour mesurer les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le zirconium, Pemsler a procédé à la dissolution de couche de zircone formée par anodisation d'échantillons de zirconium. Les échantillons sont des plaques parallélépipédiques ($7 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$) de différents alliages. Le détail de ces alliages est donné dans le tableau 1.2. Les échantillons sont anodisés dans une solution à 1% d'hydroxyde de potassium (KOH) à des tensions comprises entre 5 et 95 V. Les différentes épaisseurs d'oxyde obtenues sont rassemblées dans le tableau 1.3. Pemsler rapporte qu'entre 5 et 65 V, l'anodisation permet de déposer 29.0 Å/V pour une anodisation de 15 min, la loi n'est plus valable pour des tensions supérieures.

Afin de mesurer le coefficient de diffusion de l'oxygène, les couches d'oxyde ont été dissoutes par recuit sous vide, soit sous vide dynamique soit sous vide statique. Pemsler rapporte que les résultats obtenus sur les échantillons traités sous vide dynamique ne sont pas reproductibles, la moindre fuite dans le système provoque une oxydation de l'échantillon. Les résultats obtenus sur les échantillons dissous sous vide statique sont beaucoup plus reproductibles. Pemsler suit la dissolution de la couche d'oxyde par variation des couleurs de la couche. Il observe d'ailleurs que la dissolution de la couche d'oxyde dépend de l'orientation des grains de phases α_{Zr} sous-jacentes. Pemsler en déduit que la diffusion de l'oxygène dépend de l'orientation des grains de métal.

En posant que le coefficient de diffusion de l'oxygène est constant au cours du temps, Pemsler obtient une relation entre le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium et le déplacement de l'interface métal/oxyde.

$$D = \frac{1}{4 \times b^2} \times \left(\frac{x'}{\sqrt{t}}\right)^2 \tag{1.1}$$

Avec :

- − D : le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium,
 − b : un coefficient satisfaisant l'équation b (1 + erf(b)) = ¹/_{√t} × ^C/_{mo} × e^{-b²},
- -t: le temps,
- -x': le déplacement de l'interface métal/oxyde,
- $-C_O$: la différence des concentrations d'oxygène à l'interface métal/oxyde entre la zircone et le métal,
- $-m_O$: la quantité d'oxygène prise dans la zircone pour former 1 cm³ de phase α_{Zr} .

Les coefficients de diffusion obtenus par Pemsler entre 400 et 600 °C sont présentés dans la figure 1.9. Le coefficient de diffusion issu de l'étude de Pemsler est donné par $D = 5, 2 \times exp\left(\frac{50800\pm870}{RT}\right)$ (cm²/s). Pemsler nuance la valeur obtenue en expliquant que l'orientation cristallographique des mailles hexagonales d' α_{Zr} peuvent modifier le coefficient de diffusion d'un facteur deux. Le coefficient de diffusion est maximum lorsque l'axe c de la maille hexagonale fait un angle de 70° avec la normale au plan de l'échantillon, il est minimal lorsque l'axe c est parallèle au plan de l'échantillon. Cette dépendance n'est pas expliquée dans l'article [17].

Alliages	Zr	Fe	Ni	Cr	Sn	Hf
Zirconium haute pureté	≈1	-	-	-	-	traces
Zircaloy-2	bal.	0,12	0,05	0,10	1,50	-
Zircaloy-3A	bal.	0,25	-	-	0,25	-
Zirconium allié	bal.	-	0,62	-	-	-
Zirconium allié	bal.	-	-	0,93	-	-
Zirconium allié	bal.	0,82	0,13	0,95	-	-

TABLE 1.2 – Alliages des échantillons utilisés dans les travaux de Pemsler [17]. Les concentrations sont données en pourcentages massiques.

TABLE 1.3 – Correspondance entre la tension appliquée et l'épaisseur d'oxyde formée [17].

Tension	5	7,5	15	$22,\!5$	30	$37,\!5$	50	65
Épaisseurs en micromètres	0,0145	0,0218	0,0435	0,0653	0,0870	0,1088	$0,\!1450$	$0,\!1885$



FIGURE 1.9 – Coefficients de diffusion de l'oxygène dans la phase α_{Zr} (sur zirconium pur) obtenus par Pemsler par dissolution d'une couche d'oxyde formée sur des échantillons de zirconium. [17].



FIGURE 1.10 – Schéma d'un assemblage REP et d'une gaine de combustible (droite).

1.1.4 La gaine de combustible

Les gaines de combustible se présentent comme des tubes de 4 m de long, de 9,5 mm de diamètre externe et de 570 μ m d'épaisseur. Le combustible UO₂ est introduit dans ces tubes sous forme de pastilles cylindriques d'environ 8 mm de diamètre au nombre de 265 pastilles par crayon de réacteur de 900 MW. Une surpression initiale d'hélium de 21 à 30 bars est créée dans le tube avant de le boucher de manière étanche. Cette surpression interne permet de contrebalancer la pression externe de l'eau du réacteur (155 bars) et d'éviter l'écrasement de la gaine sur le combustible. On appelle « crayons combustibles » les gaines ainsi chargées et bouchées (figure 1.10). Ces crayons sont arrangés dans des assemblages à base carrée. Chaque assemblage (figure 1.10) de réacteur de 900 MW contient 264 crayons de combustible, mesure $L \times l \times h$ en mm : $214 \times 214 \times 4058$ et pèse 670 kg. Les cycles d'irradiation (ou campagnes d'irradiation) qui correspondent au temps de fonctionnement du cœur varient entre 12 et 18 mois. Entre chaque cycle, la portion des assemblages la plus ancienne est remplacée [18].

1.1.5 L'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire - APRP

Les conditions de cette étude sont celles de l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire. Ce scénario accidentel est étudié au moment du dimensionnement de la centrale.

Le scénario APRP

L'APRP est un accident hypothétique qui pourrait se présenter si une brèche apparaissait dans le circuit primaire de la centrale. Le scénario dépend étroitement de la taille de la brèche et de sa localisation dans le circuit primaire. Le scénario utilisé dans les critères de sûreté actuel est celui dans lequel une brèche importante apparaitrait dans le circuit. La brèche engendrerait une dépressurisation du circuit primaire. L'eau du caloporteur se transformerait en vapeur. Au niveau de la gaine, l'évacuation des calories se ferait moins bien car la vapeur est un plus mauvais caloporteur que l'eau. Il y aurait une augmentation de la température des gaines, de l'ordre de 10 à 25 °C/s, par transfert rapide de l'énergie thermique emmagasinée dans le combustible de l'ordre de 10 à 20 W · /cm (figure 1.11 (a)). Dans ce scénario thermique, seule la puissance résiduelle contenue dans le combustible intervient. En effet, dans les premiers instants de l'accident, les réactions de fission sont immédiatement stoppées par la chute automatique des barres de contrôle (absorbeurs neutroniques). Avant que les injecteurs de sécurité ne se déclenchent et refroidissent la totalité du cœur et des assemblages (on parle de "renoyage"), les gaines subiraient une oxydation de courte durée (inférieure à 1500 s) sous vapeur à haute température (typiquement entre 800 et 1200 °C selon la hauteur sur le crayon et la position du crayon dans le cœur). Le scénario thermique de l'APRP peut être schématisé tel que présenté en figure 1.11 (b). Des critères de sûreté sont établis pour garantir l'intégrité des gaines et du cœur du réacteur. Ces critères fixent la température maximale de l'APRP à 1204 °C (température au-dessus de laquelle la réaction d'oxydation peut fragiliser fortement la gaine). Par ailleurs, l'oxydation ne doit pas dépasser un ECR ^{VI} de 17%.

Les conséquences de l'APRP

Les conséquences de l'APRP sont nombreuses pour la gaine. Elle subit une oxydation importante due au transitoire en température (figure 1.11 (b)) avec une diffusion ^{VII} importante d'oxygène à travers la couche d'oxyde et dans le métal. Plusieurs transformations de phase ont lieu dans la gaine lors du chemin thermique qui caractérise l'APRP. Les transformations de phase et l'évolution de la gaine sont explicitées dans la figure 1.12. Dans ces schémas nous avons choisis de ne traiter que l'oxydation en face externe mais il est important de noter que la gaine subi aussi d'importantes contraintes mécaniques de fluage pendant le transitoire.

- Avant la brèche \mathbb{O} : La gaine en alliage de zirconium est en phase α_{Zr} avec une couche d'oxyde monoclinique ZrO_2 formée lors du fonctionnement normal du réacteur.
- Après la brèche \mathfrak{D} : L'incursion à haute température entraine un changement de phase du zirconium, il passe en phase β_{Zr} stable à haute température. La zircone passe en phase tétragonale.
- Palier à haute température ③: Avant que les injecteurs de sécurité ne se déclenchent, les gaines peuvent rester un certain temps à haute température, typiquement entre une dizaine de secondes et quelques minutes. Durant ce palier, une quantité significative d'oxygène diffuse dans le substrat métallique à partir de l'interface métal/oxyde. En accord avec le diagramme de phases Zr-O (figure 1.5), on observe la croissance, à l'interface métal/oxyde, d'une phase $\alpha_{Zr}(O)$ hexagonale compacte, stabilisée par l'oxygène. Cette phase peut contenir jusqu'à 29%at. d'oxygène ^{VIII}.
- Déclenchement des injecteurs et trempe \circledast : Le cœur est renoyé rapidement par remplissage de la cuve avec de l'eau. Les phases formées à haute température ZrO_2 et $\alpha_{Zr}(O)$ sont figées lors de la trempe. La phase β_{Zr} , dont le refroidissement est plus lent, se retransforme en une phase α'_{Zr} , cette transformation est semblable à une transformation martensitique. Bien qu'elle ait la même structure cristalline que la phase α_{Zr} , la phase α'_{Zr} ne possède pas les mêmes propriétés (par exemple du point de vue de la répartition des éléments d'alliages dans chaque phase, la majeure partie des éléments tels que Fe et Cr sont repoussés dans la phase β_{Zr} à haute température lors de la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ puis piégés dans la phase α'_{Zr} lors du refroidissement). Visuellement, la phase α'_{Zr} présente une texture lamellaire. Aussi, après refroidissement, pour pouvoir différencier les deux phases, α'_{Zr} est souvent nommée ex- β_{Zr} .

Les épaisseurs des couches ZrO_2 et $\alpha_{Zr}(O)$ dépendent du temps passé à haute température. Il est très important de noter que ces phases riches en oxygène sont fragiles. Seule la phase dite ex- β_{Zr} assure une certaine ductilité après le transitoire. Aussi, pour garantir l'intégrité du gainage, il faut que l'épaisseur résiduelle de cette phase soit suffisante et qu'elle contienne moins d'une certaine quantité d'oxygène. Dans ses travaux, Hobson [19] détermine la quantité d'oxygène au dessus de laquelle la phase ex- β_{Zr} autour de 0,7 % massique d'oxygène. Plus récemment, Brachet et *al.* [1] ont estimé cette valeur autour de 0,4 % massique d'oxygène.

VI. Le taux d'oxydation ou ECR (*Equivalent Cladding Reacted*) est défini comme le pourcentage d'épaisseur de gaine métallique consommée par la formation de zircone pendant l'oxydation à haute température. La notion d'ECR suppose que l'oxyde formé est parfaitement stœchiométrique et que tout l'oxygène absorbé sert à la réaction d'oxydation (pas de diffusion de l'oxygène dans le métal).

VII. La diffusion est thermiquement activée.

VIII. L'oxygène occupe les sites interstitiels octaédriques de la structure cristalline.

Tout au long du transitoire, l'oxygène diffuse dans l'épaisseur de la gaine. Nous avons vu, que l'oxygène diffuse via le mécanisme des lacunes anioniques dans la couche d'oxyde et via les sites interstitiels dans les phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr} . La figure 1.13 donne un aperçu du profil de diffusion de l'oxygène dans la gaine avec les positions des trois interfaces : vapeur/oxyde, oxyde/ $\alpha_{Zr}(O)$ et $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$.

Notons que lors de l'APRP, la pression des gaz contenus dans la gaine (surpression d'hélium et produits de fission volatiles) peut générer un effet de ballonnement de la gaine (fluage sous pression interne) puisque la pression interne n'est plus compensée par celle du caloporteur externe. Dans des cas extrêmes, ce ballonnement peut conduire à un éclatement de la gaine. L'effet de ballonnement ne sera pas abordé dans cette étude.



(a) Transitoire en température d'un scénario APRP de dimensionnement (cas d'un brèche importante dans le circuit primaire).



(b) Représentation schématique d'un transitoire APRP.

FIGURE 1.11 – Transitoires APRP.



FIGURE 1.12 – Représentations schématiques de l'évolution de la gaine au cours d'un transitoire APRP. Dans ces schémas, il est fait l'hypothèse que l'intégrité de la gaine est conservée tout au long du scénario APRP.



FIGURE 1.13 – Représentation schématique du profil de diffusion de l'oxygène dans la gaine après le transitoire APRP.

1.2 Étude bibliographique sur l'oxydation des gaines en alliage de zirconium

L'oxydation des alliages de zirconium en condition APRP est étudiée depuis les années 1960. Dans ce paragraphe, un rappel est présenté sur l'oxydation des alliages de zirconium dans les conditions de service du réacteur REP. Puis, seront présentées les oxydations dans les conditions de l'APRP en s'intéressant plus spécifiquement aux effets de l'hydrogène et à l'influence de la présence d'une couche de pré-oxyde sur le comportement des gaines à haute température.

1.2.1 Oxydation des gaines dans les conditions de service du réacteur

Dans les conditions de service du réacteur (T ≈ 320 °C, P = 155 bars), la surface externe des gaines est en contact avec l'eau du caloporteur. Ainsi, le zirconium peut s'oxyder selon la réaction de l'équation 1.2 :

$$Zr_{(s)} + 2H_2O_{(aq)} \rightarrow ZrO_{2(s)} + 2xH_{2(g)} + 4(1-x)H_{(diff)}$$
 (1.2)

Les molécules d'eau sont dissociées à la surface de la gaine puis l'oxygène diffuse à travers la couche d'oxyde par un mécanisme lacunaire sous forme d'anions O^{2-} jusqu'à l'interface métal/oxyde et alimente la croissance de l'oxyde. La quantité $4x^{IX}$ d'atomes d'hydrogène (H) produite par la réaction d'oxydation se recombine en $H_{2(g)}$ et est relâchée dans l'eau. La quantité 4(1-x) d'atomes d'hydrogène diffuse quant à elle à l'intérieur de la couche d'oxyde et du métal. Des caractérisations réalisées sur les gaines en Zircaloy-4 après leur service en réacteur montrent une prise d'hydrogène d'environ 600 ppm massique ^X (ce qui correspond à x = 0,99985) pour un taux de combustion de 60 GWj/tU ^{XI} [20].

De nombreux auteurs ont montré que la cinétique de croissance de la zircone suit deux régimes (nous citerons ici les références de Kofstad [21] et Parise [22]) : le régime pré-transtoire et le régime post-transitoire.

- Dans le régime pré-transitoire, la croissance de l'oxyde suit une loi parabolique. Au début de l'oxydation, les grains de zircone qui se forment sont équiaxes. Puis, lors de la croissance anionique de la couche d'oxyde, les grains de zircone croissent sous une forme allongée perpendiculairement à l'interface métal/oxyde. En raison de la différence de volume molaire entre l'oxyde et le métal (PBR = 1,56), l'oxyde subit des contraintes de compression qui provoquent la formation de fissures. L'oxygène pénètre alors dans les fissures de l'oxyde et accède plus rapidement à l'interface métal/oxyde. Il se forme alors une x=couche d'oxyde protectrice et une nouvelle cinétique parabolique commence. Globalement, la cinétique d'oxydation se présente comme une suite de paraboles [23], chacune s'arrêtant par fissuration de la couche d'oxyde (figure 1.14),
- les travaux de Parise et al. [22] ont montrés que la zircone qui croit à l'interface métal/oxyde est un mélange de zircone monoclique et de zircone tétragonale. Sur environ 1 μm après l'interface, on trouve 60% de phase monoclinique et 40% de phase tétragonale. Sur les 2 à 3 μm suivants, on trouve 75% de phase monoclinique et 25% de phase tétragonale [22]. Ceci s'explique par le fait que, les contraintes de compression que subit l'oxyde à l'interface métal/oxyde stabilise la zircone tétragonale (comme cela est montré dans le diagramme d'existence des phases cristallographiques de la zircone en fonction de la pression et de la température, figure 1.4). Plus on s'éloigne de l'interface, moins les contraintes sont importantes. Quand les contraintes ne sont plus suffisantes pour stabiliser la zircone tétragonale, celle-ci se retransforme en zircone monoclinique donnant un oxyde plus ou moins poreux (le volume molaire de la zircone monoclinique étant plus faible que celui de la zircone tétragonale). Les travaux de Parise et al. [22] montrent que l'épaisseur de zircone protectrice reste globalement la même tout au long de l'oxydation car il y a une avancée concomitante de l'interface métal/oxyde et du front de retransformation de la zircone.

IX. x représentent la fraction de l'hydrogène qui est relâchée par rapport à celui qui diffuse.

X. C'est la teneur la plus élevée constatée, la prise d'hydrogène dépend de la position du crayon dans le cœur et de la hauteur sur le crayon.

XI. Puissance en gigawatt produite par jour et par tonne d'uranium.


FIGURE 1.14 – Illustration du mécanisme de croissance de la zircone dans les conditions de service du réacteur [23].



FIGURE 1.15 – Micrographie d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé 1328 jours en autoclave à 360 °C en chimie de type REP (l'eau contient du bore et du lithium). La couche de zircone mesure 30 μ m.

La figure 1.15 présente la micrographie (réalisée pendant cette thèse) d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé 1328 jours en autoclave à 360 °C en chimie REP. La couche de zircone mesure $30 \ \mu\text{m}$, elle est représentative des couches d'oxyde formées à basse température en conditions REP.

Les éléments d'addition (Fe, Cr et Sn) ont une influence sur le comportement en corrosion des alliages à base de zirconium. Le fer et le chrome améliorent la résistance à la corrosion de l'alliage. Ils sont présents sous la forme de précipités $Zr(Fe,Cr)_2$, le comportement de l'alliage vis-à-vis de la corrosion est étroitement lié à la taille des précipités et à leur distribution dans l'alliage [24], plus celle-ci est homogène plus la résistance de l'alliage à la corrosion est améliorée. La figure 1.16 montre que les tendances ne sont pas les mêmes pour les REP et les REB^{XII}. La teneur en étain influence fortement la cinétique de corrosion du Zy-4. Sur le graphique de la figure 1.17, représentant le gain de masse en fonction du temps, on voit que la diminution de la teneur en étain réduit le gain de masse global de l'alliage et allonge les cycles d'oxydation. Dans les conditions de service d'un réacteur REP, on considère que la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la gaine est négligeable.

XII. REB : Réacteurs à Eau Bouillante.



FIGURE 1.16 – Influence de la taille des précipités sur le comportement en corrosion des Zircaloy [24].



FIGURE 1.17 – Impact de l'étain sur la cinétique de corrosion du Zircaloy-4. Test réalisé en autoclave à 350 °C sous 17 MPa de pression. les abscisses représentent le temps en jour et les ordonnées le gain de masse [25].

1.2.2 Oxydation des gaines en conditions APRP.

Après avoir présenté les travaux réalisés sur l'oxydation des alliages de zirconium, nous allons nous intéresser aux travaux d'oxydation menés dans les conditions particulières de l'APRP. Rappelons que durant l'APRP, la gaine peut subir une oxydation sous vapeur d'eau à une température comprise entre 800 °C et 1200 °C pendant une durée maximum d'environ 1500 s.

La première partie de ce paragraphe est consacrée aux travaux réalisés sur l'oxydation des gaines en conditions APRP. La suite du paragraphe est dédiée aux aspects spécifiques de l'effet de l'hydrogène sur l'oxydation des gaines (seconde partie) et aux effets d'une couche de pré-oxyde sur l'oxydation des gaines (troisième partie).

Oxydation à haute température.

Travaux de Baker et Just Baker et Just publient une corrélation entre la température et la cinétique d'oxydation en 1962 [26] en s'appuyant sur les travaux de Bostrom [27] et Lemmon [28]. Les travaux de Baker et Just s'intéressent plus spécifiquement à la possibilité d'une réaction violente à haute température entre le zirconium et l'eau avec un dégagement important de chaleur et d'hydrogène (celle-ci pouvant induire un risque d'explosion). Ils réalisèrent plusieurs études sur un domaine de température entre 1500 °C et le point de fusion du zirconium à 1852 °C. Toutes ces mesures sont compilées dans la corrélation présentée dans la figure 1.18. La constante de réaction retenue est la suivante : $k_p = 33, 3.10^6 \times exp\left(\frac{-190360}{RT}\right)$ (mg $Zr/cm^2)^2/s$. C'est cette corrélation historique qui est encore aujourd'hui utilisée dans les calculs des critères de l'APRP.



FIGURE 1.18 – Corrélation de Baker-Just établie sur les travaux de ces derniers [26], de Bostrom [27] et de Lemmon [28].

Synthèse de Ocken Ocken publie en 1980 une synthèse des travaux réalisés dans les années 1960 et 1970 sur les oxydations isothermes à haute température des alliages de zirconium [29]. Le tableau 1.4 regroupe les différentes valeurs des constantes d'oxydation obtenues. Ocken insiste sur les conséquences du mode de chauffage sur le comportement du matériau. D'après lui, le chauffage interne induit un gradient de température décroissant dans l'épaisseur de la gaine depuis l'intérieur vers l'extérieur, alors que l'inverse se

Auteurs	Alliage	Chauffage	Conditions	Température	$D_0 \ (\mathrm{cm}^2/\mathrm{s})$	$E_A (J.mol^{-1})$
Biederman	Zy-4	Effet Joule	Vapeur	871 - 1482°C	0,310	139600
Westerman-Hesson	Zy-4	Inductif	Vapeur	973 - 1252°C	0,522	145200
Urbanic-Heidrick	Zy-2, 4	Inductif	Vapeur	1050 - 1850°C	0,296	139800
Suzuki-Kawasaki	Zy-4	Externe	Vapeur	900 - 1330°C	3,80	170400
Cathcart-Pawel	Zy-4	Externe	Vapeur	900 - 1500°C	2,94	167100
Brown-Healey	Zy-2	Externe	_	1000 - 1400°C	3,64	174000
Leistikow-Schanz	Zy-4	Externe	Vapeur+He	600 - 1600°C	4,26	174300

TABLE 1.4 – Récapitulatif des constantes d'oxydation $k_p = D_0 \times exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ des essais menés dans les années 1960 et 1970 [29].

produit dans le cas d'un chauffage externe. Cette différence se ressent dans la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal et donc sur les cinétiques d'oxydation. Ocken propose que la corrélation de Baker et Just soit remplacée par celle issue des essais en chauffage interne : $k_p = 0,333 \times exp\left(\frac{-140600\pm10000}{RT}\right)$ (mg Zr/cm²)²/s. Pour cela il se base sur les considérations suivantes :

- le chauffage par induction correspond à la situation d'un crayon en réacteur,
- le domaine de température de l'APRP se situe entre 900 et 1300 °C,
- la corrélation "chauffage interne" est conservative (par rapport à celle de Baker-Just) vers les températures basses du domaine APRP, surtout en-dessous de 1000 °C où le domaine est moins bien étudié du fait des transformations de phase du zirconium et de la zircone.

La corrélation de Baker et Just, ou celle proposée par Ocken, caractérise l'oxydation par la simple donnée du gain de masse total. Ce gain de masse global peut être traduit en épaisseur d'oxyde équivalente si l'on néglige le phénomène de dissolution dans le métal. C'est ainsi qu'est évalué l'ECR. Cependant, le phénomène de dissolution de l'oxygène dans le métal influence de manière très significative la cinétique de gain de masse. Ce phénomène est lié à la limite de solubilité élevée de l'oxygène dans le zirconium à haute température (environ 30% at dans la phase α_{Zr}).

Oxydation à haute-température dans l'installation DEZIROX L'installation DEZIROX [1] est un des dispositifs disponibles au Service de Recherche en Métallurgie Appliquée du CEA pour l'oxydation isotherme sous vapeur des gaines. Cette installation permet de réaliser des essais d'oxydation sous vapeur entre 1000 et 1250 °C suivi d'une trempe à l'eau. Ces essais de courtes durées sont réalisés sur des morceaux de gaine de 15 cm de long, le but étant ainsi d'obtenir un essai d'oxydation sur gaines représentatif des conditions APRP. Après l'essai, les échantillons sont pesés pour déterminer leur taux d'oxydation ECR ^{XIII}. Les échantillons servent ensuite à des essais mécaniques (compression d'anneau, flexion, résilience) pour déterminer la "ductilité résiduelle" de la gaine après l'oxydation. Parallèlement, les échantillons sont observés en microscopie optique pour mesurer l'épaisseur des phases, ainsi qu'à la microsonde électronique de Castaing pour réaliser des profils de diffusion de l'oxygène et déterminer la composition des phases.

La figure 1.19 montre une cinétique d'oxydation obtenue sur un échantillon de Zircaloy-4 vierge oxydé à 1200 °C dans l'installation DEZIROX [2]. La cinétique d'oxydation suit une loi parabolique. La figure 1.21 présente les profils de diffusion de l'oxygène mesurés à la microsonde électronique de Castaing sur des échantillons de Zy-4 oxydés sous vapeur à 1200 °C pendant 55, 187, 520 et 1492 s. Les profils présentés ont été

XIII. Il est possible de déterminer l'ECR d'un échantillon par pesées avant et après essai. Le détail de ce calcul est présenté dans l'Annexe.



FIGURE 1.19 – Cinétique d'oxydation d'un échantillon de Zy-4 vierge oxydé à 1200 °C dans l'installation DEZIROX [2].

mesurés dans le métal, l'interface métal/oxyde se trouve à l'origine des profils. Pour les trois premiers essais (55, 187 et 520 s), la démarcation entre les phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr} est clairement visible et on peut observer la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ avec le temps par déplacement de l'interface. Les profils montrent que le déplacement de l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$, contrôlé par le bilan des flux d'oxygène de chaque côté de l'interface, se fait de manière homogène et l'interface entre les deux phases est plane. La transformation $\beta_{Zr} \to \alpha_{Zr}(O)$ intervient lorsque la teneur en oxygène dans les premiers mailles cristallines de la phase β_{Zr} derrière l'interface dépasse la limite de solubilité de celle-ci, les mailles cristallines subissent une transformation de phase et passent d'une structure cubique centrée à une structure hexagonale compacte caractéristique de la phase $\alpha_{Zr}(O)$.

L'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ n'est pas clairement identifiable sur le profil à 1492 s. On constate que le profil d'oxygène dans la phase β_{Zr} présente des fluctuations qui correspondent à des incursions de $\alpha_{Zr}(O)$ dans la phase β_{Zr} . Ces incursions ont été observées dans les années 1980 par Pawel et *al.* [30] lors d'oxydations de longues durées. Brachet a réalisé des observations similaires en 2001 visibles dans la figure 1.20 [1]. La formation de ces incursions est due à la concentration d'oxygène dans la phase β_{Zr} . Tant que la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} n'est pas atteinte, le déplacement de l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ se fait de manière homogène. Pawel et Brachet émettent dans leurs études respectives, l'hypothèse que pour un ECR supérieur à 10% la teneur en oxygène dans la phase β_{Zr} est telle que le déplacement de l'interface ne peut plus se faire de manière homogène. Il y aurait alors germination de nodules de phase $\alpha_{Zr}(O)$ aux joints de grain de la phase β_{Zr} . Pawel précise que cela se produirait pour une teneur en oxygène dans la phase β_{Zr} supérieur à 80% de la limite de solubilité. Avec le temps, ces nodules grandiraient par apport d'oxygène jusqu'à l'interface interne de la gaine, la rendant ainsi complètement fragile. Au-delà d'un certain temps d'oxydation, apparait alors le domaine biphasé $\alpha_{Zr}(O) + \beta_{Zr}$. Ce domaine est composé de ramifications en trois dimensions de phase $\alpha_{Zr}(O)$ à l'intérieur de la phase β_{Zr} .



FIGURE 1.20 – Micrographie obtenue en électrons rétrodiffusés de l'oxygène obtenue à la microsonde électronique sur un échantillon de Zircaloy-4 oxydé à 1100 °C pendant 3100 s. la concentration en oxygène est donnée par le dégradé de gris, la concentration la plus forte étant associée à la couleur la plus claire [1].



FIGURE 1.21 – Profils de diffusion de l'oxygène mesurés à la microsonde électronique de Castaing sur des échantillons de Zy-4 vierges oxydés à 1200 °C dans l'installation DEZIROX [31]. Le graphique (b) présente les profils centrés dans la phase $\exp\beta_{Zr}$.

Etudes consacrées à l'effet de l'hydrogène contenu dans les gaines sur leur comportement lors d'oxydation de type APRP.

Intéressons nous maintenant aux études menées sur l'effet de l'hydrogène contenu dans les gaines lors des oxydations à haute température.

Pré-requis sur la diffusion de l'hydrogène dans la gaine : Dans les conditions de service du réacteur, durant l'oxydation des gaines, une partie de l'hydrogène apparu lors de la dissociation de la molécule d'eau à la surface de la gaine peut diffuser à l'intérieur de celle-ci. Mardon et *al.* [20] rapportent que la teneur maximale d'hydrogène observée dans des gaines en Zircaloy-4 est de 600 ppm massique après leur service en réacteur. La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium suit la loi de Sieverts (eq. 1.3) [32] :

$$X_H = exp\left(\frac{\Delta_{diss}S}{R} - \frac{\Delta_{diss}H}{RT}\right) \times \sqrt{p_{H_2}}$$
(1.3)

Le diagramme de phase Zr-H (figure 1.5 (b)) montre que la phase α_{Zr} peut contenir jusqu'à 6 % at d'hydrogène, alors que la phase β_{Zr} peut en contenir au maximum de 53% at. à 861 °C.

Suite aux nombreux essais d'oxydation réalisés sur des gaines, il est généralement admis que l'absorption d'hydrogène ne se fait qu'à basse température, il n'y aurait pas d'absorption lors d'oxydations à haute température de type APRP. Cependant, certains points de vue divergent quant à une possible prise d'hydrogène à haute température. Grosse et al. [33] ainsi que Kim et al. [34] rapportent des prises d'hydrogène significatives sur des échantillons de Zircaloy-4 oxydés sous vapeur à haute température. Ces publications ont fait l'objet d'une lettre à l'éditeur dans laquelle Brachet et Vandenberghe [35] citent plusieurs travaux du CEA mais aussi ceux d'autres organismes de recherche internationaux XIV réalisés sur des échantillons de Zircaloy-4 oxydés entre 1100 et 1250 °C pour lesquels aucune prise d'hydrogène significative n'a été constatée. Brachet et Vandenberghe expliquent que l'apparition précoce d'un régime d'oxydation de type breakaway pourrait engendrer la formation d'un oxyde non protecteur. D'après les auteurs, cette apparition précoce du breakaway pourrait être due au processus de fabrication des gaines et au polissage final qu'elles subissent. Ils ajoutent que des essais menés à ANL montrent qu'un polissage électrochimique à base d'acide fluorhydrique, réalisé avant l'oxydation à haute température, peut conduire à un état de surface qui favorise l'apparition précoce du breakaway. Cette technique a été utilisée dans les travaux de Kim et al.. Enfin, Brachet et Vendenberghe rapportent que durant l'oxydation à haute température, il est possible de constater une prise d'hydrogène lorsque que le flux de vapeur qui balaye l'échantillon n'est pas suffisant. Dans ces conditions, l'hydrogène relâché reste proche de l'échantillon créant une atmosphère enrichie en hydrogène autour de celui-ci. Il semblerait donc que les résultats mentionnés dans [33] et [34] soient à considérer avec prudence.

Programme HYDRAZIR : Des études ont été menées de 1997 à 2000 dans le cadre du programme HYDRAZIR par EDF ^{XV} et l'IRSN ^{XVI} [36] pour comprendre les effets de l'hydrogène sur le comportement des gaines à haute température. Ces essais portaient sur des échantillons de Zircaloy-4 pré-hydrurés entre 0 et 5000 ppm massique d'hydrogène. Les résultats tendaient à montrer que l'hydrogène avait un effet délétère sur la résistance à la corrosion. Cependant, il est apparu après coup que ces essais, bien qu'ayant permis de comprendre une partie des phénomènes liés à l'oxydation, comportaient des incohérences significatives. Par exemple, une différence a été relevée entre les cinétiques d'oxydation des essais réalisés en 1997 et en 1999. En effet, les dosages des échantillons chargés à 5000 ppm massique d'hydrogène ont fait apparaitre des pollutions parasites d'azote et/ou d'oxygène suite au chargement. Certains échantillons comportaient jusqu'à 4000 ppm massique d'oxygène et 970 ppm massique d'azote [37]. De plus, des hétérogénéités de chargement ont été relevées dans la circonférence des échantillons, il semble que le système de chauffage inductif assuré par un solénoïde haute-fréquence ait été détérioré par l'environnement de vapeur d'eau lors des essais d'oxydation. En effet, certaines spires froides du système ont perdu leur isolation électrique à cause

XIV. KAERI : Korea Atomic Energy Research Institute, KFKI : Hungarian Academy of Sciences, KFKI Research Institutes, KITKarlsruher Institut für Technologie (Institut de technologie de Karlsruhe) et ANL : Argone National Laboratory XV. EDF : Électricité De France

XVI. IRSN : Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire

de la condensation de vapeur sur les spires induisant ainsi des courts-circuits. Toutes ces perturbations ont engendré des disparités dans les résultats et ont obligé les expérimentateurs à reprendre une grande partie de leurs essais.

Programme CINOG : Le programme CINOG [38] a été réalisé par le CEA, EDF et AREVA à la demande de l'IRSN. Dans ce programme, des oxydations à 1200 °C ont été réalisées sur des échantillons de Zircaloy-4 pré-hydrurés à 200 et 6000 ppm massique. Les résultats des mesures de gain de masse montrent que les cinétiques d'oxydation sont très similaires à celles des échantillons non hydrurés. Le programme conclut donc qu'il n'y a pas d'influence majeure de l'hydrogène sur la cinétique d'oxydation. Des résultats semblables ont été trouvés à JAEA ^{XVII} [39] à partir de comparaisons entre des échantillons de Zircaloy-4 vierges et pré-hydrurés à 1600 ppm massique oxydés en vapeur à des températures constantes entre 500 et 1300 °C.

Essais effectués au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) : Des essais ont été effectués au CEA à partir de 2008 [40] sur des échantillons de Zy-4 pré-hydrurés pour différents chargements allant de 80 à 600 ppm massique d'hydrogène. Les échantillons ont ensuite été oxydés sous vapeur dans l'installation DEZIROX à 1100, 1150, 1200 et 1250 °C. Brachet et al. rapportent que la teneur en hydrogène n'a pas d'influence sur la cinétique d'oxydation des échantillons comme cela avait été montré dans le programme CINOG [38]. Ces échantillons ont ensuite été analysés en μ -ERDA ^{XVIII}. Ainsi, C. Raepsaet et al. ont pu cartographier en surface d'un échantillon de Zircaloy-4 la concentration en hydrogène [41]. Les résultats montrent que la quasi totalité de l'hydrogène est concentré dans la phase ex- β_{Zr} , et qu'il y a une surconcentration locale d'hydrogène juste derrière l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ (figure 1.22). De plus, Brachet et al. rapportent que le fer et le chrome se concentrent aussi dans la phase β_{Zr} à haute température [1], le chrome a la même tendance que l'hydrogène à ségréger juste derrière l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ du fait de sa diffusion plus lente que l'avancée de l'interface. La figure 1.23 montre une micrographie en électrons rétro-diffusés d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé sous vapeur 1530 s à 1100 °C. Deux profils de concentration du fer et du chrome y ont été mesurés à la microsonde électronique. On voit clairement que la concentration du fer dans la phase ex- β_{Zr} et la ségrégation du chrome derrière l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$. Ainsi, à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ la chimie de l'alliage est très particulière à haute température. Brachet et al. montrent que ces ségrégations en hydrogène augmentent la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} . Cette constatation se retrouve sur les profils de la figure 1.24, la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase $\exp{-\beta_{Zr}}$ augmente avec la concentration en hydrogène. En effet, ces observations sont en accord avec les données thermodynamiques, Toffolon et al. [42] ont réalisé des calculs thermodynamiques au moyen du logiciel ThermoCalc et de la Zircobase ^{XIX} montrent que l'hydrogène est un élément stabilisant la phase β_{Zr} . C'est ce que montre la coupe isoplèthe tracée en figure 1.25. La figure 1.26 montre clairement que la limite de solubilité de l'oxygène augmente dans la phase β_{Zr} avec la teneur en hydrogène.

XVII. JAEA : Japan Atomic Energy Agency

XVIII. ERDA : Electron Recoil Detection Analysis.

XIX. La zircobase est une base de données thermodynamiques dédiée aux alliages de zirconium qui est développée au CEA depuis plusieurs années [43].



FIGURE 1.22 – Cartographie quantitative de l'hydrogène obtenue en micro-ERDA sur un échantillon de Zircaloy-4 pré-hydrurés à 600 ppm d'hydrogène puis oxydé sous vapeur 50 s à 1200 °C [41]. Le profil d'hydrogène est obtenu à partir de la cartographie.



FIGURE 1.23 – Micrographie en électrons rétro-diffusés d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé sous vapeur 1530 s à 1100 °C avec deux profils de concentration du fer et du chrome mesurés à la microsonde éléctronique [1].



FIGURE 1.24 – Profils de diffusion de l'oxygène mesurés dans la phase ex- β_{Zr} à la microsonde électronique de Castaing sur des échantillons de Zircaloy-4 pré-hydrurés (0, 80, 150, 300 et 600 ppm massique d'hydrogène), puis oxydés sous vapeur 1200 s à 1200 °C [42] (la remontée du profil "H=600 ppm" en bout de gaine est due à un très léger phénomène d'oxydation interne).



FIGURE 1.25 – Section isoplèthe calculée avec ThermoCalc et la Zircobase pour un alliage de Zircaloy-4 en fonction de la teneur en hydrogène. [42].



FIGURE 1.26 – Calculs de la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} à 900, 1100 et 1200 °C en fonction de la teneur en hydrogène [42].

Essais de Négyesi et al. Les effets de l'hydrogène sur la diffusion de l'oxygène dans la phase β_{Zr} ont aussi été étudiés par Négyesi et *al.*. Les auteurs ont réalisé des essais d'oxydation à haute température sous vapeur d'eau sur des échantillons de Zircaloy-4 vierges ou pré-oxydés [44]. Les échantillons sont des tubes de 30 mm de long instrumentés avec un thermocouple à l'intérieur du tube. Les pré-oxydations ont été réalisées soit en autoclave sous vapeur à 425 °C sous 10.7 MPa pendant 360 jours, soit sous air à 500 °C sous 0.1 MPa pendant 25 jours. Les auteurs ont choisi ces conditions pour obtenir 30 µm de pré-oxyde. Les essais d'oxydation à haute température ont été réalisés dans un four résistif à 950 °C pendant 60 min ou 1200 °C pendant 4,5 ou 6 min sous 0.1 MPa de vapeur. Toutes les surfaces des échantillons sont exposées pendant l'oxydation. Les oxydations sont alors qualifiées de "double-face". Une fois l'oxydation terminée, les échantillons sont trempés à l'eau glacée.

Les auteurs constatent des prises d'hydrogène importantes pendant les étapes de pré-oxydation et d'oxydation à haute température. Leurs résultats sont rassemblés dans le tableau 1.5. Ces résultats sont à nuancer au regard des conditions d'oxydation. Les études citées précédemment montrent bien que le protocole d'oxydation influe très fortement sur les prises d'hydrogène. La figure 1.28 présente les profils de concentration en oxygène (graphique de gauche) mesurés en WDS ^{XX} sur les échantillons 4, 5 et 6 (tableau 1.5). Le graphique de droite présente les résultats des essais de micro-dureté réalisés sur les échantillons 7, 8 et 9 (tableau 1.5). Les auteurs rapportent que la teneur en hydrogène augmente la concentration en oxygène à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$. Par contre, les auteurs ne constatent aucune influence de l'hydrogène sur la concentration en oxygène à l'interface métal/oxyde, ce qui est cohérent avec les résultats de C. Raepsaet et al. [41] qui constatent une ségrégation préférentielle de l'hydrogène dans la phase β_{Zr} . Le diagramme de phase de la figure 1.29 (issue de [44]) montre bien l'influence de l'hydrogène sur la température de changement de phase $\alpha_{Zr} \to \beta_{Zr}$. Ces résultats sont en accord avec ceux de C. Toffolon-Masclet et al. [42].

Échantillons	Pré-oxydation	Oxydation à haute température	[H]
1	Vierge	Vapeur, 950°C, 0.1 MPa, 60 min	28 ppm mass
2 (fig. 1.27)	Air, 500 °C, $0.1\mathrm{MPa},25$ jours	Vapeur, 950°C, $0.1\mathrm{MPa},60\mathrm{min}$	808 ppm mass
3	Vapeur, 425 °C, 10.7 MPa, 360 jours	Vapeur, 950°C, 0.1 MPa, 60 min	2262 ppm mass
4	Vierge	Vapeur, 1200°C, $0.1\mathrm{MPa},4.5\mathrm{min}$	545 ppm mass
5	Air, 500 °C, 0.1 MPa, 25 jours	Vapeur, 1200°C, 0.1 MPa, 4,5 min	190 ppm mass
6	Vapeur, 425 °C, 10.7 MPa, 360 jours	Vapeur, 1200°C, $0.1\mathrm{MPa},4.5\mathrm{min}$	1684 ppm mass
7	Vierge	Vapeur, 1200°C, 0.1 MPa, 6 min	577 ppm mass
8	Air, 500 °C, 0.1 MPa, 25 jours	Vapeur, 1200°C, 0.1 MPa, 6 min	200 ppm mass
9	Vapeur, 425 °C, 10.7 MPa, 360 jours	Vapeur, 1200°C, 0.1 MPa, 6 min	2517 ppm mass

TABLE 1.5 – Récapitulatif des teneurs en hydrogène des échantillons de Zy-4 en fonction des conditions d'oxydation utilisées dans l'étude de Négyesi et *al.* [44].

XX. WDS: Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry, analyse dispersive en longueur d'onde.



FIGURE 1.27 – Micrographie optique de l'échantillon numéro 5 (tableau 1.5). Les phases en présence sont les suivantes, de haut en bas : couche de pré-oxyde, oxyde haute température, $\alpha_{Zr}(O)$, ex- β_{Zr} , $\alpha_{Zr}(O)$, oxyde haute température, couche de pré-oxyde [44].



FIGURE 1.28 - (a): Profils de concentration en oxygène obtenus par WDS sur les échantillons 4, 5 et 6 (tableau 1.5) [44]. (b): Profils de micro-dureté réalisés sur les échantillons 7, 8 et 9 (tableau 1.5) [44].



FIGURE 1.29 – Influence de l'hydrogène sur le diagramme de phase Zr-O. Comparaison entre les résultats obtenus en WDS et le diagramme de phase. [44].

Etudes consacrées aux effets d'une couche de pré-oxyde sur le comportement des gaines lors d'oxydation de type APRP.

Lors du fonctionnement normal du réacteur, il se forme une couche de zircone sur la surface externe des gaines. Les possibles effets de cette couche dite de "pré-oxyde" sur le comportement des gaines en conditions APRP ont fait l'objet de plusieurs publications.

Essais de Leistikow et al. Leistikow et al. [45] ont réalisé plusieurs essais sur des échantillons de Zircaloy-4 pré-oxydés sous vapeur entre 350 °C et 1300 °C. Les pré-couches d'oxyde ainsi formées allaient de quelques micromètres à une cinquantaine de micromètres. Les auteurs rapportent que les couches les plus épaisses présentaient des structures plus ou moins défectueuses avec la présence de fissures circonférentielles et de coloration du gris au blanc (contrairement au noir assez uniforme des couches d'oxyde formées à haute température). Les échantillons pré-oxydés ont ensuite été oxydés en conditions isothermes pendant 5 min à des températures variant entre 1000 et 1200 °C. Pour les couches de pré-oxyde formées entre 350 et 600 °C (à 350 °C le pré-oxy de mesure 2.23 μm et à 600 °C le pré-oxy de mesure 44.67 $\mu m),$ les résultats semblent montrer un effet protecteur de la couche de pré-oxyde lors des oxydations à haute température (en comparaison avec un échantillon vierge oxydé à haute température dans les mêmes conditions). L'épaisseur totale d'oxyde formée sur les échantillons pré-oxydés est inférieure à celle formée sur un échantillon vierge. Les auteurs avancent l'explication que la diffusion de l'oxygène à travers la couche de pré-oxyde initiale (zircone monoclinique) serait plus lente que dans celle formée à haute température (zircone tétragonale). Les auteurs rapportent aussi que l'effet protecteur n'est pas croissant avec l'épaisseur de la couche de pré-oxyde : un maximum de protection est atteint pour une épaisseur de pré-oxyde de $10\,\mu m$. Les auteurs émettent l'hypothèse que les couches de pré-oxyde les plus épaisses présenteraient une décohésion qui leur ferait perdre leur caractère protecteur. Ces mêmes auteurs ont aussi réalisé des oxydations sous vapeur en transitoire thermique de type APRP. Pour cela, des échantillons de Zircaloy-4 furent pré-oxydés sous vapeur entre 400 et 800 °C. Ensuite les échantillons ont été oxydés selon le transitoire suivant :

- une rampe à $100 \,^{\circ}\text{C/s}$ jusqu'à $950 \,^{\circ}\text{C}$,
- un refroidissement à $25 \,^{\circ}\text{C/s}$ jusqu'à $750 \,^{\circ}\text{C}$,
- une rampe à 5 °C/s jusqu'à 1000, 1100 ou 1200 °C,
- $-\,$ un plateau de 3 min sous vapeur,
- un refroidissement final à 60 °C/s.

Les résultats montrent qu'à 1000 °C et 1100 °C, un effet protecteur est aussi observé pour un maximum d'épaisseur de 13 µm d'épaisseur de la pré-couche. A 1200 °C tout effet protecteur est perdu qu'elles que soient les épaisseurs des pré-couches. Les gains de masse observés sont même légèrement supérieurs à ceux mesurés sur des échantillons vierges oxydés dans les mêmes conditions. Dans la quasi totalité des cas un oxyde formé à haute température est colonnaire et compact et il se forme entre la couche de pré-oxyde et le métal.

Les auteurs font cependant état d'une forte dispersion des résultats sur le gain de masse final entre échantillons pré-oxydés testés en transitoire dans des conditions similaires. De fortes variations sont aussi observées sur les mesures d'épaisseur de phases (phase $\alpha_{Zr}(O)$ et zircone) dans la circonférence des échantillons. Les auteurs rapportent que ces dispersions seraient dues à l'accentuation des fluctuations de l'épaisseur de la couche d'oxyde dans les conditions d'oxydation en transitoire de température. Il y aurait deux raisons à cela :

- d'un côté, la formation de porosités à l'interface métal/oxyde ralentit la diffusion de l'oxygène vers le métal.
- d'un autre côté, l'épaississement de la couche d'oxyde engendre des contraintes de compression dans l'oxyde favorisant la formation de fissures qui permettent à l'oxygène de diffuser plus rapidement vers l'interface métal/oxyde. La couche perdrait ainsi de son effet protecteur.

Essais TAGCIS/TAGCIR Dans le cadre des essais TAGCIS, des échantillons pré-oxydés en "simple face" dans la boucle REGGAE ^{XXI} ont subi des oxydations "double face" en transitoire à haute température. Les examens métallographiques des échantillons montrent que l'épaisseur d'oxyde en face interne est légèrement plus importante qu'en face externe, ce qui pourrait traduire un effet protecteur de la pré-couche d'oxyde sur la surface externe [37]. Cependant, les auteurs rapportent que la différence d'épaisseur entre les couches d'oxyde interne et externe est inférieure à 10 µm soit l'incertitude de leurs mesures en métallographie. Les mêmes observations ont été réalisées sur des échantillons issus du programme TAGCIR. Les auteurs concluent que l'effet protecteur reste faible compte tenu de l'incertitude de mesure des épaisseurs d'oxyde. Ici encore, les nombreuses fissures de la pré-couche d'oxyde constitueraient des courts-circuits de diffusion pour l'oxygène faisant perdre son caractère protecteur à la pré-couche d'oxyde.

Essais de Chuto et al. Chuto et *al.* [3] ont réalisé des essais d'oxydation sur des échantillons de $M5^{TM}$ (Zr-1.0%Nb), de MDA (Zr-0.8%Sn-0.2%Fe-0.1%Cr-0.5%Nb) et de ZIRLO (Zr-1.0%Sn-0.1%Fe-1.0%Nb) irradiés dans des réacteurs européens. Le détail des échantillons et des conditions d'oxydation est donné dans le tableau 1.6. Les échantillons sont placés dans le four sur un dispositif en quartz puis oxydés sous vapeur le temps voulu. Après oxydation, les échantillons sont rapidement sortis du four et refroidis.

Les auteurs rapportent que sur chaque échantillon, la couche de pré-oxyde reste en place après l'oxydation. Une micrographie d'un échantillon de ZIRLO irradié ayant subi une oxydation sous vapeur pendant 600 s à 1200 °C est présentée dans la figure 1.30. On distingue clairement l'oxyde formé à haute température qui est colonnaire et qui a cru entre la couche de pré-oxyde et le métal. La cinétique d'oxydation de cet échantillon est présentée en figure 1.31. Elle est comparée à la cinétique d'un échantillon de Zircaloy-4 non irradié ayant subi une oxydation dans les mêmes conditions. Les auteurs ajoutent qu'un effet protecteur de la couche de pré-oxyde peut être observé sur la cinétique de croissance de l'oxyde en surface externe. En effet, comparée à celle d'un échantillon de Zy-4 vierge, celle-ci semble moins importante.

Échantillons	Alliage	Taux comb. loc.	Ep. d'oxyde	[H]	Température	Temps d'oxy.
MFI 1 - 5	M5	$66 \mathrm{MWd/kg}$	$6\mu{ m m}$	75 - 77 ppm	1273 - 1473 K	$120 - 2760 \mathrm{s}$
MFI 6 - 15	M5	$67 \ \mathrm{MWd/kg}$	$7\mu{ m m}$	66 - 68 ppm	1273 - 1473 K	$120 - 2760 \mathrm{s}$
FA	M5	_	_	_	1273 - 1473 K	120 - 3600 s
FH	M5	_	_	$150 \mathrm{~ppm}$	1273 - 1473 K	120 - 3600 s
ZIR 1 - 13	ZIRLO	79 MWd/kg	84 - 98 μm	904 - 988 ppm	1173 - 1473 K	120 - 4000 s
MDA	MDA	_	_	_	1173 - 1473 K	120 - 4000 s

TABLE 1.6 – Récapitulatif des caractéristiques initiales des échantillons et des conditions d'oxydation APRP utilisés dans l'étude de Chuto et al. [3].

XXI. La boucle REGGAE (CEA de Cadarache) permet de réaliser des oxydations de mini assemblages 3x3 gaines dans les conditions thermo-hydraulique d'un réacteur REP. L'eau de la boucle est à environ 360 °C sous 190 bars de pression avec une chimie comportant jusqu'à 350 ppm mass. de lithium, jusqu'à 1000 ppm mass. de bore et entre 25 et 35 ppm mass. d'hydrogène.



FIGURE 1.30 – Micrographie optique réalisée sur un échantillon de ZIRLO irradié après oxydation sous vapeur pendant 600 s à 1200 °C [3].



FIGURE 1.31 – Cinétique d'oxy
dation d'un échantillon de ZIRLO irradié oxy
dé sous vapeur d'eau à 1200 °C [3].



FIGURE 1.32 – Micrographies optiques réalisées sur des échantillons de Zircaloy-4 avec 25 µm de pré-oxyde, après une oxydation double face à 1200 °C sous vapeur [2].

Essais de Brachet et al. et de Le Saux et al. Plusieurs séries d'essais ont été réalisées au CEA de Saclay sur des échantillons pré-oxydés. Brachet et *al.* [40] ont réalisé des essais d'oxydation sous vapeur d'eau sur des échantillons de Zircaloy-4 avec 15 μ m de pré-oxyde externe et 5 μ m de pré-oxyde interne (ces échantillons ont été pré-oxydés dans la boucle de corrosion REGGAE). Un échantillon vierge de Zircaloy-4 a subi le même traitement d'oxydation afin de pouvoir réaliser une comparaison. Les données obtenues sont rassemblées dans le tableau 1.7. La différence de gain de masse est expliquée par un effet protecteur de la couche de pré-oxyde.

Le Saux et *al.* [2] ont aussi réalisé des essais d'oxydation sous vapeur d'eau sur des échantillons de Zircaloy-4 avec 25 μ m de pré-oxyde. Les couches de pré-oxyde ont été réalisées en autoclave à 360 °C dans de l'eau contenant 10 ppm massique de lithium et 50 ppm massique de bore. Les échantillons ont ensuite été oxydés sous vapeur d'eau à 1200 °C dans l'installation DEZIROX. Sur la micrographie réalisée après 55 s d'oxydation sous vapeur d'eau (figure 1.32 (a)), seule la couche de pré-oxyde est présente sur la surface externe et on constate une dissolution partielle de cette dernière. La couche d'oxyde externe mesure environ 21 μ m soit à peu près 4 μ m de moins que l'épaisseur initiale. Sur la micrographie réalisée après 187 s d'oxydation sous vapeur (figure 1.32 (b)), la couche pré-oxyde a cessé de se dissoudre et on peut observer la croissance d'une couche d'oxyde colonnaire caractéristique de la haute température. Il y a donc bien dissolution de la couche de pré-oxyde dans les premiers instants de l'oxydation à haute température sous vapeur d'eau.

TABLE 1.7 - Récapitulatif des résultats obtenus sur les oxydations sous vapeur à 1200 °C des échantillons de Zircaloy-4 dans l'étude de Brachet et al. [40].

Échantillons	Ep. de pré-oxyde	[H] initiale	Durée d'oxy.	Gain de masse post-oxy.
Zircaloy-4 "REGGAE"	$15\mu{ m m}$	150 ppm	$60\mathrm{s}$	$1,75 \mathrm{~g/cm^2}$
Zircaloy-4	as-received	$150 \mathrm{~ppm}$	$50\mathrm{s}$	$3,45 \mathrm{~g/cm^2}$

Essais de Guilbert et al. Guilbert et *al.* [4] ont réalisé des essais d'oxydation sous vapeur d'eau à 900 °C, 1000 °C et 1200 °C sur des échantillons de Zircaloy-4 pré-oxydés. Les pré-oxydations ont été réalisées sur les



FIGURE 1.33 – Comparaison des cinétiques expérimentales obtenues sur des échantillons de Zircaloy-4 préoxydés (bleu) et vierges (rouge) ayant subit une oxydation à 1200 °C pendant 1500s [2].

faces externe et interne de tubes de 10 cm de long sous oxygène pur à 425 °C. Les épaisseurs de pré-oxyde obtenues dépendent du temps d'oxydation à 425 °C, elles varient de 8 μ m pour 64 jours d'oxydation à 64 μ m pour 552 jours d'oxydation. L'avantage de cette technique de pré-oxydation est qu'elle permet d'obtenir des épaisseurs de pré-oxyde conséquentes plus rapidement que pour les oxydations en autoclave ^{XXII}. Cependant, la structure de l'oxyde formé par oxydation sous oxygène diffère quelque peu de celle de l'oxyde formé en autoclave. La figure 1.34 présente deux micrographies optiques réalisées sur des échantillons avec des épaisseurs d'oxyde comparables (18 μ m) formées sous oxygène (figure 1.34 (a)) ou en autoclave (figure 1.34 (b)). Dans le cas de l'oxyde formé sous oxygène, l'interface métal/oxyde est plus ondulée que dans le cas de l'oxydation sous oxygène et leur distribution est moins homogène que dans le cas de l'oxydation en autoclave. Par ailleurs, les auteurs font état d'une coloration beige de la zircone après l'oxydation sous oxygène alors que la zircone obtenue après oxydation en autoclave est gris foncé.

L'installation d'oxydation à haute température utilisée dans [4] est constituée d'un four résistif vertical dans lequel sont placés les échantillons pour le temps de l'oxydation. A la fin de l'oxydation, l'échantillon est trempé en tombant dans un bain d'eau froide placé sous le four. Les auteurs rapportent que le temps de chauffe de l'échantillon est de 20 à 30s à partir du moment où il est introduit dans le four.

Des oxydations ont été réalisées sur des échantillons de Zircaloy-4 vierges à 900 °C, 1000 °C et 1200 °C. Les gains de masse mesurés sur les échantillons après oxydations sont en bon accord avec les résultats de la littérature, notamment [1]. Les échantillons pré-oxydés ont subi des oxydations sous un flux de vapeur d'eau et d'argon mélangé (le taux de mélange est de 50% en volume) à 900 °C, 1000 °C et 1200 °C. Les auteurs rapportent qu'à 900 °C et 1000 °C, la couche de pré-oxyde a un effet protecteur maximal vis-à-vis de l'oxydation (figure 1.36 (a) et (c)) et de la prise d'hydrogène (figure 1.36 (c) et (d)) quand son épaisseur est comprise entre 20 et 40 μ m. Par ailleurs, les auteurs rapportent que les résultats obtenus à ces deux températures sur des échantillons pré-oxydés sous oxygène sont en bon accord avec ceux obtenus sur des échantillons pré-oxydés en autoclave dont les épaisseurs de pré-oxyde sont de 18 et 28 μ m (figure 1.36 (a), (b), (c) et (d)). Pour les épaisseurs de pré-oxyde supérieures à 40 μ m, l'effet protecteur semble perdu et les auteurs constatent d'importantes prises d'hydrogène. Pour les essais à 1200 °C, il semble que l'effet protecteur de la couche de pré-oxyde vis-à-vis du gain de masse soit présent pour toutes les épaisseurs de pré-oxyde (figure 1.36 (e)). Par contre, l'effet

XXII. Il faut 1265 jours pour obtenir 28 µm de pré-oxyde dans une autoclave à 360 °C.



(b) Échantillon de Zircaloy-4 oxy
dé 1112 jours à 360 °C en autoclave pour former environ 18
 μm d'oxy
de basse température.

FIGURE 1.34 – Micrographies optiques réalisées sur des échantillons de Zircaloy-4 après oxydation sous oxygène ou en autoclave. Étude de Guilbert et *al.* [4].

protecteur de la couche de pré-oxyde vis-à-vis de la prise d'hydrogène (figure 1.36 (f)) semble, ici encore, disparaître pour des épaisseurs de pré-oxyde supérieures à $40 \ \mu m$.

Guilbert et *al.* observent le phénomène de dissolution/recroissance de la zircone précédemment observé par Le Saux et *al.* dans [2]. Par contre, Guilbert et *al.* font état de la formation de pores entre les deux couches d'oxyde basse et haute température, phénomène qui n'a pas été mentionné dans [2]. Les auteurs proposent le mécanisme suivant pour expliquer la formation de ces pores (figure 1.35) :

- Lors de la réduction de la couche de pré-oxyde par le métal, les fissures s'accumulent dans l'épaisseur de l'oxyde se déplacent vers l'interface métal/oxyde à mesure que l'oxyde est réduit. Elles viendraient alors s'accumuler à cette interface.
- Lorsque la cinétique d'oxydation repart en croissance, les premiers grains de zircone haute température se formeraient aux endroits où la couche d'oxyde basse température est encore en contact avec le métal. Cette hypothèse semble cohérente avec la nécessité d'une diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde jusqu'à l'interface métal/oxyde pour permettre la croissance de l'oxyde haute température.
- Par la suite, la croissance des grains de zircone haute-température se ferait perpendiculairement à l'interface métal/oxyde, mais aussi de manière latérale jusqu'à former une couche uniforme. Les pores se déplaceraient alors avec la croissance de la zircone haute température.

Ces essais posent de nombreuses questions quant à l'influence des couches de pré-oxyde de fortes épaisseurs (supérieures à 40 μ m) sur l'oxydation des gaines pré-oxydées à haute température. Il serait intéressant de réaliser les mêmes essais d'oxydation à haute température sur des gaines pré-oxydées en autoclave avec de fortes épaisseurs de pré-oxyde.



FIGURE 1.35 – Schéma proposé pour expliquer la formation de pores entre les couches d'oxyde haute et basse température. Micrographies optiques des échantillons avant pré-oxydation et après oxydation à haute température à 1000 °C pendant 15 et 30 min [4].



(a) Gain de masse mesuré après oxydations à 900 °C pendant 30 et 100 min.



(c) Gain de masse mesuré après oxydations à 1000 °C pendant 15 et 30 min.







(b) Prise d'hydrogène mesurée après oxydations à 900 °C pendant 30 et 100 min.



(d) Prise d'hydrogène mesurée après oxy
dations à 1000 °C pendant 15 et 30 min.



(f) Prise d'hydrogène mesurée après oxydations à 1200 °C pendant 200 et 600 s.

FIGURE 1.36 – Gains de masse et prises d'hydrogène mesurés sur les échantillons pré-oxydés à 425 °C sous oxygène pur (différentes épaisseurs d'oxyde) puis oxydés à 900, 1000 et 1200 °C sous vapeur d'eau [4].

1.3 Étude bibliographique des modèles analytiques et numériques sur l'oxydation des alliages de zirconium

Les paragraphes précédents nous ont montré que l'oxydation des alliages de zirconium est un mécanisme complexe aux nombreuses conséquences pour l'alliage. La croissance de l'oxyde se fait à l'interface oxyde/métal, elle est possible grâce au transport de l'oxygène à travers la couche d'oxyde via le mécanisme des lacunes anioniques. Parallèlement, une partie de l'oxygène qui diffuse à travers la zircone ne sert pas à alimenter la croissance de celle-ci, mais diffuse à l'intérieur du substrat métallique. L'ampleur de la diffusion est d'autant plus importante que la température d'oxydation est élevée car la diffusion de l'oxygène est thermiquement activée et la limite de solubilité de l'oxygène augmente avec la température. Lorsque la température à laquelle se fait l'oxydation est supérieure à ≈ 850 °C, la diffusion de l'oxygène dans le métal induit une transformation de phase $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}(O)$.

Afin d'étudier ces phénomènes et leurs imbrications, plusieurs modèles analytiques et numériques dédiés à l'oxydation du zirconium ont été développés depuis les années 1960. Pour comprendre, les hypothèses de ces différents modèles, il convient de présenter la théorie de Wagner qui décrit la croissance des couches d'oxyde par transport ionique. La présentation en est faite dans le premier paragraphe avec celle du modèle analytique de Debuigne. Les modèles numériques les plus pertinents pour notre étude sont présentés dans un second paragraphe.

1.3.1 Approches analytiques

Modèle de Wagner [21, 46]

En 1933, Carl Wagner s'intéresse à la croissance des couches d'oxyde pour lesquelles les effets de charge d'espace sont négligeables (typiquement d'épaisseur supérieure à 1 μ m) [47]. Il établit un modèle qui permet d'expliquer et quantifier les cinétiques de croissances paraboliques en faisant plusieurs hypothèses :

- la diffusion des espèces (cations ou anions) à travers la couche limite le processus d'oxydation,
- le système se trouve dans un régime quasi-stationnaire,
- la couche d'oxyde est compacte, plane et adhère au substrat,
- l'équilibre thermodynamique est établi aux interfaces et localement en tout point de l'oxyde,
- aucun courant électrique n'est établi à travers la couche d'oxyde,
- les phénomènes de charges locales sont négligés
- la dissolution de l'oxygène dans le métal est négligeable.

Dans le cas de l'oxydation du zirconium, nous avons vu que ce sont les anions dl'oxygène O^{2-} qui diffusent au travers de la couche de ZrO_2 de l'interface oxyde/gaz jusqu'à l'interface métal/oxyde. A l'interface oxyde/gaz, l'entrée des anions O^{2-} dans le système se fait par annihilation des lacunes d'oxygène selon l'équilibre de l'équation 1.4 selon les notations de Kröger et Vink.

$$\frac{1}{2}O_2 + ze^- + V_O^{z\bullet} = O_O^{\times}$$
(1.4)

A l'interface métal/oxyde, la croissance de l'oxyde est alimentée par la diffusion des anions O^{2-} et s'accompagne de la création de lacunes d'oxygène selon l'équilibre de l'équation 1.5.

$$\underline{Zr} = Zr_{Zr}^{\times} + 2V_O^{z\bullet} + 2ze^- \tag{1.5}$$

Ces équilibres sont représentés sur la figure 1.37. Selon de la théorie de Wagner [21], la zircone est le siège d'un gradient de potentiel chimique d'oxygène et d'un champ électrique. Le flux d'ion oxygène peut alors être donné par l'équation 1.6.

$$J_O = -C_O \times \frac{\sigma_O}{(z \times e)^2} \times \nabla \mu_O \tag{1.6}$$

Avec :



FIGURE 1.37 – Représentation schématique des gradients des concentrations d'oxygène et de lacunes d'oxygène dans le modèle de Wagner [46].

- $-\sigma_O$: la conductivité ionique,
- $-C_O$: la concentration en anions oxygène,
- -z: le nombre de charge des lacunes, ici z = 2,
- -e: la charge de l'électron,
- $-\nabla \mu_O$: le gradient de potentiel chimique de l'anion oxygène.

La conductivité ionique est donnée par la loi de Nernst-Einstein comme $\sigma_O = \frac{1}{R \times T} D_O \times (z \times e)^2 \times C_O$. Considérant que toutes les espèces chargées se déplacent, que le flux de charges électriques doit être nul pour conserver une électroneutralité de la zircone et en utilisant l'équation de Gibbs-Duhem ($\sum_i (n_i \times d\mu_i) = 0$) pour relier les gradients de potentiel chimique des cations et des anions, on peut alors écrire le flux d'oxygène tel que présenté dans l'équation 1.7 [21].

$$J_O = -\frac{z \times D_O \times C_O}{\gamma \times z \times R \times T} \times \nabla \mu_O \tag{1.7}$$

Considérant que le flux d'anions est prédominant devant celui des cations qui est négligeable, le flux d'oxygène est donné par l'équation 1.8.

$$J_O = -D_O \times C_O \nabla ln(a_O) \tag{1.8}$$

Considérant que l'activité de l'oxygène $a_O = K^{-1} \times [V_O^{z\bullet}]^{-(z+1)}$ et que $D_{V_O^{z\bullet}} \times [V_O^{z\bullet}] = D_O \times C_O$, le flux de lacunes d'oxygène peut alors être donné par 1.9

$$J_{V_O^{z\bullet}} = -(z+1) \times D_{V_O^{z\bullet}} \times [V_O^{z\bullet}] \times \frac{d}{dx} ln([V_O^{z\bullet}])$$
(1.9)

Il est ainsi possible d'exprimer la constante parabolique k_p en fonction du flux de lacunes $J_{V_O^{Z\bullet}}$ selon l'équation 1.10

$$\frac{de_{ox}}{dt} = J_{V_O^z} \times \Omega = \frac{k_p}{2 \times e_{ox}} \tag{1.10}$$

L'intégration de l'équation 1.10 sur l'épaisseur de la couche d'oxyde peut s'écrire selon l'équation 1.11

$$k_p = \int_{[V_O^{z\bullet}]_{ox/gaz}}^{[V_O^{z\bullet}]_{ox/met}} 2 \times (z+1) \times D_{V_O^{z\bullet}} \times dln([V_O^{z\bullet}])$$
(1.11)

$$k_p = 2 \times e_{ox} \times \frac{d}{dt} e_{ox} \tag{1.12}$$

Il est possible d'obtenir une expression de la constante parabolique k_p selon l'équation 1.13.

$$k_p = 2 \times (z+1) \times D_{V_O^{z\bullet}} \times \left([V_O^{z\bullet}]_{ox/met} - [V_O^{z\bullet}]_{ox/gaz} \right)$$
(1.13)

De l'équation 1.12, il est aussi possible d'obtenir une expression de l'épaisseur d'oxyde e_{ox} en fonction de k_p et du temps t donnée par l'équation 1.14.

$$e_{ox} = \sqrt{k_p \times t} \tag{1.14}$$

Avec :

- J_O : le flux d'oxygène dans la zircone,
- $-\sigma_O$: la conductivité ionique,
- $-\nabla \mu_O$: le gradient de potentiel chimique de l'oxygène dans la couche de zircone qui s'exprime ainsi : $\mu_O = \mu_O^0 + RT lna_O,$
- $(1+z) \times D_{V_O^z\bullet}$: le coefficient de diffusion chimique des lacunes anioniques, $J_{V_O^z\bullet}$: le flux de lacunes d'oxygène,
- $-[V_O^{\mathbb{Z}}\bullet]$: la concentration en lacunes d'oxygène,
- $-k_p$: la constante parabolique,
- -z: le degré de ionisation des lacunes, 2 dans le cas des lacunes d'oxygène,
- $-e_{ox}$: l'épaisseur d'oxyde,
- $-a_O$: l'activité de l'oxygène,
- $[V_O^{z\bullet}]_{ox/gaz}$: la concentration d'équilibre des lacunes d'oxygène à l'interface oxyde/gaz,
- $[V_O^{z\bullet}]_{ox/met}$: la concentration d'équilibre des lacunes d'oxygène à l'interface oxyde/métal.

Le modèle de Wagner permet de prévoir la cinétique d'oxydation d'un métal en fonction des données thermodynamiques et cinétiques. Cependant, il repose sur l'hypothèse qu'il n'y a pas de dissolution de l'oxygène dans le métal. Il ne peut donc pas être appliqué tel quel pour le système Zr/ZrO_2 à haute température.

Modèle de Debuigne

En 1966, Jean Debuigne propose un modèle analytique pour étudier l'oxydation du zirconium [48]. Ce modèle est basé sur la résolution des équations de Fick dans un milieu semi-infini. Avant de présenter le modèle de Debuigne, il est nécessaire que poser les bases des deux lois de Fick. Le zirconium, comme le titane, possède à la fois une grande affinité pour l'oxygène et une limite de solubilité de l'oxygène très élevée (jusqu'à 30 % at. dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$). Les fortes teneurs en oxygène fragilisent le métal et il est important de pouvoir prévoir le profil de concentration de l'oxygène dans l'épaisseur de la gaine et dans le temps $C_O(x,t)$. Dans le métal, sous la couche d'oxyde, un gradient de concentration important est établi entre l'interface métal/oxyde et le cœur du métal. Le gradient de concentration provoque un flux important en oxygène qui est donné par la première loi de Fick l'équation 1.15 [49]. Afin de calculer $C_O(x,t)$, on utilise l'équation de conservation de la matière donnée par l'équation 1.17 [49]. La combinaison de la première loi de Fick (eq. 1.15) et de la loi de conservation de la matière (eq. 1.17) permet d'obtenir la seconde loi de Fick donnée par l'équation 1.30.

$$J_O = -D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} \tag{1.15}$$

$$\frac{\partial J_O}{\partial x} = -\frac{\partial C_O}{\partial t} \tag{1.16}$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \tag{1.17}$$

Avec :

- J_O : le flux d'oxygène,
- $-C_O$: la concentration d'oxygène,
- D_O : le coefficient de diffusion de l'oxygène qui suit une loi d'Arrhénius et peut s'écrire : $D(T) = D_0 \times exp\left(-\frac{E_A}{R \times T}\right)$

Le modèle de Debuigne tient compte de trois phases : l'oxyde, la phase $\alpha_{Zr}(O)$ et la phase β_{Zr} . Deux interfaces séparent les trois phases. La diffusion se fait perpendiculairement à ces interfaces (figure 1.38). Debuigne suppose que les conditions d'équilibre thermodynamique aux interfaces sont réalisées, ce qui signifie que les potentiels chimiques de l'oxygène ou du zirconium ont la même valeur à gauche et à droite des interfaces. Il considère également que les réactions aux interfaces sont très rapides par rapport à celles de la diffusion. Les concentrations aux interfaces sont déduites du diagramme d'équilibre Zr-O. De plus, on considère dans ce modèle que le coefficient de diffusion de l'oxygène ne dépend pas de la concentration en oxygène.

Les conditions initiales du modèle de Debuigne sont établies comme suit (eq. 1.18, 1.19, 1.20) :

- pour x = 0 et t > 0

$$C_{ox} = C_{ox/gaz} \quad C_{\alpha} = C_{\alpha}(0) \quad C_{\beta} = C_{\beta}(0) \tag{1.18}$$

- pour $x = x_1$ et t > 0

$$C_{ox} = C_{ox/\alpha} \tag{1.19}$$

- pour $x = x_3$ et t > 0

$$C_{\alpha} = C_{\alpha}(\infty) \quad C_{\beta} = C_{\beta}(\infty) \tag{1.20}$$

Debuigne écrit l'équation de conservation de la matière pour chaque interface (eq. 1.21 et 1.22) :

– pour l'interface oxyde/métal :

$$D_{ox} \times \left. \frac{\partial C_{ox/\alpha}}{\partial x} \right|_{x=x_1} - D_{\alpha} \times \left. \frac{\partial C_{\alpha/ox}}{\partial x} \right|_{x=x_2} = C_{ox/\alpha} \times \frac{dx_1}{dt} - C_{ox/\alpha} \times \frac{dx_1}{\partial t}$$
(1.21)

– pour l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$:

$$D_{\alpha} \times \left. \frac{\partial C_{\alpha/\beta}}{\partial x} \right|_{x=x_3} - D_{\beta} \times \left. \frac{\partial C_{\beta/\alpha}}{\partial x} \right|_{x_3} = C_{\beta/\alpha} \times \frac{dx_3}{dt} - C_{\alpha/\beta} \times \frac{dx = x_3}{\partial t}$$
(1.22)

Ces deux équations régissent l'avancée des interfaces lors de l'oxydation. L'hypothèse de quasi-stationnarité permet de construire une solution pour les concentrations dans les différentes couches sous forme d'une fonction de type erf(x) donnée par l'équation 1.23.

$$\frac{C_0 - C_{\Phi}(x)}{C_0 - C_{\Phi}(0)} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\Phi}t}}\right)$$
(1.23)

N.B. : Tous les détails des équations du modèle de Debuigne sont donnés en Annexe.

Ce modèle semi-infini et à une dimension a été repris dans les travaux de Pawel [50] en 1979. Il permet d'obtenir une expression de la constante parabolique du gain de masse. En 2008, ce modèle a été repris par Ma et *al.* dans le cas des alliages de zirconium dans [8]. Cependant, il ne peut pas rendre compte de la dimension finie de la gaine, ce qui est un facteur fortement limitant pour notre étude. Il ne prend pas en compte le phénomène de saturation en oxygène de la phase β_{Zr} et donc de reproduire quantitativement la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Il ne permet pas non plus de traiter les problèmes d'oxydation en double-face.

1.3.2 Modèles numériques

Pour pallier aux limitations des modèles analytiques tels que celui de Debuigne, plusieurs modèles numériques ont été développés pour simuler l'oxydation des gaines en alliage de zirconium dans les conditions de l'APRP. Trois de ces modèles sont présentés dans la suite de ce paragraphe.



FIGURE 1.38 – Représentation schématique des profils de concentrations de l'oxygène dans le zirconium dans le modèle de Debuigne. [48]

Le modèle DIFFOX, IRSN, France.

Le modèle DIFFOX [51] est développé par l'IRSN depuis 2006. Ce modèle a pour objectif de prévoir la fragilisation des gaines en alliages de zirconium, en fonction des profils de concentrations de l'oxygène et de l'hydrogène. L'IRSN fixe plusieurs objectifs pour son modèle :

- Prendre en compte une réduction partielle de la couche d'oxyde par la gaine dans les premiers instants du transitoire.
- Calculer l'effet plus ou moins protecteur de l'oxyde vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène.
- Calculer l'influence de l'hydrogène absorbé durant le fonctionnement normal du réacteur sur la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} .

Les travaux initiaux sont en partie basés sur le modèle PECLOX [52] que l'IRSN a par la suite beaucoup modifié pour créer DIFFOX. C'est un modèle à une dimension qui résout les équations de Fick grâce à un algorithme de différence finie. Le système fonctionne avec des coordonnées cylindriques et prend en compte les domaines et phases suivants : ZrO_2 , α_{Zr} , $\alpha_{Zr}(O)$, $\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}$ et β_{Zr} . Ainsi, les premières et secondes lois de Fick sont exprimées dans le modèle DIFFOX selon les équations 1.24 et 1.25.

$$F_r = -D(T) \times \frac{\partial C(r,t)}{\partial r}$$
(1.24)

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(r \times F_r \right) \tag{1.25}$$

Le déplacement des interfaces est déduit du bilan de matière de part et d'autre de chaque interface, ce bilan est lié à la quantité d'oxygène qui traverse l'interface. Le bilan est exprimé selon l'équation de Stefan (eq. 1.26) dans le modèle DIFFOX.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{(F_+ - F_-)}{2\pi S(C_+ - C_-)}$$
(1.26)

Avec :

 $-\ F_r$: le flux d'oxygène exprimé en coordonnées cylindriques,

- -D(T): le coefficient de diffusion de l'oxygène qui dépend de la température T,
- -C(r,t): la concentration d'oxygène exprimé en coordonnées cylindriques,
- -r: le rayon de la gaine,
- $-F_+$ et F_- : les flux d'oxygène de chaque côté des interfaces,
- $-C_+$ et C_- : les concentrations d'oxygène de chaque côté de l'interface,
- -S: la position de l'interface.

Les équations 1.24, 1.25 et 1.26 sont intégrées dans un algorithme de différences finies qui calcule la diffusion de l'oxygène. Les concentrations d'oxygène aux interfaces ont été initialement considérées à l'équilibre durant le transitoire, mais les auteurs signalent que cette hypothèse n'est pas applicable au transitoire en température notamment lors de la trempe. C'est pourquoi, ils ont introduit une correction basée sur l'hypothèse d'une évolution limitée des concentrations d'équilibre durant la trempe, mais l'algorithme correspondant n'est pas détaillé dans l'article [51]. Les auteurs soulignent que la validité de cette hypothèse est toujours à l'étude grâce à des expérimentations dédiées et des analyses de la teneur en oxygène par microsonde de Castaing.

Dans le modèle DIFFOX, les auteurs considèrent que la couche d'oxyde possède une structure complexe. Elle est modélisée comme présentée dans la figure 1.39. Les auteurs ont réalisé trois types d'expériences pour valider leurs calculs :

- Oxydation sous vapeur à haute température d'échantillons vierges.
- Recuit sous vide d'échantillons pré-oxydés à basse température.
- Oxydation sous vapeur à haute température d'échantillons pré-oxydés à basse température.

Les pré-oxydations ont été réalisés sous oxygène pur à 500 °C pendant 30, 40, 50 et 60 jours. Les épaisseurs des couches d'oxyde obtenues sont respectivement de : 31 μ m ; 42 μ m ; 58 μ m et 69 μ m. Tous les traitements à haute température ont duré 6000 s à 900 °C. Les profils d'oxygène des échantillons ont été mesurés par microsonde de Castaing et comparés aux résultats du code DIFFOX dans la figure 1.40. Les auteurs font état d'une bonne adéquation entre la simulation et l'expérience pour l'essai présenté sur la figure 1.40 (a), on notera quand même une différence entre les profils d'oxygène dans l'oxyde. Pour l'essai présenté sur la figure 1.40 (b), les auteurs font aussi état d'une bonne adéquation entre la simulation et l'expérience la simulation et l'expérience, on notera ici que, d'après le graphique, l'épaisseur d'oxyde de l'échantillon après traitement semble quand même assez différente de celle calculée par DIFFOX.



FIGURE 1.39 – Schématisation de la microstructure de l'oxyde dans le modèle DIFFOX (l'interface métal/oxyde est à gauche sur le schéma) [51].



FIGURE 1.40 – Comparaison entre les simulations et les expérimentations pour le modèle DIFFOX. (a) Oxydation d'échantillons vierges. (b) Recuit sous vide d'échantillon pré-oxydés. (c) et (d) Échantillons préoxydés à haute température sous vapeur, (c) micrographie réalisée à un endroit où il n'y pas eu de croissance d'oxyde haute température et (d) micrographie réalisée à un endroit où il y eu croissance d'un oxyde haute température [51].

Le modèle SVECHA, IBRAE-RAS, Russie.

SVECHA est un ensemble de codes de calcul développé à l'Institut de Sureté Nucléaire (IBRAE) de l'Académie des Sciences Russe (RAS) à Moscou [53]. Dans cet ensemble de codes, plusieurs modèles sont utilisés :

- un modèle pour l'oxydation des gaines,
- un modèle pour la déformation mécanique des gaines,
- un modèle pour la prise et le relargage d'hydrogène,
- un modèle pour la conduction thermique du combustible,
- un modèle de thermo-hydraulique.

Tous ces modèles ont été couplés dans un code de simulation afin de rendre compte de l'influence de ces phénomènes sur le comportement de la gaine lors de scénarios accidentels sévères. Le modèle est basé sur un système d'équations aux dérivés partielles de diffusion de l'oxygène avec des conditions hors-équilibre aux interfaces. Le déplacement des interfaces est régi par les flux d'oxygène à travers celles-ci en lien avec les conditions aux interfaces. Le modèle numérique repose sur l'algorithme des différences finies pour calculer l'évolution des concentrations d'oxygène dans un système discrétisé. La figure 1.41 présente un schéma du modèle SVECHA.



FIGURE 1.41 – Représentation schématique du profil d'oxygène dans la structure multi couche du modèle d'oxydation de SVECHA [53].

La diffusion de l'oxygène est régie par les deux premières équations de Fick, que les auteurs écrivent dans un repère cylindrique comme l'indiquent les équations 1.27 et 1.28. Les auteurs font l'hypothèse que la vitesse de convection induite par les réactions aux interfaces entre deux phases de densités différentes ne modifie pas la densité de chaque phase (eq. 1.29). Dans le modèle d'oxydation, le déplacement des interfaces est donné par les équations 1.30 et 1.31. Les auteurs considèrent que lors d'un changement de température rapide, les concentrations d'équilibre ne passent pas instantanément d'un équilibre thermodynamique à l'autre. Ils appellent ce phénomène "la relaxation" et lui associent un temps caractéristique τ_i . L'évolution des concentrations hors-équilibre est décrite dans les équations suivantes 1.32 et 1.33.

$$F_i = v_i c_i - D_i \frac{\partial c_i}{\partial r} \tag{1.27}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = -\frac{1}{r} \times \frac{\partial (rF_i)}{\partial r} \tag{1.28}$$

$$\frac{\partial(rv_i)}{\partial r} = 0 \tag{1.29}$$

$$\left(c_{i}^{(1)} - c_{i-1}^{(2)}\right)\frac{dr_{i}}{dt} = D_{i-1}\left.\frac{\partial c_{i-1}}{\partial r}\right|_{r=r_{i}} - D_{i}\left.\frac{\partial c_{i}}{\partial r}\right|_{r=r_{i}} + c_{i}^{(1)}v_{i}^{(1)} - c_{i-1}^{(2)}v_{i-1}^{(2)}$$
(1.30)

$$(\rho_i - \rho_{i-1}) \frac{dr_i}{dt} = \rho_i v_i^{(1)} - \rho_{i-1} v_{i-1}^{(2)}$$
(1.31)

$$\frac{dc_i^{(1)}}{dt} = \frac{c_{i,eq}^{(1)} - c_i^{(1)}}{\tau_i} \tag{1.32}$$

$$\frac{dc_i^{(2)}}{dt} = \frac{c_{i,eq}^{(2)} - c_i^{(2)}}{\tau_i}$$
(1.33)

Avec :

- -i: indice de la phase,
- -r: distance depuis le centre de la gaine,
- $-F_i$: le flux d'oxygène dans la phase i,
- $-v_i$: vitesse de convection induite par les réactions aux interfaces,
- $-c_i$: concentration de l'espèce i,
- D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i,
- $-c_{i,eq}^{(1)}$ et $c_{i,eq}^{(2)}$: concentrations d'oxygène aux interfaces,
- $-\tau_i$: temps caractéristique de relaxation des concentrations aux interfaces,
- $-\rho_i$: densité du zirconium.

La nécessité de lever l'hypothèse d'équilibre des concentrations aux interfaces est illustrée par les figures 1.42 (a) et (b). Les auteurs rapportent aussi que la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ est mieux reproduite dans les simulations où les concentrations ne sont pas à l'équilibre que dans celles où elles le sont. Ils font d'ailleurs une comparaison entre leur modèle et un modèle simplifié dans lequel la température ne dépend pas de la position dans la gaine (figure 1.43). La comparaison montre que l'équilibre à l'interface n'est pas immédiat car il faut du temps pour que l'oxygène diffuse vers l'interface. Parallèlement, la concentration d'oxygène peut aussi être influencée par le temps nécessaire à l'établissement du profil thermique.



(a) Évolution des concentrations à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ lors d'un refroidissement de 1773K à 1273K à 100K/s.



(b) Cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ lors d'un refroidissement de 1773K à 1273K à 100K/s.

FIGURE 1.42 – Résultats du obtenus avec le modèle SVECHA [53].



FIGURE 1.43 – Comparaison entre un modèle simple (a) et le modèle d'oxydation de SVECHA (b) [53].

Le modèle FROM, CRNL, Canada

Le modèle FROM^{XXIII} [54] a été développé au Canada dans les années 1980 par l'équipe d'ingénierie du combustible du *Chalk River National Laboratory* (CRNL) pour simuler l'oxydation du Zircaloy-4 et la redistribution de l'oxygène dans la gaine pendant un transitoire en température arbitraire. Motivés par des exigences pratiques, les auteurs ont décidé de poser plusieurs hypothèses pour simplifier le modèle et le rendre programmable et utilisable avec les moyens de l'époque. Les auteurs font les mêmes hypothèses que dans le modèle de Debuigne et ajoutent celle sur les concentrations d'équilibre (seules les hypothèses majeures sont données dans la liste suivante) :

- Le code est capable de créer la phase $\alpha_{Zr}(O)$ lorsque la diffusion de l'oxygène dans le métal entraîne la saturation de la phase β_{Zr} .
- Consommation des phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr} lors des oxydations sévères.
- Considération d'une phase $\alpha_{Zr}(O)$ duplex (voir plus bas).
- L'équilibre des concentrations d'oxygène aux interfaces n'est pas nécessaire, des situations de nonéquilibre sont possibles lors des changements de température.
- Utilisation de peu de mémoire.
- Calculs rapides.

Les auteurs donnent le schéma de la figure 1.44 comme description d'un profil d'oxygène à travers la gaine lors d'une oxydation simple face externe à 1270K (N.B. : S_1 et S_2 sont les abscisses des interfaces métal/oxyde et $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$).



FIGURE 1.44 – Profil de diffusion de l'oxygène dans un échantillon après une oxydation simple face à 1270K [54].

Dans le modèle FROM, la diffusion de l'oxygène suit les lois de Fick. Les auteurs utilisent un système de coordonnées réduites dans les phases β_{Zr} , α_{Zr} et oxyde :

- dans la phase β_{Zr} : $q = \frac{x}{S_1}$, la seconde loi de Fick est donnée par l'équation 1.34, avec les conditions aux limites $\frac{\partial C}{\partial q} = 0$ à q = 0 et $C(1,t) = C_{\alpha/\beta}$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{\beta}}{S_1^2} \times \frac{\partial^2 C}{\partial q^2} + \frac{\dot{S}_1 q}{S_1} \times \frac{\partial C}{\partial q}$$
(1.34)

– dans la phase α_{Zr} : $q = \frac{x-S_1}{S_2-S_1}$, la deuxième loi de Fick est donnée par l'équation 1.35, avec les conditions aux limites $C(0,t) = C_{\alpha/\beta}$ et $C(1,t) = C_{\alpha/ox}$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{\alpha}}{\left(S_2 - S_1\right)^2} \times \frac{\partial^2 C}{\partial q^2} + \frac{\dot{S}_1(1 - q) + \dot{S}_2 q}{S_2 - S_1} \times \frac{\partial C}{\partial q}$$
(1.35)

XXIII. Full Range Oxidation Mode

– dans la zircone : $q = \frac{x-S_2}{1,56\times(L-S_2)}$, avec *L* l'épaisseur initiale d'oxyde et 1,56 le rapport de Pilling-Bedworth, la deuxième loi de Fick est alors donnée par l'équation 1.36, avec les conditions aux limites $C(0,t) = C_{ox/\alpha}$ et $C(1,t) = C_{ox/gaz}$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{ox}}{\left(1,56 \times (L-S_2)\right)^2} \times \frac{\partial^2 C}{\partial q^2} + \frac{S_1(1-q)}{L-S_2} \times \frac{\partial C}{\partial q}$$
(1.36)

Avec :

- -x: la position,
- S_1 : la position de l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$,
- $-S_2$: la position de l'interface métal/oxyde,
- -C: la concentration de l'oxygène,
- D_{ox} : le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde,
- $-D_{\alpha}$: le coefficient de diffusion de l'oxygène dans α_{Zr} ,
- $-D_{\beta}$: le coefficient de diffusion de l'oxygène dans β_{Zr} ,
- -L: l'épaisseur initiale d'oxyde.

Le déplacement des interfaces est donné par les équations 1.37 et 1.38 :

$$\dot{S}_{1} = \frac{D_{\beta} \times \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{\beta/\alpha} - D_{\alpha} \times \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{\alpha/\beta}}{C_{\alpha/\beta} - C_{\beta/\alpha}}$$
(1.37)

$$\dot{S}_{2} = \frac{D_{\alpha} \times \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{\alpha/ox} - D_{ox} \times \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{ox/\alpha}}{1,56 \times C_{ox/\alpha} - C_{\alpha/ox}}$$
(1.38)

Avec :

- $C_{ox/qaz}$: la concentration d'oxygène à l'interface oxyde/gaz dans l'oxyde,
- $-C_{ox/\alpha}$: la concentration d'oxygène à l'interface oxyde/métal dans l'oxyde,
- $C_{\alpha/ox}$: la concentration d'oxygène à l'interface oxyde/métal dans le métal,
- $-C_{\alpha/\beta}$: la concentration d'oxygène à l'interface α_{Zr}/β_{Zr} dans α_{Zr} ,
- $-C_{\beta/\alpha}$: la concentration d'oxygène à l'interface α_{Zr}/β_{Zr} dans β_{Zr} .

Le code FROM utilise l'algorithme des différences finies pour résoudre les équations précédentes. Bien que les auteurs mentionnent que les concentrations aux interfaces puissent ne pas être constamment à leur valeur d'équilibre, la gestion des concentrations hors équilibre n'est pas décrite dans l'article. Les auteurs ont réalisé des expériences afin de confronter les résultats de leurs simulations à des résultats expérimentaux. Quatrevingt échantillons ont été oxydés selon un des transitoires donnés dans la figure 1.45. Selon le transitoire choisi, les rampes de chauffage allaient de 45 K/s à 128 K/s, les températures maximales étaient comprises entre 1173 K et 1873 K, quant au refroidissement il variait entre 2,2 K/s et la trempe.

Les échantillons ont été oxydés sous vapeur d'eau dans un four à chauffage résistif. L'extérieur du tube était soumis au flux de vapeur alors que dans l'intérieur du tube circulait un flux d'hélium. La température de l'échantillon était mesurée par des thermocouples soudés à l'intérieur du tube. Pour les trempes, de l'eau pressurisée était injectée dans le tube permettant ainsi un refroidissement d'environ 1000 K/s. Les échantillons ont ensuite été observés en microscopie optique et analysés par spectroscopie Auger (SAM/AES). Les auteurs se sont aussi appuyés sur des expérimentations publiées dans la littérature. 21 essais en transitoires ont été repris dans [55], ainsi que 163 essais isothermes et 6 essais en transitoire dans [56]. Sept des quatrevingt échantillons étudiés au CRNL ont fait l'objet d'une mesure des concentrations d'oxygène. L'analyse de ces données a permis aux auteurs de mettre en évidence le comportement horséquilibre des concentrations aux interfaces. Pour réaliser ces mesures, les échantillons ont été trempés depuis la température de traitement (entre 573 K et 1673 K) et maintenus à température constante (température de trempe) pendant 0s, 2s et 8s. Selon les auteurs, il faut entre 2,5s et 8 s après la fin de la rampe pour que les concentrations aux interfaces soient à l'équilibre, cela dépend de la température de traitement. Les auteurs ont réalisé une revue bibliographique pour déterminer la valeur des coefficients de diffusion de l'oxygène [57] à [62]. Les valeurs obtenues sont rapportées dans le tableau 1.8.

Les calculs en isotherme réalisés avec FROM ont été comparés aux résultats expérimentaux de [56] et sont présentés dans la figure 1.46. Les calculs en transitoire ont été comparés aux données rassemblées par les auteurs et sont présentés dans les figures 1.47 (a) et (b). Les auteurs font état d'une bonne adéquation entre les résultats obtenus par FROM et les analyses expérimentales. Malgré la grande diversité de données expérimentales proposées par les auteurs, les publications concernant le modèle FROM ne présentent que deux profils de diffusion de l'oxygène. Même s'il semble que FROM prenne en compte les dimensions finies de la gaine et la surconcentration en oxygène de β_{Zr} , aucun résultat n'illustre ces calculs.

TABLE 1.8 – Coefficients de diffusion utilisés dans le code FROM [54]. Les coefficients ont été compilés par les auteurs à partir des références [57] à [62]. Les énergies d'activation sont données en $(J.K.mol^{-1})$.

Phases	Température (K)	Coefficient de diffusion $(m^2.s^{-1})$
β_{Zr}	1300 - 1850	$D_{\beta} = \left[2, 64 \left(^{+67\%}_{-40\%}\right) \times 10^{-6}\right] \times \exp\left(\frac{-14107 \pm 5.5\%}{T}\right)$
α_{Zr}	923 - 1773	$D_{\alpha} = \left[4, 11 \left(^{+93\%}_{-48\%}\right) \times 10^{-4}\right] \times exp\left(\frac{-25682 \pm 2.9\%}{T}\right)$
Oxyde	1300 - 1773	$D_{ox} = \left[0, 157 \left(^{+23\%}_{-19\%}\right) \times 10^{-4}\right] \times exp\left(^{-17685 \pm 1,8\%}_{T}\right)$



FIGURE 1.45 – Rampes de chauffage et de refroidissement des transitoires typiques des oxydations réalisées au CRNL [54].



FIGURE 1.46 – Comparaison des épaisseurs d'oxyde prédites par le modèle FROM et mesurées pour des essais isothermes [54].


(a) Comparaison entre les épaisseurs d'oxydes mesurées et calculées



(b) Comparaison entre les épaisseurs de phase α_{Zr} mesurées et calculées.

FIGURE 1.47 – Résultats obtenus avec le modèle FROM [54].

Synthèse du chapitre 1 et objectifs de la thèse.

Dans les conditions de l'APRP, les gaines de combustible sont soumises à une oxydation à haute-température dans un environnement de vapeur d'eau qui induit la croissance d'une couche d'oxyde et la diffusion d'une quantité importante d'oxygène dans la gaine. Ces phénomènes ont des influences importantes sur l'état des gaines et leurs propriétés mécaniques résiduelles postoxydation. Des études ont été menées pour comprendre les phénomènes qui entrent en jeu lors de ces oxydations. Sur les deux aspects des oxydations en conditions APRP qui nous intéressent dans cette thèse (effets de l'hydrogène et effets d'une couche de pré-oxyde), les études antérieures à ces travaux de thèse ont permis de mettre évidence qu'à haute température, l'hydrogène contenu dans les gaines se concentre massivement dans la phase β_{Zr} , ce qui a pour conséquence d'augmenter la limite de solubilité de l'oxygène dans cette phase. Les études réalisées sur les effets du pré-oxyde ont mis en évidence, dans le cas de couche de pré-oxyde épaisse, la dissolution de la couche de pré-oxyde dans les premiers instants de l'oxydation, et ce malgré les conditions fortement oxydantes auxquelles sont exposées les gaines.

Parallèlement aux études expérimentales, des modèles analytiques et numériques ont été développés pour étudier et prévoir les cinétiques d'oxydation et les profils de diffusion de l'oxygène à l'intérieur des gaines. Les modèles analytiques permettent de reproduire des cas simples d'oxydation de courte durée avec un système Zr-O. L'hypothèse de diffusion semi-infinie ne permet pas de reproduire les oxydations de longues durées car la diffusion semi-infinie ne rend pas compte de la saturation en oxygène dans la phase β_{Zr} du fait de l'épaisseur réduite d'une gaine de combustible (inférieure à 600 micromètres). Les modèles numériques présentés dans cette partie apportent des réponses aux limitations des modèles analytiques. Tous ces modèles considèrent la dimension finie de la gaine. Le modèle DIFFOX considère la microstructure de la zircone (mélange des phases tétragonale et monoclinique) et des propriétés de diffusion résultantes de cette composition. Cependant, ce modèle ne permet pas de simuler les oxydations des gaines pré-oxydées car il ne prend pas en compte la croissance d'un oxyde haute-température sous la pré-couche d'oxyde. Le modèle SVECHA fait l'hypothèse que les concentrations aux interfaces ne sont pas constamment à l'équilibre, mais qu'il existe un temps de relaxation pour que les concentrations atteignent leur valeur d'équilibre. Il semble que cette hypothèse permette de reproduire convenablement les cinétiques de croissances de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Le modèle FROM permet de simuler des oxydations isothermes et en transitoire mais les résultats présentés ne permettent pas d'apprécier complètement les possibilités du modèle.

Les modèles présentés précédemment ont chacun leurs spécificités, pour autant, au regard de nos objectifs, il ne semble pas possible d'étudier les effets de l'hydrogène et ceux d'une couche de préoxyde avec ceux-ci. En effet, pour notre étude, il faut que le modèle puisse prendre en compte les effets de l'hydrogène, notamment sur les concentrations d'équilibre aux interfaces, et les effets d'une couche de pré-oxyde, en reproduisant l'étape de dissolution constatée expérimentalement. C'est pourquoi dans cette étude nous avons utilisé le modèle EKINOX-Zr dont la présentation détaillée est donnée dans le chapitre suivant. Ce modèle a la particularité d'être couplé avec les données thermodynamiques contenues dans la Zircobase, il peut donc prendre en compte un système plus étendu que le système Zr-O (Zr-O-H, Zy4-O, Zy4-O-H,...) pour le calcul des concentrations d'équilibre aux interfaces. Parallèlement, du fait de sa construction, le modèle EKINOX-Zr est capable de calculer la croissance et la réduction de toutes les phases du système, en particulier, d'étudier les effets d'une couche de pré-oxyde. L'objectif de cette thèse est double : il s'agit de contribuer au développement du modèle EKINOX-Zr et de contribuer à la compréhension de certains phénomènes physico-chimiques qui entrent en jeu dans les oxydations des gaines. Le couplage avec les données thermodynamiques de la Zircobase doit permettre de voir si les effets de l'hydrogène sur la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} sont des effets purement thermodynamiques. Parallèlement, le modèle doit aussi permettre de comprendre les phénomènes qui entrent en jeu dans le cas des gaines préoxydées. Les études expérimentales ont soulevé des questions quant aux propriétés de diffusion de la couche de pré-oxyde lorsque celle-ci est portée à haute température. La modification du modèle EKINOX-Zr et des expériences de traceurs devront permettre d'apporter des éléments de réponse quant à ces interrogations.

Chapitre 2

Outils de modélisation

Sommaire

2.1	Mod	lélisation thermodynamique : ThermoCalc et la Zircobase [63, 64]	75
	2.1.1	La méthode CALPHAD [66]	76
	2.1.2	Modèles thermodynamiques	76
		Les solutions de substitution	76
		Modèle en sous-réseaux	77
	2.1.3	Exemple du système Zr-O	77
		Les phases β_{Zr} et α_{Zr}	77
		Les phases α -ZrO ₂ et β -ZrO ₂	78
	2.1.4	La Zircobase [43]	80
2.2	\mathbf{Mod}	lélisation cinétique : modèle EKINOX-Zr	81
	2.2.1	Description du modèle EKINOX-Zr	81
		Équations de diffusion de l'oxygène :	81
		Les interfaces mobiles :	82
		Les conditions initiales, aux limites, aux interfaces et les paramètres du modèle : $\ . \ .$	83
		Unités réduites et grandeurs typiques du modèle :	83
	2.2.2	Résultats issus des simulations du modèle EKINOX-Zr	84
		Cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(0)$:	84
		Profils de diffusion de l'oxygène :	85
		Évolution des positions des interfaces métal/oxyde et $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$:	85
		Gain de masse :	85
	2.2.3	Couplage d'EKINOX-Zr avec ThermoCalc et la Zircobase	90
	2.2.4	Prise en compte de la diffusion des traceurs ¹⁸ O et ¹⁶ O \ldots	92
		Détermination des expressions des flux J_{16} et J_{18}	92
		Présentation des équations discrétisées du modèle EKINOX-Zr	95

Ce chapitre est dédié à la présentation des outils de modélisation. Une première partie est consacrée aux calculs thermodynamiques réalisés avec le logiciel ThermoCalc et la base de données Zircobase. La seconde partie sera dédiée à la simulation numérique de l'oxydation des alliages de zirconium avec la présentation du modèle cinétique EKINOX-Zr.

2.1 Modélisation thermodynamique : ThermoCalc et la Zircobase [63, 64]

Dans cette étude, des calculs thermodynamiques ont été réalisés avec les systèmes Zr-O, Zr-O-H ou Zy4-O, c'est pourquoi, dans cette première partie, nous allons nous intéresser aux calculs des équilibres

thermodynamiques réalisés grâce au logiciel ThermoCalc [65] et à la base thermodynamique Zircobase [43]. Précisons que la société ThermoCalc commercialise un logiciel nommé DICTRA permettant d'effectuer des calculs cinétiques couplés aux données thermodynamiques. Cependant, lors de tests préalables à ces travaux de thèse, plusieurs limitations ont été mises en évidence pour l'application à l'oxydation haute température des alliages de zirconium. Il a notamment été constaté que la différence de volume molaire entre les phases n'était pas prise en compte lors des changements de phases.

2.1.1 La méthode CALPHAD [66]

La méthode CALPHAD consiste à modéliser les propriétés thermodynamiques d'un système (élément pur, système binaire ou système ternaire) en s'appuyant sur la description des enthalpies libres de chaque phase du système. Cette méthode permet de calculer le diagramme de phases d'un système donné par minimisation de son énergie de Gibbs. Les paramètres des modèles mathématiques utilisés pour décrire les énergies de Gibbs de chaque phase du système sont ajustés sur des données expérimentales (températures de transformation de phases, limites de solubilité, enthalpies de formation, capacités calorifiques,...). Dans le cadre de ce travail, l'intérêt a été de pouvoir prendre en compte le système multi-constitué : Zy4-O (Zr, Sn, Fe, Cr, O et possiblement H) pour le calcul des concentrations en oxygène aux différentes interfaces. Ces calculs ont été réalisés à l'aide de la Zircobase, base de données thermodynamiques des systèmes à base de zirconium, créée en suivant le formalisme de la méthode CALPHAD.

2.1.2 Modèles thermodynamiques

Suivant les systèmes thermodynamiques, différentes formulations sont utilisées pour décrire l'enthalpie de chaque phase. Ces formulations sont décrites dans les paragraphes suivants.

Les solutions de substitution

Considérons un système binaire A-B dans lequel il existe une solution solide Φ . L'enthalpie libre molaire G_m^{Φ} de Φ est donnée par la somme (eq. 2.1) d'une enthalpie de référence ${}^{ref}G^{\Phi}$ (eq. 2.2), d'une enthalpie idéale ${}^{id}G^{\Phi}$ (eq. 2.3) et d'une enthalpie d'excès ${}^{ex}G^{\Phi}$ (eq. 2.4).

$$G_m^{\Phi} = {}^{ref} G^{\Phi} + {}^{id} G^{\Phi} + {}^{ex} G^{\Phi}$$

$$\tag{2.1}$$

$${}^{ref}G^{\Phi} = \sum_{i=A,B} \left(x_i^{\Phi} \times^{\circ} G_i^{\Phi} \right)$$
(2.2)

$${}^{id}G^{\Phi} = RT \times \left[\sum_{i=A,B} \left(x_i^{\Phi} \times \ln\left(x_i^{\Phi}\right) \right) \right]$$
(2.3)

$${}^{ex}G^{\Phi} = x^{\Phi}_A \times x^{\Phi}_B \times L^{\Phi}_{A,B} \tag{2.4}$$

Avec :

- ${}^{ref}G^{\Phi}$: l'enthalpie de référence est définie comme la somme pondérée par les fractions molaires des enthalpies libres des éléments purs constituant la phase Φ ,
- $i^{d}G^{\Phi}$: l'enthalpie idéale est liée à l'entropie configurationnelle d'un mélange aléatoire des éléments purs constituant la phase Φ appelé mélange idéal,
- $e^x G^{\Phi}$: l'enthalpie libre d'excès de la solution. Dans le cas d'un système binaire constitué des éléments A et B, le terme $L_{A,B}$ représente l'interaction entre A et B, il est lié aux énergies de liaisons A-A, A-B, B-B. Il est souvent modélisé par un polynôme de Redlich-Kister : $L_{A,B}^{\Phi} = \sum_p \left({}^p L_{A,B}^{\Phi} \left(x_A^{\Phi} - x_B^{\Phi} \right) \right)$.

Modèle en sous-réseaux

Le modèle en sous-réseaux est un modèle étendu du modèle des solutions de substitution, il est appliqué à tous les sites que comporte une structure cristallographique. Le modèle prend en compte l'existence de plusieurs sous-réseaux avec plusieurs espèces (atomes ou lacunes) sur leurs sites. Considérons un sous-réseau (1) contenant les éléments A et B, il est représenté par $(A,B)_m$, où m est la multiplicité du sous-réseau. Si on considère deux sous-réseaux, on peut alors écrire $(A,B)_m(C,D)_n$, les éléments C et D étant sur le second sous-réseau (2) de multiplicité n. La séparation des deux sous-réseaux est matérialisée par " : " dans les équations suivantes (par exemple : l'enthalpie libre du composé B_mC_n sera notée $G_{B:C}$).

L'enthalpie libre G^{Φ} est donnée par la somme (eq. 2.5) d'une enthalpie de référence ${}^{ref}G^{\Phi}$ (eq. 2.6), d'une enthalpie idéale ${}^{id}G^{\Phi}$ (eq. 2.7) et d'une enthalpie d'excès ${}^{ex}G^{\Phi}$ (eq. 2.8).

$$G^{\Phi} =^{ref} G^{\Phi} +^{id} G^{\Phi} +^{ex} G^{\Phi}$$

$$\tag{2.5}$$

$${}^{ref}G^{\Phi} = \left(y_A^1 y_C^2 \times^{\circ} G_{A:C}\right) + \left(y_A^1 y_D^2 \times^{\circ} G_{A:D}\right) + \left(y_B^1 y_C^2 \times^{\circ} G_{B:C}\right) + \left(y_B^1 y_D^2 \times^{\circ} G_{B:D}\right)$$
(2.6)

$${}^{id}G^{\Phi} = RT \left[m \left[y_A^1 ln(y_A^1) + y_B^1 ln(y_B^1) \right] + n \left[y_C^2 ln(y_C^2) + y_D^2 ln(y_D^2) \right] \right]$$
(2.7)

$${}^{ex}G^{\Phi} = \left(y_A^1 y_B^1 y_C^2 \times L_{A,B:C}\right) + \left(y_A^1 y_B^1 y_D^2 \times L_{A,B:D}\right) + \left(y_A^1 y_C^2 y_D^2 \times L_{A:C,D}\right) + \left(y_B^1 y_C^2 y_D^2 \times L_{B:C,D}\right)$$
(2.8)

Avec : y_i^{sr} : la proportion de l'élément *i* sur le sous-réseau sr = 1 ou 2.

La méthode CALPHAD consiste donc à ajuster les valeurs des paramètres $L_{A,B}^{\Phi}$ pour reproduire les données thermodynamiques disponibles. Il s'agit de mesures thermodynamiques expérimentales mais également parfois des données issues de calculs *ab-initio*. Cette étape d'ajustement est appelée "optimisation". Plusieurs logiciels permettent d'effectuer cet ajustement dont le logiciel ThermoCalc. En optimisant l'enthalpie pour toutes les phases du système, on peut construire la base de données thermodynamiques du système. Cette base possède une formulation de l'enthalpie de chaque phase et permet alors d'accéder à toutes les propriétés thermodynamiques du système, notamment de réaliser des calculs de diagramme de phases.

2.1.3 Exemple du système Zr-O

La modélisation thermodynamique du système Zr-O a été étudiée par Arroyave et *al.* [67] en 2002 et reprise par Ma et *al.* dans [8] en 2008. Elle est présentée ici à titre d'illustration des notions abordées précédemment (pour l'étude complète voir [8]). Dans cette modélisation, les auteurs considèrent les phases suivantes : β_{Zr} (phase cubique centrée du zirconium), α_{Zr} (phase hexagonale compacte du zirconium), α -ZrO_{2-x} (phase monoclinique de la zircone avec sa sous-stechiométrie) et β -ZrO_{2-x} (phase tétragonale de la zircone avec sa sous-stechiométrie).

Les phases β_{Zr} et α_{Zr}

Ces phases sont décrites par un modèle en sous-réseau : $(Zr)_1(O, Va)_c$, avec c le taux de sites interstitiels par rapport aux sites atomiques dans chaque structure. Pour la phase β_{Zr} , c vaut 3. Pour la phase α_{Zr} , c vaut $\frac{1}{2}$. L'énergie libre de Gibbs est alors donnée par l'équation 2.9 (et eq. 2.10) :

$$G_{m}^{\beta_{Zr},\alpha_{Zr}} = (y_{O} \times^{\circ} G_{Zr:O_{c}}) + (y_{Va} \times^{\circ} G_{Zr:Va_{c}}) + (c \times RT \times (y_{O}ln(y_{O}) + y_{Va}ln(y_{Va}))) + G_{m}^{ex}$$
(2.9)

$$G_m^{ex} = y_O \times y_{Va} \times \left(\sum_{i=0}^k \left[{}^k L_{(Zr:O,Va)}(T) (y_O - y_{Va})^k \right] \right)$$
(2.10)

Avec :

- ° $G_{Zr:O_c}$: l'énergie libre de Gibbs standard du "end-members" ^I ZrO_c,
- ° $G_{Zr:Va_c}$: l'énergie libre de Gibbs standard des phases purs β_{Zr} et α_{Zr} ,
- $-\left(\sum_{i=0}^{k} \left[{}^{k}L_{(Zr:O,Va)}(T)(y_{O} y_{Va})^{k}\right]\right): \text{ le paramètre d'excès des interactions chimiques entre l'oxygène et les lacunes dans le second sous-réseau.}$

Les phases α -ZrO₂ et β -ZrO₂

Pour prendre en compte la non-stœchiométrie des phases α -ZrO₂ (phase monoclinique de la zircone) et β -ZrO₂ (phase tétragonale de la zircone), ces phases sont décrites par un modèle en sous-réseau $(Zr)_1(O, Va)_2$. Si Φ représente une de ces deux phases, l'énergie libre de Gibbs est alors donnée par l'équation 2.11 :

$$G_{m}^{\Phi} = y_{O} \times^{\circ} G_{Zr:O} + y_{Va} \times^{\circ} G_{Zr:Va} + 2 \times RT \times (y_{O}ln(y_{O}) + y_{Va}ln(y_{Va})) + y_{O} \times y_{Va} \times \left[{}^{0}L_{Zr:O,Va}^{\Phi} + {}^{1}L_{Zr:O,Va}^{\Phi}(y_{O} - y_{Va}) + ...\right]$$
(2.11)

L'étude [8] a permis d'optimiser les paramètres thermodynamiques sur des données expérimentales. Les valeurs des paramètres liés à la phase α -ZrO₂ sont données dans les équations 2.12 et 2.13. Les valeurs des paramètres liés à la phase β -ZrO₂ sont données dans les équations 2.14 et 2.15. Le tableau 2.1 rassemble les réactions invariantes liées aux phases α -ZrO₂ et β -ZrO₂. La figure 2.1 présente une partie du diagramme de phases Zr-O calculé dans l'étude de Ma et al. [8]. Le diagramme est centré sur la région de l'oxyde.

$${}^{\circ}G_{Zr;O}^{\alpha ZrO_2} = -1129350, 1 + 428, 7287 \times T - 69, 5552 \times T \times ln(T) - 0,003762 \times T^2 + 702240 \times \frac{1}{T}$$
(2.12)

$$^{\circ}G^{\alpha ZrO_2}_{Zr:Va} = -9852,885 + 23,4645 \times T + ^{\circ}G^{hcp}_{Zr}$$
(2.13)

$${}^{\circ}G_{Zr:O}^{\beta ZrO_2} = -1110998,003 + 416,3114 \times T - 69,5552 \times T \times ln(T) - 0,003762 \times T^2 + 702240 \times \frac{1}{T} \quad (2.14)$$

$$^{\circ}G_{Zr;Va}^{\beta ZrO_2} = -9852,885 + 23,4645 \times T + ^{\circ}G_{Zr}^{hcp}$$
(2.15)

TABLE 2.1 – Réactions invariantes liées aux phases α -ZrO₂ (phase monoclinique de la zircone) et β -ZrO₂ (phase tétragonale de la zircone) [8]. Les concentrations x(O) correspondent aux limites des domaines de phases.

Réactions	T (K)		x(O)	
$\alpha - ZrO_2 \leftrightarrow \alpha - ZrO_2 + ZrO_2$	722	0,2692	$0,\!6592$	0,3036
β -ZrO ₂ $\leftrightarrow \alpha_{Zr} + \alpha$ -ZrO ₂	1478	0,6505	0,3053	$0,\!6505$
β -ZrO ₂ \leftrightarrow Gas + α -ZrO ₂	1478	0,6667	1,0000	0,6667
γ -ZrO ₂ $\leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta$ -ZrO ₂	1783	0,6385	0,3136	0,6476
γ -ZrO ₂ \leftrightarrow Gas + β -ZrO ₂	2626	0,6667	1,0000	$0,\!6667$

I. Le terme anglais "end members" désigne les composés obtenus en associant un des quatre éléments sur chaque sous-réseau, par exemple : $A_m D_n$.



FIGURE 2.1 – Diagramme de phases du système Zr-O centré sur la région de l'oxyde [8].

2.1.4 La Zircobase [43]

La base thermodynamique Zircobase [43] est dédiée aux alliages de zirconium, elle est développée au CEA de Saclay depuis une dizaine d'années. Les données contenues dans la base (les énergies libres de Gibbs) permettent de décrire toutes les phases des systèmes binaires suivants : Zr-(Nb, Sn, O, H, Fe, Cr, Ni, V), Nb-(Sn, O, H, Fe, Cr) et Sn-(O, Fe). Les systèmes ternaires et de degrés supérieurs sont obtenus par combinaison des systèmes binaires précédemment cités.

La figure 2.2 présente les valeurs des concentrations d'équilibre $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$, $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\alpha_{Zr}(O)/\alpha_{Zr}}$ calculées avec trois systèmes thermodynamiques différents : Zr-O, Zy4-O et Zr-O-H (avec 600 ppm massiques d'hydrogène). On voit que selon les systèmes thermodynamiques utilisés, les concentrations d'équilibre aux interfaces ont des valeurs différentes. Ces calculs montrent bien l'intérêt de la Zircobase aux différents cas rencontrés, ce qui est rendu possible par la richesse des données contenues dans cette base thermodynamique.



FIGURE 2.2 – Concentrations d'équilibre de l'oxygène calculées avec un système Zr-O, Zy4-O et Zr-O-H.

2.2 Modélisation cinétique : modèle EKINOX-Zr

Le modèle EKINOX-Zr [31, 42] est une adaptation du modèle EKINOX développé au CEA pour simuler l'oxydation des alliages à base de nickel [68, 69]. Une description du modèle sera donnée dans le paragraphe suivant, puis une description des différents traitements des données de sortie d'une simulation. Enfin, pour les besoins des chapitres suivants, les deux derniers paragraphes seront dédiés au couplage entre EKINOX-Zr et ThermoCalc et à la prise en compte de la diffusion de traceurs. Pour réaliser des calculs de diffusion de l'oxygène, nous aurions pu utiliser le logiciel DICTRA, seulement, étant donné qu'il s'agit d'un logiciel commercial, il n'est pas possible de le modifier et nous n'aurions pas pu simuler la diffusion des traceurs. Par ailleurs, DICTRA ne prend pas en compte le changement de volume molaire entre le zirconium et la zircone.

2.2.1 Description du modèle EKINOX-Zr

EKINOX-Zr décrit l'oxydation à haute température des alliages de zirconium. Il calcule la cinétique de croissance de la zircone ainsi que celle de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ et la diffusion de l'oxygène dans l'alliage par résolution numérique des équations de Fick avec des conditions aux limites sur des interfaces mobiles. Le modèle est basé sur une représentation de la gaine à une dimension avec un système de coordonnées cartésien^{II} La figure 2.3 donne un schéma du système à une dimension avec les trois phases utilisées par EKINOX-Zr.



FIGURE 2.3 – Schéma de principe du code de calcul EKINOX-Zr.

La gaine est discrétisée en n tranches, dans chaque tranche sont définies les variables du modèle : – dans le métal : une concentration d'oxygène X_Q^p ,

- dans l'oxyde : une concentration de lacunes d'oxygène $X_{V_O}^q$, sachant que $X_{V_O}^q + X_O^q = 1$.

Équations de diffusion de l'oxygène :

Suivant le modèle simplifié de Wagner, le transport de l'oxygène est calculé de tranche en tranche par un traitement explicite des flux d'oxygène dans le métal (eq. 2.16) et par un traitement explicite des flux de lacunes d'oxygène dans l'oxyde (eq. 2.17).

$$\forall p \in [\![1;i]\!] \quad J_O^p = -\frac{D_O^p}{\Omega^p} \times \frac{X_O^{p+1} - X_O^p}{\frac{e^p + e^{p+1}}{2}}$$
(2.16)

II. Le rayon de courbure de la gaine étant très grand devant l'épaisseur de la gaine, il n'est pas nécessaire d'utiliser un système de coordonnées cylindrique.

$$\forall q \in [\![i+1;n]\!] \quad J_{V_O}^q = -\frac{(1+z)D_{V_O}^q}{\Omega^q} \times \frac{X_{V_O}^{q+1} - X_{V_O}^q}{\frac{e^q + e^{q+1}}{2}}$$
(2.17)

Avec :

- $-J_O^p$: le flux d'oxygène de la tranche p+1 à la tranche p,
- $-J_{V_O}^p$: le flux de lacunes d'oxygène de la tranche p + 1 à la tranche q, $-D_O^p$: le coefficient de diffusion de l'oxygène de la tranche p,
- $-(1+z)D_{V_O}^q$: le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène de la tranche q,
- $-\ z$: la charge des lacunes anioniques,
- $-X_{O}^{p}$: la concentration d'oxygène dans la tranche p, $-X_{V_{O}}^{q}$: la concentration de lacunes d'oxygène dans la tranche q, $-e^{p}$: l'épaisseur de la tranche p,
- $-\Omega^p$: le volume molaire de la tranche p.

Ainsi, la variation des concentrations d'oxygène dans le métal est issue du bilan des flux d'oxygène entrant et sortant de la tranche (eq. 2.18). Il en est de même pour la variation des concentrations de lacunes d'oxygène dans l'oxyde (eq. 2.19).

$$\forall p \in \llbracket 1; i \rrbracket \quad \dot{X}_O^p = \Omega^p \times \frac{J_O^p - J_O^{p+1}}{e^p} \tag{2.18}$$

$$\forall q \in [\![i+1;n]\!] \quad \dot{X}_{V_O}^q = \Omega^q \times \frac{J_{V_O}^q - J_{V_O}^{q+1}}{e^q}$$
(2.19)

Avec : $-\dot{X}_{O}^{p} = \frac{dX_{O}^{p}}{dt}$: la vitesse de variation de la concentration d'oxygène dans la tranche p, $-\dot{X}_{VO}^{q} = \frac{dX_{O}^{q}}{dt}$: la vitesse de variation de la concentration de lacunes d'oxygène dans la tranche q.

Les interfaces mobiles :

Le déplacement de l'interface oxyde/métal est obtenu par variation de l'épaisseur des tranches i + 1 et i autour de l'interface. Ces variations sont liées aux flux d'oxygène de part et d'autre de l'interface oxyde/métal (eq. 2.20 et 2.21). Le déplacement de l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ est lié aux variations d'épaisseur des tranches j+1 et j (eq. 2.22 et 2.23). Quand les tranches i+1, i, j+1 et j deviennent trop épaisses ou trop fines, les indices des tranches sont modifiés par un algorithme de déplacement des interfaces décrit dans l'annexe A.

$$\frac{de^{i+1}}{dt} = \frac{PBR \times \Omega}{\gamma} \times \frac{J_{V_O}^{i-1} - J_{V_O}^{i+1}}{C_{ox/\alpha_{Z_r}(O)} - C_{\alpha_{Z_r}(O)/ox}}$$
(2.20)

$$\frac{de^i}{dt} = -PBR \times \frac{de^{i+1}}{dt} \tag{2.21}$$

$$\frac{de^{j+1}}{dt} = \Omega^{j+1} \times \frac{J_{V_O}^{j-1} - J_{V_O}^{j+1}}{C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}} - C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}}$$
(2.22)

$$\frac{de^j}{dt} = -\frac{de^{j+1}}{dt} \tag{2.23}$$

Avec :

- PBR : le rapport de Pilling-Bedworth qui vaut 1,56 dans le cas de la zircone,
- $-\gamma$: l'indice stœchiométrique de l'oxyde MO_{γ} qui vaut 2 dans le cas de la zircone,
- $-C_{ox/\alpha_{Zr}(O)}$: la concentration d'oxygène à l'interface métal/oxyde côté oxyde,

- $-C_{\alpha_{Zr}(O)/ox}$: la concentration d'oxygène à l'interface métal/oxyde côté métal,
- $-C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$: la concentration d'oxygène à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ côté $\alpha_{Zr}(O)$,
- $-C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$: la concentration d'oxygène à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ côté β_{Zr} .

Les conditions initiales, aux limites, aux interfaces et les paramètres du modèle :

Le modèle ne traite pas la germination de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ et de la zircone. Ainsi, pour les conditions initiales, on considère toujours la présence d'au minimum trois tranches d'oxyde et trois tranches de phase $\alpha_{Zr}(O)$. Par ailleurs, les conditions imposées aux limites du modèle sont données par les équations 2.24 et 2.25. L'équation 2.25 représente la condition miroir imposée en bout de gaine. Grâce à cette condition, il est possible de simuler des oxydations sur une seule ou sur les deux faces de la gaine. Si on souhaite simuler une oxydation double face, on ne considère qu'une moitié de gaine dans le modèle, l'autre moitié étant prise en compte dans la condition miroir.

$$\overset{\bullet}{X}^{n}_{V_{O}}(t) = \frac{J^{n-1}_{V_{O}}}{e^{n}}$$
 (2.24)

$${}^{\bullet}{}^{1}_{O}(t) = \frac{J_{O}^{2}}{e^{1}}$$
(2.25)

On fait l'hypothèse dans le modèle que toutes les concentrations aux interfaces sont à l'équilibre, ces conditions sont données par les équations 2.26 et 2.27.

$$X_{V_O}^n(t) = [V_O]_{ox/gaz} \quad X_{V_O}^{i+1}(t) = [V_O]_{ox/\alpha_{Z_r}(O)}$$
(2.26)

$$X_{O}^{i}(t) = C_{\alpha_{Zr}(O)/ox} \quad X_{O}^{j+1}(t) = C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}} \quad X_{O}^{j}(t) = C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$$
(2.27)

Avec :

 $- [V_O]_{ox/qaz}$: la concentration de lacunes d'oxygène à l'interface gaz/oxyde côté oxyde,

 $- [V_O]_{ox/\alpha_{Zr}(O)}$: la concentration de lacunes d'oxygène à l'interface métal/oxyde côté oxyde.

Le calcul de la diffusion de l'oxygène nécessite des paramètres de diffusion qui sont donnés par les coefficients de diffusion (eq. 2.28, 2.29 et 2.30).

$$\forall p \in \llbracket 1; j \rrbracket \quad D_O^p = D_{\beta_{Zr}} \tag{2.28}$$

$$\forall p \in [[j+1;i]] \quad D_O^p = D_{\alpha_{Zr}} \tag{2.29}$$

$$\forall q \in \llbracket i+1; n \rrbracket \quad (1+z) D_{V_O}^q = D_{oxyde} \tag{2.30}$$

Avec :

- $-D_{\beta_{Z_r}}$: le coefficient de diffusion de l'oxygène dans β_{Z_r} ,
- $-D_{\alpha_{Z_r}}$: le coefficient de diffusion de l'oxygène dans α_{Z_r} ,
- D_{oxyde} : le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde,

-z: la charge des lacunes.

Unités réduites et grandeurs typiques du modèle :

L'intégration des équations de Fick est traité avec un algorithme de différences finies explicites caractérisé par un pas d'intégration δt qui est pris constant pendant toute la durée de la simulation. δt répond au critère de convergence des différences finies explicites donné par l'équation 2.31

$$\left(\delta t \times \frac{2 \times D_{max}}{\left(e_{min}\right)^2}\right) \leqslant 1 \tag{2.31}$$

Avec :

 $-\delta t$: le pas de temps numérique (s)

- D_{max} : la valeur maximale prise par les coefficients de diffusion du système (m.s⁻²),
- $-e_{min}$: l'épaisseur minimale d'une tranche (m).

On peut définir Δt le pas de temps numérique (sans unité) lié au pas de temps physique δt par l'équation 2.32.

$$\Delta t = \delta t \times \frac{\left(e_{min}\right)^2}{2 \times D_{max}} \tag{2.32}$$

L'intégration des équations 2.20 et 2.21 se fait par différences finies explicites. Cet algorithme permet de calculer la variation de concentration dans une tranche entre deux pas d'intégration. Connaissant les variations des concentrations d'oxygène dans chaque tranche, l'équation 2.33 donne la concentration d'oxygène à chaque incrément de pas d'intégration Δt . L'équation 2.34 donne la concentration de lacunes à chaque incrément de pas d'intégration Δt .

$$\forall p \in \llbracket 1; i \rrbracket \quad X_O^p(t + \Delta t) = X_O^p(t) + \Delta t \times X_O^p$$
(2.33)

$$\forall p \in \llbracket i+1; n \rrbracket \quad X^p_{V_O}(t+\Delta t) = X^p_{V_O}(t) + \Delta t \times \overset{\bullet}{X}^p_{V_O}$$
(2.34)

Un test de précision du modèle a été réalisé pour mesurer l'impact d'une diminution du pas de temps numérique Δt sur la précision du calcul. Pour cela, nous avons suivi l'évolution de la valeur d'une concentration d'oxygène dans une tranche de la phase β_{Zr} loin de toute interface. Dix calculs sur 600 tranches d'épaisseur égale à 0,96 µm et d'une durée de 200 s ont été réalisés en faisant varier Δt entre 0,5 et 0,05. La variation de précision obtenue sur la valeur de la concentration est de 0,00001 %. Aussi, le pas de temps numérique Δt a été fixé à 0,5 pour tous les calculs présentés dans la suite de cette thèse.

Dans la pratique, la gaine est discrétisée sur 600 tranches, l'ensemble de ces tranches est appelée "boite". Dans le cas d'une simulation d'une oxydation simple face, toute l'épaisseur de la gaine est prise en compte (575 μ m), dans ce cas, l'épaisseur e_0 d'une tranche est 0, 96 μ m. Dans le cas d'une simulation d'une oxydation double face, seule la moitié de la gaine (287, 5 μ m) est considérée, dans ce cas, l'épaisseur e_0 d'une tranche est de 0, 48 μ m. Dans le modèle, les épaisseurs de tranches sont gérées en unités réduites et toutes les tranches ont une épaisseur numérique fixée à l'unité, l'épaisseur physique de la tranche étant obtenue par multiplication de l'épaisseur numérique par e_0 .

Les concentrations des espèces sont exprimées en fraction atomique et les coefficients de diffusion sont en (cm^2/s) .

Les simulations sont réalisées sur une station de calcul équipée de deux processeurs de 3 GHz chacun. Typiquement, la simulation d'une oxydation de temps physique de 100 s à 1200 °C demande 45 s de temps CPU avec un pas de temps numérique de 0,5 et une gaine de 575 μ m discrétisée sur 600 tranches.

2.2.2 Résultats issus des simulations du modèle EKINOX-Zr

Le modèle calcule l'évolution des variables dans le temps ainsi que l'évolution de la position des interfaces. A partir de ces données, il est possible d'extraire différentes représentations des résultats. Les sorties types sont présentées dans les paragraphes suivants.

Cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$:

Les cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ sont disponibles dans un fichier de sortie qui comporte les épaisseurs totales d'oxyde (obtenues par sommation des épaisseurs de tranches de i+1 à n) et de phase $\alpha_{Zr}(O)$ (obtenues par sommation des épaisseurs de tranches de j+1 à i) en fonction du temps. La figure 2.4 présente un exemple de cinétiques de croissance pour une oxydation d'un alliage de Zircaloy-4 vierge à 1200 °C pendant 1492s.



FIGURE 2.4 – Cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ calculées pour l'oxydation d'un alliage de Zircaloy-4 vierge à 1200 °C pendant 1492s.

Profils de diffusion de l'oxygène :

Deux types de représentations des profils de diffusion de l'oxygène sont possibles grâce aux deux types de fichiers de sorties créés. Le premier type de profil est tracé uniquement dans le métal (figure 2.5 (a)). L'origine de ces profils est fixée sur l'interface métal/oxyde, ils sont donc liés à un référentiel mobile par rapport au réseau cristallin du zirconium. Ces profils permettent de visualiser la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ (figure 2.5 (b) et (c)) mais pas celle de l'oxyde. Le second type de profil est tracé dans toute la gaine, l'oxyde et les phases métalliques (figure 2.6 (a)). L'origine des profils est fixée à la surface interne de la gaine, ils sont donc fixes par rapport au réseau cristallin du zirconium. Ils permettent de rendre compte de l'avancée de l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ par croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ sur β_{Zr} , ainsi que de l'avancée de l'interface métal/oxyde du fait de la croissance de l'oxyde (figure 2.6 (b)) ainsi que l'augmentation de l'épaisseur totale de la gaine en raison du rapport de Pilling-Bedworth. Comme dans les profils tracés dans les phases métalliques, on peut observer l'enrichissement de la phase β_{Zr} en oxygène (figure 2.5 (c) et (figure 2.6 (c)). Notons que d'un référentiel à l'autre, le sens de présentation des profils est inversé.

Évolution des positions des interfaces métal/oxyde et $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})/\beta_{Zr}$:

Un des fichiers de sortie du code permet de tracer les évolutions de positions des interfaces métal/oxyde et $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ en fonction du temps. Ce type de résultat est présenté en figure 2.7. La surface interne de la gaine se trouve à l'ordonnée 0 (non représentée) et la surface externe de la gaine (l'interface oxyde/gaz) se trouve en haut du graphique. Cette représentation offre la possibilité d'observer conjointement le déplacement des interfaces et les cinétiques de croissance des différentes phases : oxyde, $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr} . Cette représentation permet d'avoir une vision des proportions de chaque phase dans la gaine au cours du temps.

Gain de masse :

Le gain de masse total associé à l'oxydation simulée est calculé par le modèle en intégrant le profil d'oxygène selon la méthode des trapèzes (eq. 2.35). Il est aussi possible de calculer les gains de masse associés à chaque phase et de distinguer ainsi le gain de masse de l'oxyde de celui du métal (figure 2.8). Les relations entre les gains de masse représentés sont données dans l'équation 2.36. Un fichier de sortie donnant les gains de masse en fonction du temps est créé pour chaque simulation.



(a) Profils d'oxygène dans les phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr} .





FIGURE 2.5 – Profils de diffusion de l'oxygène dans le métal (phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr}). L'origine des profils est prise à l'interface métal/oxyde.



(a) Profils d'oxygène dans l
'oxyde et dans les phases $\alpha_{Zr}({\rm O})$ et $\beta_{Zr}.$



(c) profils d'oxygène dans la phase $\beta_{Zr}.$

FIGURE 2.6 – Profils de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et le métal (phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr}). L'origine des profils est prise à l'interface interne, sur la première tranche.



FIGURE 2.7 – Evolutions des positions des interfaces métal/oxyde et $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ lors d'une oxydation à 1200 °C pendant 250s.

$$GdM = \sum_{p=1}^{i-1} \frac{M_O \times \frac{e^{p+1} + e^p}{2} \times \frac{X_O^{p+1} + X_O^p}{2}}{\Omega^{Zr}} + \sum_{q=i+1}^{n-1} \frac{\gamma \times M_O \times \frac{e^{q+1} + e^q}{2} \times \frac{X_O^{q+1} + X_O^q}{2}}{PBR \times \Omega^{Zr}}$$
(2.35)

$$GdM_{m\acute{e}tal} = GdM_{\alpha_{Zr}(O)} + GdM_{\beta_{Zr}} \qquad GdM_{total} = GdM_{m\acute{e}tal} + GdM_{oxyde}$$
(2.36)



FIGURE 2.8 – Évolutions du gain de masse en fonction du temps lors d'une oxydation à 1200 °C pendant 250s.

2.2.3 Couplage d'EKINOX-Zr avec ThermoCalc et la Zircobase.

Le chapitre 3 présente les simulations réalisées pour comprendre les effets de l'hydrogène sur les cinétiques d'oxydation à haute température. Pour ces calculs, le modèle EKINOX-Zr a été couplé avec ThermoCalc et la base thermodynamique Zircobase pour que l'hydrogène puisse être intégré dans les calculs d'équilibres thermodynamiques.

La prise en compte en compte de l'hydrogène dans le modèle EKINOX-Zr pose le problème du calcul de sa diffusion. En première approximation, la diffusion de l'hydrogène, connue pour être beaucoup plus rapide ^{III} que celle de l'oxygène, est considérée comme "instantanée" et l'oxygène est la seule espèce dont la diffusion est calculée. Si on souhaite simuler la diffusion de l'hydrogène, le schéma de discrétisation explicite impose que le pas de temps de calcul Δt soit considérablement réduit ce qui obligerait à développer une procédure spéciale pour ne pas augmenter trop le temps de calcul. Dans une première approximation, à haute-température, on considère donc que la quantité d'hydrogène que contenait l'alliage se concentre entièrement dans la phase β_{Zr} . Par ailleurs, on considère qu'il n'y a pas d'apport d'hydrogène à haute température pendant le calcul comme suggéré par les études expérimentales. Du fait de la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ sur la phase β_{Zr} , la concentration $[H]_{\beta_{Zr}}(t)$ évolue en fonction des changements d'épaisseur de la phase β_{Zr} selon l'équation 2.37. Une représentation schématique de cette évolution est donnée en figure 2.9. Ce calcul permet de suivre assez simplement l'enrichissement de la phase β_{Zr} en hydrogène entre deux incréments de pas de temps.

$$[H]_{\beta_{Zr}}(t + \Delta t) = [H]_{\beta_{Zr}}(t) + [H]_{\beta_{Zr}}(t) \times \frac{e_{\beta_{Zr}}(t) - e_{\beta_{Zr}}(t + \Delta t)}{e_{\beta_{Zr}}(t + \Delta t)}$$
(2.37)

L'évolution de la concentration d'hydrogène au cours du temps permet de recalculer les concentrations d'équilibres $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ correspondantes. Pour cela, EKINOX-Zr a été couplé avec le logiciel ThermoCalc et la Zircobase. La communication entre les deux entités se fait via l'interface TQ^{IV}.

Concrètement, au cours de la simulation, tous les 5000 pas d'intégration Δt , EKINOX-Zr recalcule, grâce au couplage avec ThermoCalc, les concentrations d'équilibre à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ sur la base des données physico-chimiques dont il dispose localement autour de l'interface (T, P^{V}) et concentration en oxygène et en hydrogène). Les nouvelles concentrations $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ sont alors prises en compte pour la suite de la simulation. Dans la pratique, la composition moyenne des deux tranches autour de l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ permet à ThermoCalc de calculer un équilibre thermodynamique. Replacées sur les diagrammes ternaire Zr-O-H (figure 2.9 (a)), ces compositions moyennes en oxygène et en hydrogène correspondent à des conodes à l'extrémité desquelles il est possible d'obtenir les valeurs de $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$. Au cours de la simulation, les changements de composition en oxygène et en hydrogène changent de conodes et ainsi les concentrations d'équilibre (figure 2.9 (b)). Après chaque calcul d'équilibre, ThermoCalc renvoie à EKINOX-Zr les valeurs de $C_{\alpha_{Zr}/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ qui sont réintroduites dans les paramètres du modèle EKINOX-Zr. Notons que du fait de l'hypothèse sur la ségrégation totale de l'hydrogène dans la phase β_{Zr} , les concentrations d'oxygène à l'interface oxyde/métal restent inchangées au cours du calcul.

III. À 1200 °C, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la phase β_{Zr} vaut $3,04 \times 10^{-4} cm^2 . s^{-1}$ [70], soit deux ordres de grandeur de plus que celui de l'oxygène qui vaut $1,56 \times 10^{-6} cm^2 . s^{-1}$ [8].

IV. Cette interface offre un ensemble de commandes du logiciel ThermoCalc en langage FORTRAN. Ainsi, les fonctions peuvent être ajoutées au programme du code EKINOX-Zr. Pour réaliser, le calcul des équilibres thermodynamiques, on utilise un fichier appelé "GES5" qui contient uniquement les énergies de Gibbs tirées de la Zircobase relatives au système utilisé. Cela évite d'interroger toute la base données à chaque calcul et permet de gagner du temps de calcul.

V. Dans les simulations EKINOX-Zr, seules la température et la composition sont importantes puisque la pression est invariante dans le système.



FIGURE 2.9 – Représentations schématiques des calculs d'équilibres thermodynamiques et de l'évolution de la concentration en hydrogène $[H]_{\beta_{Zr}}(t)$ en fonction du changement d'épaisseur de la phase β_{Zr} dans EKINOX-Zr.

2.2.4 Prise en compte de la diffusion des traceurs ¹⁸O et ¹⁶O

Des essais de traceurs ¹⁸O seront présentés dans le chapitre 4 de cette thèse. Pour les besoins de ces essais, le modèle EKINOX-Zr a été modifié pour simuler la diffusion des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O de l'oxygène. Le code a été modifié pour suivre indépendamment les isotopes ¹⁸O et ¹⁶O tout en reconnaissant que ces deux entités diffusent sous l'effet du gradient de concentration en oxygène avec le même coefficient de diffusion et dans le même sous-réseau. Pour plus de clarté, il a été décidé de présenter le calcul des flux isotopiques dans une première partie et les équations discrétisées ensuite.

Détermination des expressions des flux J_{16} et J_{18}

D'après Schmalzried [71], en considérant les coefficients de diffusion croisés $L_{ij} = \frac{D_i C_j}{RT}$ issus de la matrice d'Onsager, les flux de deux isotopes ¹⁶O et ¹⁸O^{VI} peuvent s'écrire selon les équations 2.38 et 2.39.

$$J_{16} = -L_{1616} \times \nabla \mu_{16} - L_{1618} \times \nabla \mu_{18} \tag{2.38}$$

$$J_{18} = -L_{1618} \times \nabla \mu_{16} - L_{1818} \times \nabla \mu_{18} \tag{2.39}$$

Le potentiel chimique μ_i de l'espèce *i* est lié à son activité chimique a_i par l'équation 2.40.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \times \ln(a_i) \tag{2.40}$$

Avec :

 $-\mu_i^0$: le potentiel chimique de standard de l'espèce i,

- -T: la température,
- -R: la constante des gaz parfaits.

Dans la zircone, l'absorption de l'oxygène à l'interface oxyde/gaz se fait selon l'équation 2.41. Dans la suite du paragraphe nous poserons z la charge des lacunes d'oxygène avec z = 2.

$$\frac{1}{2}O_2 + V_O^{z\bullet} + z \ e^- = O_O^{\times} \tag{2.41}$$

Il est possible d'écrire la constante réactionnelle K (eq. 2.42) de l'équation 2.41 en considérant que pour maintenir l'électroneutralité on a $[e^-] = [V_Q^{z\bullet}]$.

$$K = \frac{1}{[e^{-}]^{z} \times [V_{O}^{z\bullet}] \times a_{O}} = \frac{1}{[V_{O}^{z\bullet}]^{(z+1)} \times a_{O}}$$
(2.42)

On peut alors peut alors obtenir l'activité a_O selon l'équation 2.73, ainsi que les activités a_{16} et a_{18} des isotopes selon les équations 2.74 et 2.75

$$a_O = \frac{1}{K \times [V_O^{z\bullet}]^{(z+1)}} \tag{2.43}$$

$$a_{16} = \frac{C_{16}}{C_O} \times a_O \tag{2.44}$$

$$a_{18} = \frac{C_{18}}{C_O} \times a_O \tag{2.45}$$

Avec :

- C_O : la concentration d'oxygène, sachant que $C_O = C_{16} + C_{18}$,

- $-C_{16}$: la concentration d'¹⁶O,
- C_{18} : la concentration d'¹⁸O.

VI. Les grandeurs associées à l'¹⁶O seront notées A_{16} , celles associées à l'¹⁸O seront notées A_{18} .

Il est maintenant possible d'obtenir une expression pour μ_{16} et μ_{18} , selon les équations 2.46 et 2.47.

$$\mu_{16} = \mu_{16}^0 + RT \times \ln(a_{16}) = \mu_{16}^0 + RT \times \ln\left(\frac{C_{16}}{C_O} \times \frac{1}{K \times z^z \times [V_O^{\bullet}]^{(z+1)}}\right) = \mu_{16}^0 + RT \left(\ln\left(\frac{C_{16}}{C_O}\right) - (1+z) \times \ln\left([V_O^{z\bullet}] - \ln(K \times z^z)\right)\right)$$
(2.46)

$$\mu_{18} = \mu_{18}^0 + RT \left(ln \left(\frac{C_{18}}{C_O} \right) - (1+z) \times ln \left([V_O^{z\bullet}] - ln(K \times z^z) \right) \right)$$
(2.47)

Sachant que $C_O = 1 - [V_O^{z\bullet}]$, il est alors possible d'obtenir des équations 2.46 et 2.47 une expression pour les gradients des potentiels chimiques $\nabla \mu_{16}$ et $\nabla \mu_{18}$, selon les équations 2.48 et 2.49.

$$\nabla \mu_{16} = RT \times \left(\frac{\nabla C_{16}}{C_{16}} + \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{C_O}\right)\nabla C_O\right)$$
(2.48)

$$\nabla \mu_{18} = RT \times \left(\frac{\nabla C_{18}}{C_{18}} + \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{C_O} \right) \nabla C_O \right)$$
$$= RT \times \left(-\frac{\nabla C_{16}}{C_{18}} + \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{C_O} + \frac{1}{C_{18}} \right) \nabla C_O \right)$$
(2.49)

En substituant l'équation 2.48 dans l'équation 2.38 et l'équation 2.49 dans l'équation 2.39, il est possible d'obtenir les expressions suivantes (eq. 2.51 et 2.52) pour les flux isotopiques. Le développement de l'équation 2.51 est donné par l'équation 2.50^{VII} .

Pour les besoins de l'équation 2.50, posons $f_O = 1 - \frac{C_O L_{1618}}{L_{OO}C_{18}}$ et sachant que $\frac{L_{OO}}{C_O} = \frac{L_{1616}}{C_{16}}$, on peut poser $D_O = \frac{RT}{C_O} L_{OO} f_O$.

$$J_{16} = -L_{1616} \times \nabla \mu_{16} - L_{1618} \times \nabla \mu_{18}$$

$$= RT \left[-L_{1616} \left(\frac{\nabla C_{16}}{C_{16}} + \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{C_O} \right) \nabla C_O \right) - L_{1618} \left(-\frac{\nabla C_{16}}{C_{18}} + \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{C_O} + \frac{1}{C_{18}} \right) \nabla C_O \right) \right]$$

$$= RT \left[- \left(\frac{L_{1616}}{C_{16}} - \frac{L_{1618}}{C_{18}} \right) \nabla C_{16} - (L_{1616} + L_{1618}) \times \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{C_O} \right) \nabla C_O - \frac{L_{1618}}{C_{18}} \nabla C_O \right]$$

$$= RT \left[-\frac{L_{1616}}{C_{16}} \times f_O \nabla C_{16} + \frac{L_{1616}}{C_O} C_{16} \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{C_O} \right) \left(1 + \frac{C_{18}}{C_{16}} (1-f_O) \right) \nabla C_O - \frac{L_{OO}}{C_O} (1-f_O) \nabla C_O \right]$$

$$= -D_O \nabla C_{16} - \frac{D_O}{f_O} \nabla C_O \left[C_{16} \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{C_O} \right) \left(1 + \frac{C_{18}}{C_{16}} (1-f_O) \right) + (1-f_O) \right]$$

$$(2.50)$$

VII. Détails utiles au développement de l'équation 2.50 :

$$\frac{L_{1616}}{C_{16}} - \frac{L_{1618}}{C_{18}} = \frac{L_{1616}}{C_{16}} \left(1 - \frac{L_{1618}C_{16}}{L_{1616}C_{18}} \right) = \frac{L_{1616}}{C_{16}} \left(1 - \frac{L_{1618}C_O}{L_{OO}C_{18}} \right) = \frac{L_{1616}}{C_{16}} f_O$$

$$L_{1616} + L_{1618} = \frac{L_{OO}C_{16}}{C_O} + L_{1618} = \frac{L_{OO}C_{16}}{C_O} \left(1 + \frac{L_{1618}C_O}{L_{OO}C_{16}} \right) = \frac{L_{OO}C_{16}}{C_O} \left(1 + \frac{C_{18}}{C_{16}}(1 - f_O) \right)$$

$$\frac{L_{1618}}{C_{18}} = \frac{L_{1618}}{C_{18}} \frac{L_{OO}C_O}{L_{OO}C_O} = \frac{L_{OO}}{C_O} (1 - f_O)$$

Si on pose $L_{1618} = 0$ alors $f_O = 1$ et on obtient J_{16} selon l'équation 2.51.

$$J_{16} = -D_O \nabla C_{16} - D_O C_{16} \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{1 - [V_O^{z\bullet}]} \right) \nabla C_O$$
(2.51)

Le même développement permet d'obtenir l'expression de J_{18} selon l'équation 2.52.

$$J_{18} = -D_O \nabla C_{18} - D_O C_{18} \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{1 - [V_O^{z\bullet}]} \right) \nabla C_O$$
(2.52)

Dans chaque expression des flux, on retrouve un terme (le premier) lié à la diffusion (mouvement brownien) et un terme lié à la diffusion sous gradient potentiel chimique (le second) qui entraine un gradient de lacunes anioniques. Dans le cas où $[V_O^{z\bullet}] << 1$, les équations 2.51 et 2.52 sont équivalentes à celles des travaux de Mishin et Borchardt [13]. Considérant que $C_O D_O = [V_O^{z\bullet}] D_{[V_O^{z\bullet}]}$, il est possible de faire apparaître le coefficient de diffusion des lacunes anioniques dans l'expression des deux flux J_{16} (eq. 2.53) et J_{18} (eq. 2.54)

$$J_{16} = -D_{[V_O^{z\bullet}]} \frac{[V_O^{z\bullet}]}{1 - [V_O^{z\bullet}]} \nabla C_{16} + D_{[V_O^{z\bullet}]} \frac{[V_O^{z\bullet}]}{1 - [V_O^{z\bullet}]} C_{16} \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{1 - [V_O^{z\bullet}]}\right) \nabla [V_O^{z\bullet}]$$
(2.53)

$$J_{18} = -D_{[V_O^{z\bullet}]} \frac{[V_O^{z\bullet}]}{1 - [V_O^{z\bullet}]} \nabla C_{18} + D_{[V_O^{z\bullet}]} \frac{[V_O^{z\bullet}]}{1 - [V_O^{z\bullet}]} C_{18} \left(\frac{1+z}{[V_O^{z\bullet}]} - \frac{1}{1 - [V_O^{z\bullet}]}\right) \nabla [V_O^{z\bullet}]$$
(2.54)

En posant $\gamma = \frac{[V_O^{z\bullet}]}{[(1+z)(1-[V_O^{z\bullet}])]}$ et $\tau_{16} = \frac{C_{16}}{C_O}$, il est possible d'écrire les flux J_{16} et J_{18} ^{VIII} tels que donné dans les équations 2.55 et 2.56.

$$J_{16} = -\gamma (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla C_{16} + \tau_{16} (1-\gamma) (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla [V_O^{z\bullet}]$$
(2.55)

$$J_{18} = -\gamma (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla C_{18} + (1-\tau_{16})(1-\gamma)(1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla [V_O^{z\bullet}]$$
(2.56)

Dans le métal, la diffusion des isotopes se fait uniquement par mouvement brownien. Les flux J_{16} et J_{18} sont donnés par les équations 2.57 et 2.58 dans le métal.

$$J_{16} = -D_O \nabla C_{16} \tag{2.57}$$

$$J_{18} = -D_O \nabla C_{18} \tag{2.58}$$

VIII. Si on additionne les flux J_{16} et J_{18} , nous devons retrouver le flux d'oxygène J_O qui est l'opposé du flux de lacunes $J_{[V_O^2\bullet]}$.

$$J_{16} + J_{18} = -\gamma (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla C_{16} + \tau_{16} (1-\gamma) (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla [V_O^{z\bullet}] - \gamma (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla C_{18} + (1-\tau_{16}) (1-\gamma) (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla [V_O^{z\bullet}] = -\gamma (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} (\nabla C_{16} + \nabla C_{18}) + (1-\tau_{16} + \tau_{16}) (1-\gamma) (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla [V_O^{z\bullet}] = (1-\gamma+\gamma) (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla [V_O^{z\bullet}] = (1+z) D_{[V_O^{z\bullet}]} \nabla [V_O^{z\bullet}] = -J_{[V_O^{z\bullet}]}$$

Présentation des équations discrétisées du modèle EKINOX-Zr

En considérant que la relation 2.59 est établie dans toutes les tranches du métal et de l'oxyde, il est possible de ne calculer que la diffusion de l'¹⁶O dans le modèle EKINOX-Zr pour simuler la diffusion de l'¹⁶O et de l'¹⁸O. Les concentrations d'¹⁸O dans chaque tranche r du modèle, X_{18}^r , sont déduites grâce à l'équation 2.59. En posant $\gamma = \frac{[V_O^{\bullet^*}]}{[(1+z)(1-[V_O^{\bullet^*}])]}$ et $\tau_{16}^r = \frac{X_{16}^r}{X_O^r}$, il est possible de discrétiser les équations 2.55 et 2.57 pour obtenir deux expression du flux J_{16}^r entre deux tranches r + 1 et r du modèle. L'équation 2.62 donne l'expression de J_{16}^r dans l'oxyde et l'équation 2.61 donne l'expression de J_{16}^r dans le métal. Notons que dans la zircone $(1 + z)D_{[V_O^{\bullet^*}]} = D_{oxyde}$. Les indices p se rapportent aux tranches métalliques alors que les indices q se rapportent aux tranches d'oxyde, les indices r se rapportent à n'importe quelles tranches du modèle.

$$\forall p \in [\![1; i]\!] \quad X_O^p = X_{18}^p + X_{16}^p \tag{2.59}$$

$$\forall q \in [\![i+1;n]\!] \quad X_O^q = 1 - X_{V_O}^q = X_{18}^q + X_{16}^q \tag{2.60}$$

$$\forall p \in [\![1;i]\!] \quad J_{16}^p = J_{16,met}^p = -D_O^p \frac{X_{16}^{p+1} - X_{16}^p}{\frac{e^p + e^{p+1}}{2}}$$
(2.61)

$$\forall q \in [\![i+1;n]\!] \quad J_{16}^q = J_{16,ox}^q = -\gamma_q D_{oxyde}^q \frac{X_{16}^{q+1} - X_{16}^q}{\frac{e^q + e^{q+1}}{2}} + \tau_{16}(1-\gamma_q) D_{oxyde}^q \frac{X_{V_O}^{q+1} - X_{V_O}^q}{\frac{e^q - e^{q+1}}{2}} \tag{2.62}$$

Avec :

 $- J^p_{16,met}$: le flux d'¹⁶O de la tranche p+1 à la tranche p dans le métal,

 $-J_{16,ox}^{q}$: le flux d'¹⁶O de la tranche q + 1 à la tranche q dans l'oxyde,

 $-X_{16}^r$: la concentration d'¹⁶O dans la tranche r.

Des équations 2.62 et 2.61, il est possible d'obtenir la variation des concentrations dans l'oxyde X_{16}^{q} (eq. 2.63) et dans le métal X_{16}^{p} (eq. 2.64).

$$\forall p \in [\![1;i]\!] \quad \overset{\bullet}{X}^{p}_{16} = \Omega^{p} \frac{J^{p}_{16,met} - J^{i+1}_{16,met}}{e^{p}}$$
(2.63)

$$\forall q \in [\![i+1;n]\!] \quad \overset{\bullet}{X}_{16}^{q} = \Omega^{q} \frac{J_{16,ox}^{q} - J_{16,ox}^{q+1}}{e^{q}}$$
(2.64)

Les variations des concentrations $X_{16}^{p,q}$ dans les tranches 1, j, j + 1, i, i + 1 et n sont données par les équations 2.65 à 2.70

$${}^{\bullet}{}^{1}_{16} = \frac{-J^{1}_{16,met}}{e^{1}} \tag{2.65}$$

$$\overset{\bullet}{X}_{16}^{j} = \frac{J_{16,met}^{j-1}}{e^{j}} \tag{2.66}$$

$$\overset{\bullet}{X}_{16}^{i} = \frac{J_{16,ox}^{i-1}}{e^{i}} \tag{2.68}$$

$$\overset{\bullet}{X}_{16}^{i+1} = \frac{-J_{16,ox}^{i+1}}{e^{i+1}} \tag{2.69}$$

$${}^{\bullet}{}^{n}_{16} = \frac{J^{n-1}_{16,ox}}{e^{n}} \tag{2.70}$$

L'algorithme des différences finies permet de calculer la variation de X_{16}^r entre deux pas de temps numériques Δt selon l'équation 2.71.

$$\forall r \in [\![1;n]\!] \quad X_{16}^r(t + \Delta t) = X_{16}^r(t) + X_{16}^{\bullet r} \times \Delta t$$
(2.71)

La concentration X_{18}^r est obtenue par complémentarité selon l'équation 2.76.

$$\forall r \in [\![1;n]\!] \quad X_{18}^r(t+\Delta t) = 1 - X_{V_O}^r(t+\Delta t) - X_{16}^r(t+\Delta t)$$
(2.72)

Les concentrations isotopiques dans les tranches voisines des interfaces (j, j + 1, i, et i + 1) sont fixées aux valeurs des concentrations aux interfaces en fonction des proportions de chaque isotope. Par exemple, pour la tranche i - 1, les concentrations isotopiques sont données par les équations eq. 2.73 et 2.74.

$$X_{18}^{i-1}(t + \Delta t) = \left(\frac{X_{18}^{i-1}(t)}{X_{18}^{i-1}(t) + X_{16}^{i-1}(t)}\right) \times C_{\alpha_{Zr}(O)/ox}$$
(2.73)

$$X_{16}^{i-1}(t+\Delta t) = \left(1 - \frac{X_{18}^{i-1}(t)}{X_{18}^{i-1}(t) + X_{16}^{i-1}(t)}\right) \times C_{\alpha_{Zr}(O)/ox}$$
(2.74)

A l'interface oxyde/gaz, dans la tranche n, la proportion de chaque isotope évolue avec le flux entrant d'oxygène et le ratio de mélange τ entre les deux isotopes dans le gaz oxydant. A chaque itération la variation de la concentration d'oxygène est donnée par l'équation 2.75. Posons Tx^{18} le ratio de mélange entre les deux isotopes dans le gaz oxydant.

$$X_{16}^{n}(t + \Delta t) = X_{16}^{n}(t) + (1 - Tx^{18}) \times X_{16}^{\bullet n} \times \Delta t$$
$$= X_{16}^{n}(t) + (1 - Tx^{18}) \times \frac{J_{16,ox}^{n-1}}{e^{n}} \times \Delta t$$
(2.75)

La concentration X_{18}^n est obtenue par complémentarité selon l'équation 2.76.

$$X_{18}^n(t+\Delta t) = 1 - X_{V_O}^n(t+\Delta t) - X_{16}^n(t+\Delta t)$$
(2.76)

La figure 2.10 illustre la diffusion des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O dans un échantillon pré-oxydé pendant 200s d'oxydation à 1200 °C. Nous avons choisi d'illustrer les modifications du code sur le cas d'un échantillon avec 30 μ m de pré-oxyde car c'est ce type d'échantillon qui a été utilisé dans les essais de traceurs. La figure 2.10 (a) montre le profil initial avec les 30 μ m de pré-oxyde. L'hypothèse faite est que le pré-oxyde n'est constitué que de zircone Zr¹⁶O₂. L'oxydation se fait avec un mélange contenant 90 % d'¹⁶O₂ et 10% d'¹⁸O₂. Les figures 2.10 (b) à (f) montrent la diffusion progressive de l'¹⁶O vers l'intérieur de la gaine. Le taux d'¹⁶O dans l'oxyde descend à 90 % au fur et à mesure du temps. On voit que l'¹⁸O diffuse bien dans l'oxyde à hauteur de 10 % de la concentration totale d'oxygène.



FIGURE 2.10 – Profils de diffusion de l'oxygène dans le métal (phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr}). L'origine des profils est prise à la surface interne sur la tranche 1. La courbe "O tot" n'est tracée que pour le temps initial et elle correspond à la somme des courbes "160" plus "180".

Synthèse du Chapitre 2

Les calculs thermodynamiques présentés dans cette étude sont réalisés avec la base thermodynamique Zircobase et le logiciel de calcul ThermoCalc. Les données contenues dans la base permettent de calculer les concentrations d'oxygène aux interfaces qui sont nécessaires au modèle cinétique EKINOX-Zr, pour le système binaire Zr-O ou pseudo binaire Zy4-O. L'outil EKINOX-Zr a commencé à être développé avant cette thèse [31, 42]. Il a été modifié pour permettre, dans cette étude, le couplage avec la base de données thermodynamique Zircobase au cours du calcul cinétique et le calcul de la diffusion de traceur. Le couplage entre le modèle EKINOX-Zr et la Zircobase permet aussi de calculer l'évolution des concentrations d'équilibres $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ au cours du temps.

Le modèle cinétique EKINOX-Zr est capable de simuler la diffusion de l'oxygène, la croissance de l'oxyde et celle de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ en se basant sur une résolution numérique des équations de Fick dans le métal et de flux sous gradient de potentiel chimique de l'oxygène dans l'oxyde avec des conditions aux limites sur des interfaces mobiles. La diffusion de l'oxygène dépend de ces coefficients de diffusion propres à chaque phase et des concentrations d'équilibre aux interfaces. Le déplacement des interfaces est simulé en faisant varier l'épaisseur des tranches voisines de ces interfaces. Dans les données d'entrée, il est possible de considérer l'existence d'une couche de pré-oxyde en fixant une certaine épaisseur de zircone. Le modèle a été amélioré pour pouvoir simuler la diffusion des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Une simulation donne la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, les profils de diffusion de l'oxygène, soit avec l'interface métal/oxyde comme origine, soit dans le référentiel de la gaine, avec pour origine la surface interne de la gaine. Ces profils présentent la diffusion de l'oxygène, de l'¹⁶O et de l'¹⁸O. Il est possible d'obtenir un suivi du gain de masse et de l'évolution de la position des interfaces en fonction du temps.

Chapitre 3

Modélisation des effets de l'hydrogène

Sommaire

3.1	Rap	pel sur les données existantes sur les effets de l'hydrogène et enjeux de
	Pett	lae
3.2	Don	nées d'entrée des simulations
3.3	Rés	ultats
	3.3.1	Cinétiques de croissance de l'oxyde
	3.3.2	Profils de diffusion de l'oxygène
		Échantillons de Zy-4 avec 80 ppm massique d'hydrogène
		Échantillons de Zy-4 avec 150 ppm massique d'hydrogène
		Échantillons de Zy-4 avec 300 ppm massique d'hydrogène
		Échantillons de Zy-4 avec 600 ppm massique d'hydrogène
	3.3.3	Evolution des concentrations $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$
3.4	Disc	cussion

Ce chapitre est consacré à la compréhension des effets de l'hydrogène sur l'oxydation des gaines à haute température. Dans cette étude, nous avons utilisé les données disponibles dans la littérature et dans la Zircobase pour voir si le modèle EKINOX-Zr était capable de reproduire les résultats expérimentaux de l'étude [40].

3.1 Rappel sur les données existantes sur les effets de l'hydrogène et enjeux de l'étude

L'étude bibliographique réalisée au paragraphe 1.2.2 montre qu'à haute température l'hydrogène contenu dans la gaine se concentre dans la phase β_{Zr} . Les résultats des études expérimentales ont montré que l'hydrogène augmente la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} . Les calculs thermodynamiques révèlent aussi que la concentration en hydrogène abaisse la température de transformation de phase $\alpha_{Zr}(O)$ $\rightarrow \beta_{Zr}$.

Comme cela a été présenté au paragraphe 2.2.3 le modèle EKINOX-Zr a été modifié pour prendre en compte l'hydrogène grâce au couplage avec le logiciel ThermoCalc et la Zircobase pour calculer les concentrations $C_{\alpha_{Zr}/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}}$ au cours de la simulation en s'appuyant sur un système ternaire Zr-O-H.

L'enjeu de ces simulations est de voir s'il est possible de reproduire les effets de l'hydrogène avec les modifications apportées au modèle EKINOX-Zr. L'objectif étant de déterminer si les effets de l'hydrogène sont purement thermodynamiques et s'ils peuvent être reproduits en considérant simplement une modification des équilibres thermodynamiques aux interfaces. Les durées de simulations et les teneurs en hydrogène des échantillons ont été repris dans l'étude expérimentales de Brachet et *al.* [40]. Il est important de noter qu'ici, contrairement au chapitre suivant, aucun paramètre du modèle n'a été ajusté sur des données expérimentales. Tous les paramètres sont issus de la littérature pour les coefficients de diffusion et de la base thermodynamique Zircobase pour les paramètres thermodynamiques. Ces études ont été menées sur des échantillons pré-hydrurés de Zircaloy-4 avec des chargements de 80, 150, 300 et 600 ppm massiques d'hydrogène.

3.2 Données d'entrée des simulations

Les données d'entrée du modèle cinétique EKINOX-Zr sont les données thermodynamiques que sont les concentrations d'équilibre et les données cinétiques que sont les coefficients de diffusion de l'oxygène dans chaque phase. Les travaux de Ma et *al.* [8] ont permis d'obtenir un jeu de coefficients de diffusion de l'oxygène pour les phases oxyde, $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr} . Ces coefficients de diffusion sont rapportés dans le tableau 3.1.

Les concentrations d'oxygène aux interfaces renseignées dans EKINOX-Zr au début de chaque simulation sont présentées dans le tableau 3.2. Ces concentrations représentent le premier équilibre calculé par ThermoCalc à la première itération de la simulation. Les concentrations $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ sont recalculées au cours de la simulation. La concentration $C_{\alpha_{Zr}(O)/ox}$ étant donnée par le diagramme Zr-O, elle n'évolue pas au cours de la simulation.

Les simulations ont été réalisées à 1200 °C avec des temps d'oxydation indiqués dans le tableau 3.3.

	D_{ox}	$D_{\alpha_{Zr}(O)}$	$D_{\beta_{Zr}}$
$(cm^2.s^{-1})$	$9,36\times10^{-7}$	$1,10\times 10^{-7}$	$1,55\times 10^{-6}$

TABLE 3.1 – Coefficients de diffusion de l'oxygène à $1200 \,^{\circ}C$ [8]

TABLE 3.2 – Concentrations d'oxygène (en % at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H.

Échantillons	$[V_O]_{ox/gaz}$	$[V_O]_{ox/\alpha_{Zr}}$	$C_{\alpha_{Zr}/ox}$	$C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$	$C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$
Zy-4 + [H] = 80 ppm mass.	$1,00\times 10^{-6}$	9,00	30, 5	10, 6	3,57
Zy-4 + [H] = 150 ppm mass.	$1,00\times 10^{-6}$	9,00	30, 5	10, 8	3,76
Zy-4 + [H] = 300 ppm mass.	$1,00\times 10^{-6}$	9,00	30, 5	11, 4	4,18
Zy-4 + [H] = 600 ppm mass.	$1,00\times 10^{-6}$	9,00	30, 5	12, 1	5,04

TABLE 3.3 – Temps physiques de chaque simulation réalisée avec EKINOX-Zr.

Échantillons	Temps de simulations
Zy-4 + [H] = 80 ppm mass.	176s, 292s et 490s
Zy-4 + [H] = 150 ppm mass.	190s, 299s et 530s
Zy-4 + [H] = 300 ppm mass.	210s et 607s
Zy-4 + [H] = 600 ppm mass.	200s et 530s

3.3 Résultats

Les résultats sont présentés en deux parties : la première partie présente les cinétiques d'oxydation (expérimentales [40] et numériques) pour les quatre chargements en hydrogène, la seconde partie présente les comparaisons entre les profils de diffusion de l'oxygène issus de l'étude expérimentale [40] et ceux issus des simulations réalisées avec EKINOX-Zr.

3.3.1 Cinétiques de croissance de l'oxyde

La figure 3.1 présente les cinétiques d'oxydation calculées avec EKINOX-Zr et celles obtenues expérimentalement [40]. Les graphiques montrent clairement que la présence d'hydrogène dans les échantillons ne modifie pas la cinétique parabolique d'oxydation. Par ailleurs, le jeu de coefficient de diffusion issu de [8] utilisé dans EKINOX-Zr permet une bonne adéquation entre les cinétiques calculées et expérimentales.



FIGURE 3.1 – Cinétiques de croissance de la zircone simulées par EKINOX-Zr comparées aux cinétiques de croissance expérimentales [40] sur des échantillons de Zircaloy-4 avec 80, 150, 300 et 600 ppm massiques d'hydrogène oxydés à 1200 °C.

3.3.2 Profils de diffusion de l'oxygène

Les études expérimentales ayant montré que les effets de l'hydrogène étaient concentrés dans les phases métalliques, nous avons privilégié les profils de diffusion de l'oxygène tracés dans le référentiel du métal où l'origine est placée à l'interface métal/oxyde. L'oxyde n'est donc pas représenté sur les figures 3.2a à 3.5b. Toutes ces figures présentent une comparaison entre les profils de diffusion d'oxygène mesurés expérimentalement à la microsonde électronique issus de [40] et ceux issus des simulations EKINOX-Zr. Les figures étant nombreuses, leur détail est donné dans le tableau 3.4. Les figures (a) présentent les profils dans les phases métalliques ($\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr}) alors que les figures (b) présentent le profil centré sur la phase β_{Zr} .

TABLE 3.4 – Détail des figures représentant les profils de diffusion de l'oxygène pour les oxydations d'échantillons pré-hydrurés.

Échantillons	Figures
Zy-4 + [H] = 80 ppm mass.	t = 176 s : figure 3.2a; $t = 292 s$: figure 3.2b; $t = 490 s$: figure 3.2c
Zy-4 + [H] = 150 ppm mass.	t = 190 s : figure 3.3a; $t = 299 s$: figure 3.3b; $t = 530 s$: figure 3.3c
Zy-4 + [H] = 300 ppm mass.	t = 210 s : figure 3.4a; $t = 607 s$: figure 3.4b
Zy-4 + [H] = 600 ppm mass.	t = 200 s : figure 3.5a; $t = 530 s$: figure 3.5b

Échantillons de Zy-4 avec 80 ppm massique d'hydrogène

La figure 3.2 (a) montre qu'à 176 s, la cinétique de croissance la phase $\alpha_{Zr}(O)$ est bien reproduite par la simulation. On voit ausi que dans la phase β_{Zr} , le profil simulé est cohérent avec le profil mesuré expérimentalement. Les figures 3.2 (b) et 3.2 (c) montrent que pour les temps simulés les plus longs, les calculs EKINOX-Zr sous-estiment légèrement l'épaisseur de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Par ailleurs, on peut voir que sous l'effet de la diffusion de l'oxygène dans la gaine, la concentration en oxygène en bout de gaine augmente. Les profils simulés montrent que les calculs reproduisent bien l'augmentation bien qu'elle soit moins marquée que sur les profils expérimentaux



FIGURE 3.2 – Profils de diffusion de l'oxygène simulés par EKINOX-Zr (courbe bleue) comparés aux profils expérimentaux (courbe orange) mesurés en microsonde électronique sur trois échantillons de Zy-4 avec 80 ppm massiques d'hydrogène oxydés pendant 176, 292 et 490 s à 1200 °C.

Échantillons de Zy-4 avec 150 ppm massique d'hydrogène

La cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ est bien reproduite par le calcul à 190 et 299 s (figure 3.3 (a) et (b)). A 530 s, la figure 3.3 (c) montre que l'épaisseur de phase $\alpha_{Zr}(O)$ obtenue par la simulation est inférieure à celle mesurée expérimentalement.

Les figures 3.3 (a), 3.3 (b) montrent que le calcul semble surestimer la concentration d'oxygène $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ par rapport aux profils expérimentaux. Les profils de diffusion calculés sont raisonnablement cohérents avec

les profils de diffusion expérimentaux. A 530 s, on peut voir sur la figure 3.3 (c) que, contrairement au temps précédents, ici l'épaisseur de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ est légérement sous-estimée par le calcul. On voit que le profil expérimental dans la phase β_{Zr} est quasiment plat, ce qui traduit une saturation de la phase β_{Zr} en oxygène. Le modèle reproduit bien l'augmentation en bout de gaine de la concentration en oxygène avec le temps, mais pas la saturation de la phase β_{Zr} à 530 s. Les calculs thermodynamiques montrent une sur-estimation importante de la concentration $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$, environ 10% at à 530 s (figure 3.3 (c)).



FIGURE 3.3 – Profils de diffusion de l'oxygène simulés par EKINOX-Zr (courbe bleue) comparés aux profils expérimentaux (courbe orange) mesurés en microsonde électronique sur trois échantillons de Zy-4 avec 150 ppm massiques d'hydrogène oxydés pendant 190, 299 et 530 s à 1200 °C.

Échantillons de Zy-4 avec 300 ppm massique d'hydrogène

Comme constaté précédemment, les figures 3.4 (a) et 3.4 (b) montrent que plus la durée d'oxydation est longue plus le modèle sous-estime l'épaisseur de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Par ailleurs, les profils calculés montrent une sur-estimation de la concentration $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ par les calculs thermodynamiques par rapport aux profils expérimentaux. La figure 3.4 (b) montre un profil expérimental plat dans la phase β_{Zr} traduisant une saturation de la phase en oxygène.



FIGURE 3.4 – Profils de diffusion de l'oxygène simulés par EKINOX-Zr (courbe bleue) comparés aux profils expérimentaux (courbe orange) mesurés en microsonde électronique sur trois échantillons de Zy-4 avec 300 ppm massiques d'hydrogène oxydés pendant 210 et 607s à 1200 °C.

Échantillons de Zy-4 avec 600 ppm massique d'hydrogène

On peut voir sur les figures ^I 3.5 (a) et 3.5 (b) que les calculs thermodynamiques sur-estiment la valeur de $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$, cette surestimation est d'autant plus importante que la teneur en hydrogène dans la phase β_{Zr} augmente lorsque que l'épaisseur de la phase diminue. Les profils expérimentaux dans les phases β_{Zr} des figures 3.5 (a) et (b) ne sont pas du tout reproduits par le modèle numérique. On peut observer la remontée du profil expérimental en bout de gaine sur les figures 3.5 (a) et (b).



FIGURE 3.5 – Profils de diffusion de l'oxygène simulés par EKINOX-Zr (courbe bleue) comparés aux profils expérimentaux (courbe orange) mesurés en microsonde électronique sur trois échantillons de Zy-4 avec 600 ppm massiques d'hydrogène oxydés pendant 200 et 530 s à 1200 °C.

I. Les profils expérimentaux de la figure 3.5 (a) et (b) semblent remonter en bout de gaine, cela est dû au protocole de préparation des échantillons. Avant que les tubes ne soient oxydés, l'intérieur des tubes est mis sous vide, puis les tubes sont bouchés avec des bouchons soudés. Il est assez difficile d'obtenir une grande qualité de vide à l'intérieur du tube et il se peut qu'une faible quantité d'oxygène subsiste après bouchage. Cet oxygène diffuse alors dans la gaine à haute-température provoquant cette légère remontée de profil en bout de gaine.

3.3.3 Evolution des concentrations $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$

La figure 3.6 présente les évolutions calculées par le modèle EKINOX-Zr et le logiciel ThermoCalc des concentrations $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ pour un échantillon contenant initialement 300 ppm massique d'hydrogène oxydé pendant 2106s à 1200 °C. On voit que les deux concentrations augmentent avec le temps et ce en raison de l'augmentation de la concentration en hydrogène dans la phase β_{Zr} .



(b) Evolution de la concentration $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ en fonction du temps.

FIGURE 3.6 – Évolutions calculées par le modèle EKINOX-Zr et le logiciel ThermoCalc des concentrations $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ pour un échantillon contenant initialement 300 ppm massique d'hydrogène oxydé pendant 2106s à 1200 °C. Les variations des concentrations sont dues aux variations des épaisseurs deux tranches voisines de l'interface qui modifient la concentration locale en oxygène et donc l'équilibre thermodynamique.
3.4 Discussion

Les comparaisons entre les profils expérimentaux et simulés ont montré que pour des temps d'oxydation modérés et des teneurs en hydrogène inférieures à 300 ppm massique, les modifications apportées au modèle pour les calculs des équilibres thermodynamiques permettent de reproduire convenablement les profils expérimentaux. Les épaisseurs de phase $\alpha_{Zr}(O)$ calculées par le modèle sont cohérentes avec celles mesurées sur les profils expérimentaux. Les profils calculés dans la phase β_{Zr} sont en bon accord avec ceux mesurés à la microsonde électronique. De plus, le modèle reproduit bien l'augmentation de la concentration d'oxygène $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ constatée expérimentalement. Dans ces conditions, l'hypothèse faite sur un effet purement thermodynamique de l'hydrogène serait confirmée par les calculs EKINOX-Zr.

Pour temps d'oxydation long et/ou des teneurs en hydrogène élevées (300 et 600 ppm massique), les résultats obtenus avec le modèle EKINOX-Zr ne sont plus parfaitement cohérents avec les profils expérimentaux. Dans ces conditions, les calculs sous-estiment les épaisseurs de phase $\alpha_{Zr}(O)$ par rapport à celles données par les profils d'oxygène expérimentaux. Par ailleurs, pour les fortes teneurs en hydrogène, le modèle sur-estime la valeur $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ par rapport à la valeur expérimentale. Cela peut créer des différences entre les gradients d'oxygène dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ et influer directement sur la cinétique de croissance de cette phase. Pour des temps d'oxydation et des teneurs en hydrogène élevés, on peut observer une saturation de la phase β_{Zr} en oxygène sur les profils expérimentaux. Cette saturation n'est pas reproduite par les calculs. On observe bien une élévation de la teneur en oxygène en bout de gaine sur les profils calculés mais pas la saturation. Il est possible de rapprocher les écarts d'épaisseurs sur les phases $\alpha_{Zr}(O)$ et les saturations des phases β_{Zr} pour expliquer les écarts entre les calculs et l'expérience. En effet, lorsque la phase β_{Zr} se sature en oxygène dans la phase β_{Zr} , il y a plus d'oxygène qui diffuse dans cette phase ralentissant ainsi la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Cela pourrait expliquer la sous-estimation faite par le calcul de la diffusion de l'oxygène.

Les simulations ont confirmé l'effet de l'hydrogène sur la concentration d'équilibre $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$. Cette concentration augmente bien avec la teneur en hydrogène, comme cela avait été montré expérimentalement. La figure 3.7 présente une comparaison des différentes valeurs de $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$. On voit que pour des teneurs nominales de 80 et 150 ppm d'hydrogène dans l'alliage, les concentrations $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ calculées par le modèle et celles données par les calculs thermodynamiques^{II} sont raisonnablement cohérentes. Pour des teneurs nominales en hydrogène plus élevées dans les alliages, les valeurs de $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ calculées par le modèle selon l'hypothèse d'une ségrégation totale de l'hydrogène dans β_{Zr} et données par la Zircobase avec une teneur repartie d'hydrogène divergent. A titre de comparaison, les concentrations $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ ont été calculées dans ThermoCalc avec les compositions nominales des alliages pré-hydrurés (points verts). L'évolution de $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ en fonction de la teneur en hydrogène est aussi visible sur ces calculs. Elle serait d'ailleurs plus représentative de l'évolution de $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ mesurée expérimentalement.

II. Les calculs thermodynamiques sont réalisés avec les compositions en élément H et O mesurées à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ sur les profils expérimentaux.



FIGURE 3.7 – Comparaison entre les concentrations $C^{O}_{\beta/\alpha}$ mesurées sur les profils expérimentaux [40] (bleu), calculée par EKINOX-Zr (rouge) et calculée avec les compositions d'alliages hydrurés (vert). Toutes les concentrations sont exprimées pour une température de 1200 °C.

Par ailleurs, contrairement aux résultats des mesures en microsonde nucléaire ERDA [41], des calculs thermodynamiques réalisés avec un système Zr-O-H montrent qu'à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ la répartition de l'hydrogène entre les deux phases^{III} n'est pas aussi marquée en faveur de la phase β_{Zr} . Les calculs montrent qu'à 1200 °C pour 5,1 % at d'hydrogène (soit 600 ppm) dans le système, 2,1 % at d'hydrogène se trouve dans $\alpha_{Zr}(O)$ et 3,0 % at d'hydrogène se trouve dans β_{Zr} . Ainsi, les calculs d'équilibre réalisés en cours de simulation avec les données de la base ne sont pas à même de reproduire les répartitions d'hydrogène constatée expérimentalement.

On peut aussi penser que les éléments d'alliage (Fe, Sn, Cr) jouent un rôle dans la répartition de l'hydrogène et sur les limites de solubilité aux interfaces. Ceci pose la question de la prise en compte des éléments d'alliages dans EKINOX-Zr. La figure 3.8 et le tableau 3.5 présentent une v comparaison des concentrations aux interfaces calculées avec ThermoCalc à 1200 °C pour un système Zr-O-H et un système Zy4-O. On voit que le système Zy4-O permettrait de réduire les écarts de concentration aux interfaces métal/oxyde et $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ entre les valeurs numériques et expérimentales de $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$. Cependant, la mise en place d'un tel calcul dans le modèle EKINOX-Zr obligerait à prendre en compte la diffusion du fer, du chrome et de l'étain. Or, ces éléments diffusent bien plus lentement que l'oxygène. A 1200 °C, le coefficient de diffusion de l'étain dans la phase β_{Zr} vaut 8, 10 × 10⁻¹³ cm².s⁻¹, celui du chrome vaut 7, 40 × 10⁻¹² cm².s⁻¹ et celui du fer vaut 9, 00 × 10⁻¹¹ cm².s⁻¹, ces coefficients de diffusion sont extraits de [70]. Il y a neuf ordres de grandeur entre la vitesse de diffusion de l'étain. Étant donné que le pas de temps numérique est basé sur l'élément le plus rapide, il faudrait réaliser des simulations extrêmement longues pour pouvoir observer la diffusion de l'étain. Enfin, on ne peut pas exclure que pour les fortes teneurs en hydrogène, il puisse exister un effet accélérateur de cet élément sur la diffusion de l'oxygène.

III. Les calculs ont été réalisés avec 50% de phase $\alpha_{Zr}(O)$ et 50% de phase β_{Zr} .



FIGURE 3.8 – Comparaison entre les concentrations $C^{O}_{\beta/\alpha}$ calculées dans ThermoCalc avec un système Zr-O-H (bleu) et Zircaloy-4 (rouge) à 1200 °C.

TABLE 3.5 – Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C pour deux système Zr-O-H et Zircaloy-4 avec 300 et 600 ppm d'hydrogène.

Systèmes	[H] (ppm)	$C^{O}{}_{\alpha/\beta}$ (%at)	$C^{O}{}_{\beta/\alpha}$ (%at)
Zr-O-H	300	11, 42	4,18
Zircaloy-4	300	12,47	3,53
Zr-O-H	600	12,07	5,04
Zircaloy-4	600	13, 32	4, 39

Synthèse du Chapitre 3

Les résultats des simulations dédiées aux effets de l'hydrogène ont montré que pour des teneurs en hydrogène inférieures de 80 et 150 ppm et des temps d'oxydation modérés, le modèle était capable de reproduire les données expérimentales, confirmant ainsi que l'effet de l'hydrogène serait principalement un effet thermodynamique à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$. Pour des teneurs plus élevées en hydrogène (supérieures à 300 ppm), les profils expérimentaux montrent une saturation de la phase β_{Zr} en oxygène qui n'est pas reproduite par le modèle. Cette saturation favorise la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$, ce qui pourrait expliquer les écarts constatés entre les cinétiques expérimentales et calculées. Plusieurs pistes peuvent expliquer ce comportement : le rôle de la ségrégation des éléments d'alliages non pris en compte dans la ségrégation et l'influence de l'hydrogène sur la diffusion de l'oxygène. La prise en compte de tels effets dans le modèle cinétique est envisageable mais nécessiterait un travail de programmation conséquent.

Chapitre 4

Modélisation et études expérimentales des effets d'une couche de pré-oxyde.

Sommaire

4.1	Enje	eux de l'étude sur les effets d'une couche pré-oxyde	L 4
4.2	Étuc	de préliminaire réalisée avec le modèle EKINOX-Zr	L 4
	4.2.1	Explication du phénomène de dissolution/recroissance	14
	4.2.2	Calculs réalisés dans le cadre de l'étude préliminaire	15
	4.2.3	Simulations réalisées avec le système : $ZrO_2/\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$	15
		Données d'entrée des calculs	17
		Résultats	17
		Discussion	18
	4.2.4	Simulations réalisées avec deux couches d'oxyde denses (BT et HT) 12	21
		Données d'entrée des calculs	21
		Résultats	22
		Discussion	22
	4.2.5	Simulations réalisées avec une couche d'oxyde BT poreuse à la recroissance 12	22
		Données d'entrée des calculs	26
		Résultats	27
		Discussion	29
	4.2.6	Simulation réalisée en considérant la phase $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$ formée par dissolution de la zircone	
		BT	29
		Données d'entrée des calculs	29
		Résultats	31
		Discussion	31
	4.2.7	Synthèse des hypothèses testées avec EKINOX-Zr	33
4.3	Etuc	des des propriétés de diffusion de la zircone basse-température portée à	
	haut	e-température et de la phase $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$ formée par dissolution de la zircone 13	33
	431	Dimensionnement des expériences de traceurs movens expérimentaux et protocoles	
	1.0.1	expérimentaux	34
		Dimensionnement des essais de traceurs	34
		Échantillons de Zircaloy-4 avec 30 µm de pré-oxyde	37
		Installation expérimentale - four d'oxydation	37
		Protocoles expérimentaux	41
	4.3.2	Étude des propriétés de diffusion de la zircone basse-température	42
		Essais expérimentaux	42
		Analyse des profils de diffusion des isotopes ¹⁸ O et ¹⁶ O dans la zircone BT 14	43

	Identification des paramètres D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$	152
4.3.3	Étude des propriétés de diffusion de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la	
	zircone basse-température	166
	Essais expérimentaux	166
	Analyses des profils de diffusion de l' ¹⁸ O et de l' ¹⁶ O dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée	
	par dissolution	169
	Validation des paramètres D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$	178
	Discussion sur les expériences de traceurs :	190

Notes aux lecteurs : Dans ce chapitre, on entend par "basse-température" ou "BT" une température comprise entre 320 et 360 °C, ce qui correspond aux températures de fonctionnement d'un réacteur REP. Parallèlement, on entend par "haute-température" ou "HT" une température comprise entre 1100 et 1250 °C. Enfin, on entend par "pré-oxyde" ou "oxyde BT" la couche de zircone qui se forme sur les gaines dans les conditions normales de fonctionnement du réacteur à basse-température et par "oxyde HT" la couche d'oxyde qui se forme à haute-température dans les conditions types d'un APRP.

Ce chapitre est dédié à l'étude des effets d'une couche de zircone formée à basse température sur le comportement des gaines lors d'oxydations à haute température. Une étude préliminaire réalisée avec le modèle EKINOX-Zr, basée sur les données expérimentales issues des travaux de Le Saux et *al.* [2] disponibles avant cette thèse, sera présentée dans une première partie. Nous verrons qu'elle conclut à la nécessité de déterminer certains coefficients de diffusion. Les expériences de traceurs réalisées dans ce but font l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

4.1 Enjeux de l'étude sur les effets d'une couche pré-oxyde.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1 paragraphe 2.2.3, la présence d'une couche de pré-oxyde d'épaisseur importante peut influencer l'oxydation des gaines à haute-température. Les études [2] et [3] réalisées sur des gaines pré-oxydées, puis oxydées sous vapeur à haute-température montrent que la couche de pré-oxyde commence par se dissoudre et, ce, malgré les conditions très oxydantes avant la croissance de la zircone HT. Ainsi, le Saux et al. [2] ont observé le phénomène de dissolution de la couche de pré-oxyde sur des échantillons de Zircaloy-4 avec 25 ou 35 μ m qui ont été oxydés en vapeur à ≈ 1200 °C dans l'installation DEZIROX. Des travaux récents (Guilbert et al. [4]) montrent également que pour des couches de préoxyde (formées à 425°C sous oxygène pur) dont l'épaisseur est inférieure à 40 μm, la couche de pré-oxyde semble avoir un effet protecteur vis-à-vis de l'oxygène, ce qui ne semble plus le cas pour des épaisseurs supérieures [4]. Par ailleurs, les études rapportent aussi que selon le mode de pré-oxydation des gaines (autoclave, oxydation sous gaz,...), le comportement des gaines à haute température peut être complètement différent (prise d'hydrogène, cinétiques d'oxydations,...) [40]. Tous ces phénomènes peuvent fragiliser la gaine et modifier ses propriétés mécaniques résiduelles après l'APRP. Notre objectif ici est d'utiliser le modèle EKINOX-Zr pour contribuer à la compréhension et la quantification de l'effet particulier de la couche de pré-oxyde sur la cinétique d'oxydation à haute température des alliages à base de zirconium. Les études expérimentales ont soulevé des interrogations sur les propriétés de diffusion à haute température de la couche de pré-oxyde. Des expériences de traceurs ont été réalisées pour étudier les propriétés de diffusion dans la couche d'oxyde et dans les différentes phases de la gaine portée à haute température. Le modèle EKINOX-Zr est utilisé pour dimensionner ces expériences de traceurs.

4.2 Étude préliminaire réalisée avec le modèle EKINOX-Zr.

4.2.1 Explication du phénomène de dissolution/recroissance.

Le phénomène de dissolution/recroissance de la couche de zircone observé expérimentalement est lié aux flux locaux d'oxygène de chaque côté de l'interface métal/oxyde qui gouvernent son déplacement. Une représentation schématique est donnée dans la figure 4.1. Le phénomène peut être expliqué selon les étapes suivantes :

- Figure 4.1 ③ : Dans les premiers instants du palier à haute température, l'importante différence des concentrations d'équilibre $C_{\alpha_{Zr}(O)/ox}$ à l'interface métal/oxyde et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ et la faible épaisseur de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ engendrent un gradient d'oxygène important dans cette phase. Ainsi, le flux d'oxygène J_{α} (eq. 4.1) à droite de l'interface est très important. Pour les couches de préoxyde d'épaisseur importante, le gradient d'oxygène dans l'oxyde est plus faible. Ainsi, le flux d'oxygène J_{ox} (eq. 4.2) à gauche de l'interface métal/oxyde est plus faible que le flux J_{α} à droite. Le déplacement de l'interface métal/oxyde étant lié à la différence des deux flux selon l'équation 4.3, cette interface se déplace en faveur d'une réduction de l'oxyde par la phase métallique $\alpha_{Zr}(O)$.
- Figure 4.1 ④ : Pendant ce stade de dissolution de la zircone, le flux J_{α} diminue au fur et à mesure de la diffusion de l'oxygène au sein de la phase $\alpha_{Zr}(O)$, alors que le flux J_{ox} augmente. Ainsi, la différence des flux diminue, puis change de signe. La croissance de la couche de zircone haute température commence à ce moment-là et continue jusqu'à la fin du traitement (figure 4.1 ⑤).

$$J_{\alpha} = -D_{\alpha} \left. \frac{\partial C_{\alpha/ox}}{\partial x} \right|_{x=x_{met/ox}} \tag{4.1}$$

$$J_{ox} = -D_{ox} \left. \frac{\partial C_{ox/\alpha}}{\partial x} \right|_{x=x_{met/ox}}$$
(4.2)

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{J_{ox} - J_{\alpha}}{\frac{1}{PBR} \times C_{ox/\alpha} - C_{\alpha/ox}}$$
(4.3)

4.2.2 Calculs réalisés dans le cadre de l'étude préliminaire.

Une étude préliminaire a été réalisée avec le modèle EKINOX-Zr pour essayer de comprendre les phénomènes qui entrent en jeu dans l'oxydation des gaines pré-oxydées. Cette étude préliminaire a aussi permis de tester différentes hypothèses pouvant expliquer le comportement des gaines. Elles seront développées dans la suite de ce paragraphe en quatre temps :

- 1. Des simulations ont été réalisées ^I en prenant en compte une couche d'oxyde et deux phases métalliques $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr} ,
- 2. Des simulations ont été réalisées en considérant deux couches d'oxyde (BT et HT) denses distinctes au lieu d'une seule,
- 3. Des simulations ont été réalisées dans cette étude en considérant que la couche d'oxyde BT est dense pendant la phase de dissolution et poreuse pendant la phase de recroissance,
- 4. Enfin, des simulations ont été réalisées en considérant deux couches d'oxyde (BT et HT) et deux couches disctinctes pour la phase $\alpha_{Zr}(O)$, une première couche formée par dissolution de la zircone à l'interface métal/oxyde et l'autre couche formée conventionnellement à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$.

4.2.3 Simulations réalisées avec le système : $ZrO_2/\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$.

Dans un premier temps, des simulations ont été réalisées avec le modèle EKINOX-Zr pour chercher à reproduire le phénomène de dissolution/recroissance avec l'hypothèse d'un seul coefficient de diffusion par phase.

I. Avant le début de cette thèse.



FIGURE 4.1 – Schéma de l'évolution du bilan des flux J_{ox} et J_{α} à l'interface métal/oxyde pendant le phénomène de dissolution/recroissance.

Données d'entrée des calculs

Pour ces premiers calculs, les coefficients de diffusion utilisés dans chaque phase sont ceux issus des travaux de Ma et *al.* [8], ils sont reportés dans le tableau 4.1. Les concentrations d'équilibre aux interfaces ont été calculées avec ThermoCalc et la Zircobase en utilisant un système Zy4-O, elles sont reportées dans le tableau 4.2. Les conditions initiales du modèle pour ces calculs sont données dans le tableau 4.3. Elles permettent de représenter une couche de pré-oxyde BT de 25 ou 35 μ m à la surface externe de la gaine et de reproduire ainsi des conditions similaires l'étude expérimentale de Le Saux et *al.* [2].

TABLE 4.1 – Coefficient	s de diffusion	de l'oxygène à	1200 °C [8].

	D_{ox}	$D_{\alpha_{Zr}(O)}$	$D_{\beta_{Zr}}$
$(cm^2.s^{-1})$	$9,36.10^{-7}$	$1, 10.10^{-7}$	$1,55.10^{-6}$

TABLE 4.2 – Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C avec ThermoCalc et la Zircobase en utilisant un système Zy-4 - O.

	$[V_O]_{ox/gas}$	$[V_O]_{ox/\alpha_{Zr}}$	$C_{\alpha_{Zr}/ox}$	$C_{\alpha_{Zr}/\beta_{Zr}}$	$C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}}$
(%at)	$1,00\times 10^{-6}$	9,00	30, 5	10, 5	2,76

TABLE 4.3 – Conditions initiales du modèle EKINOX-Zr pour la simulation du phénomène de dissolution/recroissance.

Taille de la gaine	Nb de tranches	$e_{oxyde}^{initiale}$	$e^{initiale}_{\alpha_{Zr}(O)}$	Pas. de t ps num. δt
$584 \ \mu m$	600	29 tranches (25 $\mu m)$	3 tranches	0,5
$586~\mu{ m m}$	600	34 tranches (35 μ m)	3 tranches	0,5

Résultats

La figure 4.2 montre différentes cinétiques d'oxydation avec des épaisseurs de pré-oxyde de 2, $10^{\text{ II}}$, 25 et $30 \ \mu\text{m}$.

Les figures 4.3 (a) et (b) présentent la cinétique d'oxydation calculée pour un échantillon avec 25 μ m de pré-oxyde comparable à la cinétique expérimentale issue de [2]. On peut voir que la simulation reproduit qualitativement le phénomène de dissolution/recroissance. La cinétique de dissolution d'un échantillon avec 35 μ m de pré-oxyde a aussi été simulé. La courbe orange de la figure 4.3 (c) représente la cinétique obtenue par calcul. On note que le stade de recroissance de la zircone n'a pas pu être observé dans le temps maximal simulé. Il n'est pas possible de reproduire la cinétique expérimentale avec les paramètres choisis pour ces calculs dans le cas d'un échantillon avec 35 μ m de pré-oxyde. Deux autres simulations ont été réalisées avec des valeurs arbitraires de D_{ox} pour voir s'il était possible d'obtenir un meilleur accord entre la simulation et la cinétique expérimentale. La valeur de $D_{ox} = 4, 1.10^{-6} cm^2.s^{-1}$ (courbe verte) permet de reproduire assez convenablement la cinétique de dissolution, mais pas celle de recroissance. La valeur de $D_{ox} = 6, 5.0^{-6} cm^2.s^{-1}$ (courbe grise) ne permet pas de reproduire la cinétique de dissolution et encore moins la cinétique de recroissance. Il semble qu'il ne soit pas possible de simuler le phénomène de dissolution/recroissance avec les hypothèses du modèle telles qu'elles sont établies.

II. Cette cinétique étant extraite de l'hypothèse de zircone BT poreuse à la recroissance (présentée plus loin), seule la cinétique de dissolution est présentée.



FIGURE 4.2 – Cinétiques d'oxydation calculées avec le modèle EKINOX-Zr avec des épaisseurs de pré-oxyde de 2, 10, 25 et 30 μm

Discussion

Les résultats précédents montrent que le modèle EKINOX-Zr est capable de reproduire qualitativement le phénomène dissolution/recroissance. Le phénomène de dissolution/recroissance n'apparait que si la couche de pré-oxyde est d'une épaisseur suffisante (figure 4.2). En effet, le déplacement de l'interface métal/oxyde en faveur soit de la dissolution, soit de la croissance de l'oxyde dépend du bilan des flux d'oxygène de chaque côté de l'interface. Les flux dépendent des gradients d'oxygène dans l'oxyde et dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ et donc de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Les résultats précédents ont montré que, quelles que soient les valeurs utilisées pour le paramètre D_{ox} , il n'est pas possible de reproduire quantitativement la cinétique de dissolution/recroissance. Pour mieux comprendre ce résultat, il faut s'intéresser à l'évolution de la couche d'oxyde. La figure 4.4 présente deux micrographies d'échantillons de Zircaloy-4 avec une couche de pré-oxyde de 25 µm oxydés à 1200 °C sous vapeur d'eau. Elle montre qu'après 55s d'oxydation (figure 4.4 (a)), seule la couche d'oxyde BT est présente sur l'échantillon (elle mesure environ 20 µm d'épaisseur), montrant une dissolution partielle de la couche d'oxyde initiale. La figure 4.4 (b) montre qu'après 187s d'oxydation, on observe clairement deux couches d'oxyde avec deux microstructures différentes. Sur la partie la plus externe, on peut observer la couche résiduelle de l'oxyde BT qui reste après la dissolution et, entre la couche d'oxyde BT et le métal, la couche d'oxyde formée à haute-température. La micrographie montre assez clairement que ces deux couches d'oxydes n'ont pas les mêmes microstructures. La différence de microstructure peut être observée sur la figure 4.5 (il s'agit d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 µm de pré-oxyde oxydé 280s à 1150 °C sous oxygène) : on voit la morphologie colonnaire de l'oxyde formé à haute température et les grains équiaxes de petite taille de l'oxyde formé à basse-température. Il est probable qu'en ayant des microstructures différentes, ces deux couches d'oxyde n'aient pas les mêmes propriétés de diffusion. Il convient donc de modifier le modèle EKINOX-Zr pour pouvoir considérer la couche d'oxyde formée à basse-température indépendamment de la couche d'oxyde qui se forme à haute température.



Epaisseur d'oxyde (µm) ◆ Zy-4 pre-ox. ~25 μm - outer EKINOX-Zr Temps (s)

(a) Cinétique numérique d'oxy dation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 25 μm de pré-oxy de comparée à la cinétique expérimentale [2].

(b) Cinétique numérique d'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 25 μ m de pré-oxyde comparée à la cinétique expérimentale [2]. Zoom sur les 400s première secondes.



(c) Cinétiques numériques d'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 35 μ m de pré-oxyde comparées à la cinétique expérimentale [2].

FIGURE 4.3 – Cinétiques numériques d'oxydation d'échantillons pré-oxydés oxydés à 1200 °C.



FIGURE 4.4 – Micrographies optiques de deux échantillons de Zircaloy-4 avec une couche de zircone bassetempérature externe de 25 μ m, après des oxydations double face (oxydation interne et externe) de 55s et 187s à 1200 °C sous vapeur issues de [2].



FIGURE 4.5 – Image MEB d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 μ m de pré-oxyde puisoxydé 280s à 1150 °C sous oxygène. La couleur claire de l'oxyde BT est due à un phénomène de concentration de charges électriques dans le MEB.





FIGURE 4.6 – Représentations schématiques du modèle EKINOX-Zr pendant la dissolution et pendant la recroissance, considérant deux couches d'oxyde denses.

4.2.4 Simulations réalisées avec deux couches d'oxyde denses (BT et HT)

Les simulations réalisées avec une seule couche d'oxyde ont montré qu'il n'était pas possible de reproduire quantitativement le phénomène de dissolution/recroissance. En effet, les couches d'oxyde BT et HT n'ont pas forcément les mêmes coefficients de diffusion pour l'oxygène et cette distinction doit être prise en compte dans le modèle. Des modifications ont été apportées dans ce sens pour que le code repère les couches d'oxyde BT et HT, afin de pouvoir leur attribuer un coefficient de diffusion propre à chacune. Notons qu'il n'y a pas d'hypothèse particulière à l'interface entre les deux zircones. Contrairement aux autres interfaces, aucune concentration d'équilibre n'est attribuée à cette interface. Dans la pratique, le modèle commence la simulation avec une couche d'oxyde BT qui va se dissoudre dans les premiers instants de la simulation si la couche est suffisament épaisse (figure 4.6 (a)). Puis, au moment de l'inversion du bilan des flux d'oxygène à l'interface métal/oxyde, quand la croissance de l'oxyde HT commence, la position entre la couche résiduelle d'oxyde BT et la nouvelle couche d'oxyde HT est repérée pour distinguer les deux zircones. Quand la cinétique d'oxydation entre dans la phase de recroissance 4.6 (b)), la couche d'oxyde BT cesse d'évoluer jusqu'à la fin de la simulation.

Données d'entrée des calculs

Les simulations précédentes ont montré que, dans le cas d'un échantillon avec 25 μ m de pré-oxyde, le coefficient de diffusion de l'oxyde tiré de [8] permet de reproduire convenablement la cinétique de dissolution. Le coefficient de l'oxyde BT est tiré de [8] et le coefficient de diffusion de l'oxyde HT est ajusté pour essayer de reproduire la cinétique expérimentale de recroissance (tableau 4.4) . Les concentrations d'équilibre ont été calculées à l'aide de ThermoCalc et des données thermodynamiques de la Zircobase avec un système Zy4-O, elles sont reportées dans le tableau 4.5. Les conditions initiales pour ces calculs sont données dans le tableau 4.6, elles permettent de reproduire la couche d'oxyde de 25 μ m initiale sur la surface externe de la gaine.

	D_{oxBT}	D_{oxHT}	$D_{\alpha_{Zr}(O)}$	$D_{eta_{Zr}}$
$(cm^2.s^{-1})$	$9,36.10^{-7}$	var.	$1, 10.10^{-7}$	$1,55.10^{-6}$

TABLE 4.4 – Coefficients de diffusion de l'oxygène à 1200 °C [8].

TABLE 4.5 – Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système Zy-4 - O.

	$[V_O]_{ox/gas}$	$[V_O]_{ox/\alpha_{Zr}}$	$C_{\alpha_{Zr}/ox}$	$C_{\alpha_{Zr}/\beta_{Zr}}$	$C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}}$
(%at)	$1,00 \times 10^{-6}$	9,00	30,0	11, 5	2,76

TABLE 4.6 – Conditions initiales du modèle EKINOX-Zr pour la simulation du phénomène de dissolution/recroissance.

Taille de la gaine	Nb de tranches	$e_{oxyde}^{initiale}$	$e^{initiale}_{\alpha_{Zr}(O)}$	Pas. de t ps num. δt
584 μm	600	29 tranches	3 tranches	0,5

Résultats

Les cinétiques d'oxydation obtenues avec ces hypothèses sont présentées dans la figure 4.7. Les cinétiques calculées sont comparées à la cinétique expérimentale issue de [2]. Aucune des valeurs testées pour le paramètre D_{oxHT} ne permet de reproduire la cinétique expérimentale dans sa globalité. La courbe violette obtenue avec la valeur de $D_{oxHT} = 9,36.10^{-8} cm^2.s^{-1}$ montre que dans le temps maximum simulé (1500s), la recroissance n'a pas pu être observée. Les courbes obtenues avec les valeurs du paramètre $D_{oxHT} = 2,45.10^{-4}, 9,82.10^{-5}$ et $4,79.10^{-6} cm^2.s^{-1}$ permettent néanmoins de reproduire la cinétique de dissolution expérimentale. Quelles que soient les valeurs de D_{oxHT} , les cinétiques apparaissent identiques dès lors que $D_{oxHT} > D_{oxBT}$ sur les temps calculés, il n'est pas possible d'obtenir une cinétique de recroissance aussi rapide que la cinétique de recroissance expérimentale. Il semble que l'hypothèse des deux couches d'oxyde denses ne permette pas de reproduire quantitativement le phénomène de dissolution/recroissance observé dans les travaux de Le Saux et *al.*

Discussion

Les simulations montrent que l'hypothèse des deux couches d'oxyde denses ne permet pas de reproduire quantitativement le phénomène de dissolution/recroissance. Cependant, on voit que pour des valeurs du paramètre D_{oxHT} supérieures à celle du paramètre D_{oxBT} , la cinétique de dissolution expérimentale est bien reproduite par le modèle EKINOX-Zr. Par contre dans le cas où la valeur de D_{oxBT} est supérieure à celle de D_{oxHT} , la cinétique de dissolution expérimentale n'est pas reproduite par le modèle EKINOX-Zr. Cela signifie que l'oxyde BT joue un rôle de barrière vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène.

4.2.5 Simulations réalisées avec une couche d'oxyde BT poreuse à la recroissance

Les simulations réalisées avec les deux couches denses ne permettent pas de reproduire quantitativement le phénomène de dissolution/recroissance. Néanmoins, ces simulations ont soulevé une question quant aux propriétés de diffusion de l'oxyde BT. Godlewski [72] a étudié des couches de zircone formées sur des échantillons de Zircaloy-4 aux alentours de 400 °C. Il fait état de deux régimes d'oxydation : le régime prétransitoire et post-transitoire. Pendant le régime pré-transitoire, l'oxyde formé est dense et protecteur. Il est constitué de deux zones (Figure 4.8) :

– La première zone, d'environ 1 μ m d'épaisseur, est située juste après l'interface métal/oxyde. Elle se caractérise par un mélange de zircone monoclinique et tétragonale avec un partage d'environ 60 %/40



(b) Profils zoomées sur les 400s premières secondes.

FIGURE 4.7 – Cinétiques numériques d'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 25 μ m de pré-oxyde comparées à la cinétique expérimentale [2].

%. La forte teneur en zircone tétragonale est stabilisée par les contraintes mécaniques de compression importantes dans cette zone.

- La seconde zone est une couche d'environ 2 µm d'épaisseur avec un mélange de zircone monoclinique et tétragonale avec seulement 25 % de zircone tétragonale. Quand les contraintes ne sont plus assez importantes pour stabiliser la couche d'oxyde, la zircone tétragonale se retransforme en zircone monoclinique (transformation accompagnée d'une importante dilatation volumique et d'une forte distorsion du réseau) pour donner un oxyde plus poreux.

Après cette transition, il y a une compétition entre l'avancée de l'interface métal/oxyde et l'avancée du front de retransformation de la zircone. De ce fait, l'épaisseur de zircone dense reste globalement la même tout au long de la cinétique. Cependant, la part d'oxyde poreux croît avec l'avancée de la cinétique. L'auteur fait état d'une couche d'oxyde majoritairement poreuse lorsque l'épaisseur dépasse dix micromètres. Si on ramène ces constatations aux échantillons pré-oxydés de l'étude de Le Saux et *al.* [2], cela voudrait dire que les couches de pré-oxydes sont composées d'une petite épaisseur (3 ou 4 μ m) d'oxyde relativement dense et protecteur près de l'interface métal/oxyde et d'une couche épaisse d'oxyde poreux. Ce serait donc l'oxyde dense qui commencerait par se dissoudre le premier. La couche d'oxyde BT résiduelle après dissolution serait donc une couche plus ou moins poreuse. Par ailleurs, les contraintes induites par la croissance de la couche d'oxyde BT qui pourrait augmenter sa porosité.

De nouvelles hypothèses sont utilisées pour modifier EKINOX-Zr afin de tenir compte de la porosité de la couche d'oxyde BT résiduelle après l'étape de dissolution partielle de la zircone. Ainsi, pour ces nouveaux calculs, l'oxyde BT est considéré comme étant dense pendant la dissolution (figure 4.9 (a)) et comme étant poreux au moment de la recroissance (figure 4.9 (b)). De ce fait, le milieu oxydant aurait un accès facilité à l'interface oxyde BT/oxyde HT pendant la recroissance (les pores/micro-fissures représentant des courts-circuits de diffusion).



FIGURE 4.8 – Schéma de la composition d'une couche de zircone formée à 400 °C [72, 22].



FIGURE 4.9 – Représentations schématiques de l'architecture du modèle EKINOX-Zr pendant la dissolution et pendant la recroissance considérant l'hypothèse d'une zircone BT poreuse lors de la recroissance.

Données d'entrée des calculs

Suite aux modifications réalisées pour prendre en compte la porosité de la couche d'oxyde BT pendant la recroissance, les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde HT et les phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr} restent inchangées (tableau 4.7). Une étude paramétrique est réalisée en faisant varier le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde BT, on cherche ainsi la valeur permettant de reproduire la cinétique d'oxydation expérimentale. Les concentrations d'équilibre ont été calculées avec un système Zy4-O. Elles sont reportées dans le tableau 4.8. Les conditions initiales pour ces calculs sont données dans le tableau 4.6, elle permettent de reproduire la couche d'oxyde de 25 µm initiale sur la surface externe de la gaine.

	$D_{oxBTdiss}$	$D_{oxBTrecr}$	D_{oxHT}	$D_{\alpha_{Zr}(O)}$	$D_{\beta_{Zr}}$
$(cm^2.s^{-1})$	var.	$+\infty$	$9,36.10^{-7}$	$1, 10.10^{-7}$	$1,55.10^{-6}$

TABLE 4.7 – Coefficients de diffusion de l'oxygène à 1200 °C [8].

TABLE 4.8 – Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système Zy-4 - O.

	$[V_O]_{ox/gas}$	$[V_O]_{ox/\alpha_{Zr}}$	$C_{\alpha_{Zr}/ox}$	$C_{\alpha_{Zr}/\beta_{Zr}}$	$C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}}$
(%at)	$1,00\times 10^{-6}$	9,00	30, 0	11, 5	2,76

TABLE 4.9 – Conditions initiales du modèle EKINOX-Zr pour la simulation du phénomène de dissolution/recroissance.

Taille de la gaine	Nb de tranches	$e_{oxyde}^{initiale} e_{lpha_{Zr}(O)}^{initiale}$		Pas. de t ps num. δt	
$584 \ \mu m$	600	$25~\mu{ m m}$	$3~\mu m$	0,5	

Résultats

Les cinétiques d'oxydation obtenues avec le modèle EKINOX-Zr considérant que l'oxyde BT devient poreux à la recroissance sont présentées dans les figures 4.10 et 4.11. On voit que plus les valeurs de D_{oxBT} sont faibles, plus la période de dissolution est longue. En effet, le paramètre D_{oxBT} influe directement sur le flux d'oxygène qui arrive à l'interface métal/oxyde côté oxyde. Quand la valeur de D_{oxBT} est faible, le flux d'oxygène est moins important, il y a donc moins d'oxygène qui arrive à l'interface métal/oxyde et le flux d'oxygène côté oxyde reste inférieur au flux du côté de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ plus longtemps. La cinétique de dissolution est plus longue. L'hypothèse faite sur l'oxyde BT devenant poreux à la recroissance de la couche d'oxyde HT engendre une transition brusque de la cinétique d'oxydation. A partir de cet instant, la cinétique de recroissance est semblable à celle obtenue sur un échantillon vierge. L'étude paramétrique montre que c'est avec un coefficient de diffusion $D_{oxBT} = 1,09 \times 10^{-7} cm^2 . s^{-1}$ que la cinétique expérimentale est bien reproduite par le calcul.

Les mesures des épaisseurs de phases réalisées sur un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 μ m de pré-oxyde puis oxydé à 1200 °C pendant 200s révèlent une phase $\alpha_{Zr}(O)$ de $44 \pm 4 \mu$ m d'épaisseur du côté externe de la gaine. La simulation de ce cas d'oxydation avec cette hypothèse donne une phase $\alpha_{Zr}(O)$ de 53 μ m. Même si cette hypothèse semble permettre de reproduire la cinétique de dissolution/recroissance, l'analyse des épaisseurs des phases montre que la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ est surestimée par cette hypothèse.



FIGURE 4.10 – Cinétiques numériques d'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 25 μ m de pré-oxyde comparées à la cinétique expérimentale [2].



FIGURE 4.11 – Cinétiques numériques d'oxy dation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 25 μ m de pré-oxy de comparées à la cinétique expérimentale [2].

Discussion

Les résultats précédents semblent montrer que la couche d'oxyde BT garde un caractère "protecteur" vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène lors de la dissolution. Quand la température augmente, l'oxyde BT subit une transformation de phase monoclinique \rightarrow quadratique qui pourrait combler certaines des porosités de l'oxyde BT et rendre une partie de son caractère protecteur à la zircone BT. Les hypothèses choisies engendrent un changement de régime brutal entre la dissolution et la recroissance. Une hypothèse possible est que la croissance des premiers grains colonnaires de la zircone HT induise des contraintes mécaniques importantes entre la couche d'oxyde BT résiduelle et la couche d'oxyde HT naissante. La zircone BT se fissurerait sous l'effet de ces contraintes, redevenant poreuse et permettant un "accès facilité" du milieu oxydant à l'interface entre les deux oxydes.

La cinétique expérimentale de dissolution/recroissance de la zircone est bien reproduite par le modèle pour le couple de paramètres $D_{oxBT} = 1,09.10^{-7} cm^2 . s^{-1}$ et $D_{oxHT} = 9,36.10^{-7} cm^2 . s^{-1}$. Mais la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ est surestimée par le calcul ($44 \pm 4 \ \mu m$ d'épaisseur de $\alpha_{Zr}(O)$ mesurée contre 53 μm simulée). Néanmoins, le passage du profil de diffusion au profil plat modifie le bilan de matière dans la zircone BT, engendrant un biais relativement important dans le bilan de matière qui pourrait expliquer l'écart sur les épaisseurs de phases $\alpha_{Zr}(O)$ mesurée et simulée.

4.2.6 Simulation réalisée en considérant la phase $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$ formée par dissolution de la zircone BT

Les résultats de l'hypothèse précédente montrent qu'il est possible de reproduire la cinétique de croissance de l'oxyde mais pas parfaitement celle de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Plusieurs facteurs peuvent influencer la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$:

- dans l'étude bibliographique, nous avions émis l'hypothèse que la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la zircone BT n'aurait pas forcément les mêmes propriétés de diffusion que la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par croissance sur la phase β_{Zr} ; la quantité d'oxygène qui diffuse de l'oxyde dans le métal serait alors modifiée et influerait ainsi sur la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ conventionnelle,
- la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ sur la phase β_{Zr} entraine une ségrégation des éléments d'alliages. Le fer et le chrome sont repoussés dans la phase β_{Zr} entrainant une sur-concentration de ces éléments dans cette phase et modifiant ainsi l'équilibre thermodynamique à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$; par ailleurs, l'étude des profils de microsonde électronique réalisée sur les échantillons de Zircaloy-4 oxydés à haute température montre que la valeur de $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ est sous-estimée par les calculs thermodynamiques par rapport aux cas expérimentaux. Il existe donc une incertitude sur l'équilibre thermodynamique à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$; une augmentation de la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} permettrait d'être en meilleur accord avec les analyses expérimentales et de limiter la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ (sur-estimée dans l'hypothèse précédente).

Le modèle EKINOX-Zr a été modifié pour prendre en compte ces nouvelles hypothèses. Lors de la cinétique de dissolution, un coefficient de diffusion spécifique est attribué à la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée à l'interface oxyde/métal par dissolution de la zircone BT, il est différent de celui attribué à la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée conventionnellement à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$. Les couches d'oxyde BT et HT sont considérées comme denses.

Données d'entrée des calculs

Basée sur cette nouvelle hypothèse, une série de calculs a été réalisée et comparée aux résultats obtenus dans le cas d'une oxydation (double-face) à 1200 °C sous oxygène pendant 200s d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 µm de pré-oxyde. Les coefficients de diffusion de l'oxygène utilisés pour cette simulation sont rassemblés dans le tableau 4.10. Les paramètres de $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$ et D_{oxBT} ont été choisis pour reproduire les données expérimentales, ces paramètres sont issus de [8]. Les concentrations d'oxygène aux interfaces utilisées dans cette simulation sont rassemblées dans le tableau 4.11. Contrairement aux hypothèses précédentes, la valeur $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}}$ n'est pas constante. Le modèle a été modifié pour qu'elle évolue linéairement





FIGURE 4.12 – Représentations schématiques du système décrit dans le modèle EKINOX-Zr pendant la dissolution et la recroissance, dans le cas où l'on considère deux couches d'oxyde et deux phases $\alpha_{Zr}(O)$.

tout au long de la simulation depuis la valeur calculée par ThermoCalc (2,76 % at) jusqu'à la valeur mesurée expérimentalement à la microsonde (6,15 % at).

TABLE 4.10 – Coefficients de diffusion de l'oxygène à 1200 °C, les valeurs de $D_{\alpha_{Zr}(O)diss}$ et D_{oxBT} ont été choisies pour ajuster la simulation aux données expérimentales, les autres valeurs sont issues de [8].

	D_{oxBT}	D_{oxHT}	$D_{\alpha_{Zr}(O)diss}$	$D_{\alpha_{Zr}(O)}$	$D_{\beta_{Zr}}$
$(cm^2.s^{-1})$	$5,29.10^{-7}$	$9,36.10^{-7}$	$3,87.10^{-8}$	$1, 10.10^{-7}$	$1,55.10^{-6}$

TABLE 4.11 – Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système Zy-4 - O.

	$[V_O]_{ox/gas}$	$[V_O]_{ox/\alpha_{Zr}}$	$C_{\alpha_{Zr}/ox}$	$C_{\alpha_{Zr}/\beta_{Zr}}$	$C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}}$
(%at)	$1,00\times 10^{-6}$	9,00	30, 0	11, 5	de 2,76 à 6,15

TABLE 4.12 – Conditions initiales du modèle EKINOX-Zr pour la simulation du phénomène de dissolution/recroissance.

Taille de la gaine	Caille de la gaine Nb de tranches		$e_{\alpha_{Zr}(O)}^{initiale}$	Pas. de t ps num. δt
$287~\mu{ m m}$	600	$25~\mu{ m m}$	$3~\mu { m m}$	0,5

Résultats

La cinétique d'oxydation calculée avec ces nouvelles hypothèses est présentée dans la figure 4.13. On peut observer les régimes de dissolution et de recroissance. Ici, contrairement à l'hypothèse précédente, il n'y a pas de rupture brusque entre les deux régimes. Cela est dû à l'hypothèse d'une diffusion en volume dans les deux couches d'oxyde denses tout au long de la simulation. L'épaisseur d'oxyde calculée par le modèle est cohérente avec l'épaisseur d'oxyde mesurée expérimentalement.

La figure 4.14 présente l'évolution des positions des interfaces calculée par le modèle. On voit que la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la couche d'oxyde BT a une "durée de vie" relativement courte. En effet, cette couche est rapidement consommée par la croissance de l'oxyde HT. Les épaisseurs des phases calculées par le modèle sont comparées à celles mesurées expérimentalement dans le tableau 4.13. Les valeurs obtenues par calcul sont cohérentes avec les valeurs expérimentales. De plus, le gain de masse expérimental de l'échantillon suite à l'oxydation est de 3,41 $mg.cm^{-2}$. La même valeur de gain de masse est obtenue avec la simulation.

Dans le but de dimensionner les essais de traceurs isotopiques, des calculs ont été réalisés avec cette hypothèse pour simuler un essai d'oxydation conduit sous mélange ${}^{18}O_2/{}^{16}O_2$. La figure 4.15 présente les profils de diffusion des isotopes ${}^{18}O$ et ${}^{16}O$ calculés par le modèle EKINOX-Zr avec cette hypothèse. Ici, l'oxydation est réalisée avec un mélange oxydant contenant 10% ${}^{18}O$ et 90% ${}^{16}O$ en considérant une couche de pré-oxyde de 30 µm uniquement constituée de Zr ${}^{16}O_2$. On peut observer qu'au cours de la simulation, le taux d'oxygène ${}^{16}O$ dans l'oxyde descend à 90 % au fur et à mesure du temps et que l' ${}^{18}O$ diffuse dans l'oxyde à hauteur de 10 % de la concentration totale d'oxygène.

Cette hypothèse semble donc bien adaptée à la simulation du phénomène de dissolution/recroissance.

Discussion

Pour obtenir une bonne adéquation entre le modèle EKINOX-Zr et les données expérimentales, les valeurs de D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss}$ ont été fixées respectivement à 5,29.10⁻⁷ cm².s⁻¹ et à 3,87.10⁻⁸ cm².s⁻¹. On remarque que la valeur de D_{oxBT} est plus faible que la valeur de D_{oxHT} . Ceci pourrait être expliqué



FIGURE 4.13 – Comparaison entre les cinétiques d'oxydation numériques et expérimentales dans le cas de l'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 μ m de pré-oxyde.



FIGURE 4.14 – Évolutions des positions des interfaces calculées par le modèle EKINOX-Zr dans le cas de l'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec $30 \ \mu m$ de pré-oxyde.



FIGURE 4.15 – Profils de diffusion des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O calculés par le modèle EKINOX-Zr dans le cas de l'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 μ m de pré-oxyde.

Mesures	Oxyde BT	Oxyde HT	$\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$	$\exp{-\beta_{Zr}}$
Exp.	28 ± 2	16 ± 3	44 ± 4	219 ± 2
Num.	29,02	14,1	42,2	221

TABLE 4.13 – Comparaison des épaisseurs (en μ m) de phases calculées numériquement et mesurées expérimentalement pour l'oxydation pendant 200s à 1200 °C sur un échantillon avec 30 μ m de pré-oxyde.

par la différence de microstructures entre les deux oxydes. L'oxyde HT est constitué de grains colonnaires qui croissent perpendiculairement à l'interface métal/oxyde alors que l'oxyde BT est constitué de petits grains équiaxes. Il est possible que la microstructure de l'oxyde BT ralentisse la diffusion de l'oxygène en comparaison de l'oxyde HT.

Par ailleurs, l'étude des évolutions des positions des interfaces montre assez clairement que, dans le cas simulé, l'influence de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution semble assez négligeable. En effet, l'épaisseur de cette phase n'excède pas 5 µm et elle est donc rapidement consommée par la croissance de l'oxyde HT. Dans ce cas, il est donc possible de conclure que les changements réalisés sur les conditions aux limites à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ ont permis de mieux reproduire la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$.

4.2.7 Synthèse des hypothèses testées avec EKINOX-Zr.

Cette étude préliminaire amène plusieurs conclusions sur le rôle et les propriétés de diffusion de chacune des couches :

- Les simulations réalisées avant la thèse avec une seule couche d'oxyde et une seule couche de phase $\alpha_{Zr}(O)$ ne permettent pas de reproduire quantitativement le phénomène de dissolution/recroissance ce qui démontre que les deux couches d'oxyde BT et HT n'ont pas les mêmes propriétés de diffusion.
- Les simulations réalisées avec deux couches d'oxyde denses en faisant varier le paramètre D_{oxHT} ne permettent pas de reproduire quantitativement le phénomène de dissolution/recroissance car l'oxyde BT joue un rôle de barrière de diffusion et contrôle la quantité d'oxygène qui diffuse dans le système.
- Les simulations réalisées avec une couche d'oxyde BT poreuse à la recroissance permettent de reproduire quantitativement le phénomène de dissolution/recroissance de la zircone mais surestiment la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$.
- Les simulations réalisées en considérant deux couches d'oxyde denses, deux couches de phases $\alpha_{Zr}(O)$ et une évolution temporelle linéaire du paramètre $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ permettent de reproduire quantitativement à la fois le phénomène de dissolution/recroissance et la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$.

Malheureusement, du fait de la chronologie des travaux de thèse, c'est avec l'hypothèse de couche poreuse que nous avons dimensionné les expériences de traceurs.

4.3 Études des propriétés de diffusion de la zircone basse-température portée à haute température et de la phase $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$ formée par dissolution de la zircone basse-température

L'objectif des expériences de traceurs est de tester les hypothèses nouvellement ajoutées dans le modèle EKINOX-Zr et d'évaluer les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène D_{oxBT} (pour l'oxyde formé à basse température) et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss}$ (pour la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la couche d'oxyde BT). Pour ce faire, des expériences de traceurs sous ¹⁶O et ¹⁸O ont été réalisées sur des échantillons de Zircaloy-4 avec 30 µm de pré-oxyde. Les expériences ont été conduites entre 1100 et 1250 °C sous un mélange d'oxygène contenant 90% ¹⁶O et 10% ¹⁸O ^{III}.

III. Le mélange oxydant sera mentionné comme "mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$ " dans la suite du paragraphe. Étant donné que l'^{18}O est un isotope couteux et que son abondance naturelle vaut 0,204%, le mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$ permet de réaliser un plus grand

4.3.1 Dimensionnement des expériences de traceurs, moyens expérimentaux et protocoles expérimentaux

Dimensionnement des essais de traceurs

Les expériences de traceurs ont été réalisées sur des échantillons avec 30 µm de pré-oxyde. Ces échantillons ont été oxydés en autoclave (avant cette thèse) pendant environ 1300 jours pour obtenir les 30 µm de préoxyde, ils sont donc "précieux". Le modèle EKINOX-Zr a été utilisé pour dimensionner ces expériences de traceurs en considérant l'hypothèse de zircone poreuse. Bien que cette hypothèse surestime la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$, elle permet de reproduire la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Par ailleurs, si nous avions voulu utiliser l'hypothèse considérant la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution, il aurait fallu lui attribuer un coefficient de diffusion propre et la littérature ne contient aucune donnée sur ce paramètre.

L'objectif de ces expériences étant de mesurer les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde BT et dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la zircone BT, les expériences ont été divisées en deux séries, une pour chaque coefficient de diffusion. Afin de mesurer le coefficient de diffusion dans la zircone BT, les échantillons pré-oxydés ont subi un traitement à haute température sous mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$ pendant la durée de dissolution de la zircone BT. Pour la mesure du coefficient de diffusion de la phase $\alpha_{Zr}(O)$, les échantillons pré-oxydés ont d'abord subi un recuit sous vide pour dissoudre la zircone BT et former une épaisseur importante de phase $\alpha_{Zr}(O)$, puis les échantillons ont été oxydés sous mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$ pour que l'isotope diffuse dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution. Chaque série compte quatre essais réalisés à quatre températures : 1100, 1150, 1200 et 1250 °C, les durées d'oxydation étant adaptées à chaque température.

La figure 4.16 présente la cinétique de dissolution sous oxygène calculée par le modèle EKINOX-Zr à 1200 °C d'un échantillon présentant une couche initiale de 30 μ m. Ce calcul aide à dimensionner les essais pour mesurer le coefficient de diffusion de la zircone BT (les données d'entrée du calcul ont été reprises dans les tableaux 4.8, 4.7 et 4.12). La simulation prévoit un stade de dissolution de 200s. On choisit donc un traitement de 200s sous mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$ pour avoir un profil de diffusion restreint à la couche BT. Des simulations similaires ont été réalisées pour les autres températures et les temps de traitement sont rassemblés dans le tableau 4.14.

Pour la mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution, les essais ont été dimensionnés également à partir de calculs EKINOX-Zr. Tout d'abord, à partir d'un calcul en conditions non oxydantes (pas de flux d'oxygène entrant), nous avons calculé la durée nécessaire pour dissoudre 20 µm sur les 30 µm d'oxyde lors d'un recuit sous vide. Dans un second temps, des calculs EKINOX-Zr ont été réalisés pour évaluer la durée de traitement d'oxydation sous mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$ nécessaire pour que l'¹⁸O diffuse jusque dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Ces temps de recuit et d'oxydation sont reportés dans le tableau 4.15. Afin de connaître l'état des échantillons après le recuit, un des échantillons n'a subi que la phase de recuit à 1200 °C.

A titre d'exemple, la figure 4.17 ^{IV} présente les profils des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O calculés à 1200 °C avec une hypothèse de couche BT devenant poreuse à la croissance de l'oxyde HT. Les profils initiaux sont présentés dans la figure 4.17 (a), on voit bien les 25 µm constitués de $Zr^{16}O_2$ et les 3 µm de phase $\alpha_{Zr}(O)$ puis la phase β_{Zr} (de droite à gauche). Les figures 4.17 (b) à (e) montrent bien la diffusion de l'¹⁶O dans le métal (croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$) qui est remplacé par l'¹⁸O arrivant depuis l'extérieur. On voit d'ailleurs l'augmentation progressive de la concentration en ¹⁸O à l'interface oxyde/gaz. Lorsque la cinétique de recroissance commence (figure 4.17 (f)), on considère que le milieu oxydant à un accès direct à la zircone HT à travers la zircone BT ^V. C'est pourquoi les profils isotopiques sont plats dans l'oxyde BT, cette hypothèse possède un inconvénient majeur : elle modifie le bilan de matière dans l'oxyde entre les isotopes. On peut observer la diffusion de l'isotope ¹⁸O dans la zircone HT et dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$.

nombre d'expériences tout en conservant une quantité d'¹⁸O significative pour les analyses SIMS.

IV. Les profils sont tracés dans le référentiel de la première tranche de phase β_{Zr} . Les phases apparaissent de gauche à droite, dans l'ordre suivant : β_{Zr} , $\alpha_{Zr}(O)$ et l'oxyde externe.

V. Cela revient à considérer que la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde BT est instantanée.



FIGURE 4.16 – Cinétique de dissolution calculée par le modèle EKINOX-Zr pour un échantillon avec 30 μm à 1200 °C.

TABLE 4.14 – Durées	d'oxydation	pour les	s expériences	de	$\operatorname{traceurs}$	destinées	à la	a mesure	du	$\operatorname{coefficient}$	de
diffusion de l'oxygène	dans la zirco	ne BT.									

Essais	Échantillons	T (°C)	Durées d'oxydation (s)
Oxydation	T30-1	1200	200
Oxydation	T30-2	1250	131
Oxydation	T30-3	1150	280
Oxydation	T30-4	1100	450

TABLE 4.15 – Temps d'oxydation et de recuit pour les expériences de traceurs destinées à la mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la zircone BT.

Essais	Échantillons	T (°C)	Durées de recuit (s)	Durées d'oxydation (s)
Réduction puis oxydation	T30-5	1100	2180	1800
Réduction puis oxydation	T30-6	1150	1020	1260
Réduction puis oxydation	T30-7	1200	510	900
Réduction puis oxydation	T30-8	1250	350	660
Réduction	T30-9	1200	510	_



FIGURE 4.17 – Profils de diffusion de l'oxygène, de ¹⁶O et de l'¹⁸O calculés avec EKINOX-Zr durant l'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 µm de pré-oxyde. Les profils sont tracés dans le référentiel de la première tranche de phase β_{Zr} . Sont présentés de gauche à droite : β_{Zr} , $\alpha_{Zr}(O)$ et l'oxyde externe.





(a) Photo d'un échantillon sous forme de tuile.

(b) Représentation schématique d'un échantillon pré-oxydé.



(c) Micrographie optique d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 μm de pré-oxyde.

FIGURE 4.18 – Illustrations des échantillons de Zircaloy-4 pré-oxydés utilisés dans cette étude.

Dans la suite du chapitre, nous présenterons les échantillons ayant servi dans les essais de traceurs ainsi que l'installation expérimentale utilisée pour réaliser ces essais. Ensuite, les essais d'oxydation de traceurs réalisés seront présentés en deux parties, la première partie présente les résultats expérimentaux et la seconde partie présente les comparaisons entre les calculs et les expériences.

Échantillons de Zircaloy-4 avec 30 µm de pré-oxyde

Les expériences de traceurs ont été conduites sur des échantillons de Zircaloy-4 pré-oxydés avant cette thèse au CEA de Cadarache par L. Fayette et J. Godlewski. Pour cela, des tubes de Zircaloy-4 ont été oxydés en autoclave ^{VI} à 360 °C pendant 1328,5 jours afin de former une couche de 30 μ m de zircone dite "basse-température" (figure 4.18 (c)). On voit que la couche d'oxyde formée est homogène et adhérente au substrat. Les tubes ont ensuite été découpés en tuiles (figure 4.18 (a) et (b)). Après l'oxydation en autoclave, les échantillons contiennent environ 700 ppm d'hydrogène.

Installation expérimentale - four d'oxydation

Habituellement, les expériences de traceurs consistent en plusieurs oxydations séquencées, une séquence se faisant sous ${}^{16}O_2$ pur et la séquence suivante sous ${}^{18}O_2$ pur. Dans cette étude, l'oxydation en autoclave fait office de première séquence d'oxydation. Elle est réalisée dans de l'eau H $_2^{16}O$, la couche de zircone formée a pour formule $Zr^{16}O_2$. La deuxième séquence d'oxydation est réalisée à haute température sous un mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$.

Les expériences de traceurs ont été réalisées dans l'installation de cyclage thermique du CIRIMAT de Toulouse. Cette installation a été choisie car elle permet d'atteindre des vitesses de chauffe et de refroidissement très rapides. L'installation est composée de deux zones : une zone froide et une zone chaude (figure 4.19 (a)). Les deux zones sont séparées par une jonction refroidie grâce à une circulation d'eau qui permet de les isoler thermiquement (figure 4.19 (d)). L'échantillon est placé sur un support monté au bout d'une

VI. L'eau contient 10 ppm massique de lithium et 50 ppm massique de bore.

perche dans le caisson froid (figure 4.19 (b)). Un chariot magnétique et un aimant mobile permettent de déplacer la perche et l'échantillon d'une zone à l'autre (figure 4.19 (e)). L'arrivée de gaz se fait à proximité de l'échantillon dans le four (figure 4.19 (c)). L'installation est munie d'un système de pompage permettant d'atteindre un vide secondaire. La figure 4.20 présente un schéma de l'installation de cyclage. Les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques électroniques. Le mélange ${}^{18}O_2/{}^{16}O_2$ se fait avant le débitmètre à bille qui sert de vanne pour l'injection des gaz dans l'enceinte. Les débitmètres massiques ont été réglés pour obtenir un mélange oxydant avec 10% d' ${}^{18}O_2$ et 90 % d' ${}^{16}O_2$.

Le thermocouple S (Pt-Rh/Pt) placé au bout de la perche près de l'échantillon n'a pas été utilisé pour suivre les temps de chauffage et de refroidissement des échantillons, car ses mesures sont influencées par la perche et le porte échantillon en alumine (matériau relativement isolant) à l'intérieur desquels il passe. Le thermocouple a besoin de 200s pour atteindre la température de 1200 °C quand il est introduit dans le four avec cette même température de consigne. Une simulation sous COMSOL ^{VII} a été réalisée pour connaitre la vitesse de chauffe des échantillons. On voit sur la figure 4.21 (b) qu'il faut moins de 8s à l'échantillon pour atteindre les 1200 °C de la température de consigne. Bien entendu, le temps de chauffe de l'échantillon est plus court lorsque la température de traitement est plus basse.

VII. Le détail de cette simulation est donnée dans l'annexe H.



(a) Installation de cyclage thermique horizontal.



(b) Zone froide avec support de l'échantillon.



(d) Jonction refroidie entre les zones froides et chaudes.



(c) Intérieur du four avec l'arrivée de gaz.



(e) Chariot magnétique et aimant mobile pour le déplacement de la perche qui porte l'échantillon.

FIGURE 4.19 – Photographies de l'installation de cyclage thermique du CIRIMAT à Toulouse.



FIGURE 4.20 – Schéma de l'installation de cyclage thermique horizontal avec la circulation des gaz.



(a) Représentation de l'échantillon dans la simulation COM-SOL.

(b) Courbe de chauffage du cœur de l'échantillon calculée par COMSOL.

FIGURE 4.21 – Simulation COMSOL réalisée pour connaitre le temps de chauffe de l'échantillon de Zircaloy-4 pré-oxydé.

Protocoles expérimentaux

Mesures du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone BT : Afin de mesurer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone formée à basse température, quatre échantillons ont été oxydés respectivement à 1100, 1150, 1200 et 1250 °C. L'objectif étant de faire diffuser le traceur ¹⁸O dans la couche d'oxyde basse-température. Les échantillons sont introduits dans la zone froide de l'installation, le vide est fait dans l'enceinte. Une fois le vide atteint, l'enceinte est remplie avec le mélange ¹⁶O₂/¹⁸O₂ et un faible flux de ce mélange est établi (bulleur en sortie), puis l'échantillon est introduit dans le four pour le temps de l'oxydation (par exemple 200s pour l'échantillon T30-1 (cf. tableau 4.14). Quand le traitement est terminé, l'échantillon est ressorti de la zone chaude et placé dans la zone froide.

Mesures du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$: Pour la mesure du coefficient de diffusion dans la phase $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$ formée par dissolution de la couche d'oxyde BT, quatre échantillons ont d'abord été recuits sous vide afin de former une quantité significative de phase $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$, puis ils ont été oxydés sous mélange ${}^{16}\mathbf{O}_2/{}^{18}\mathbf{O}_2$. L'échantillon est recuit sous vide (pendant 2180s par exemple pour l'échantillon T30-5) dans le four. A la fin du recuit, l'échantillon est sorti du four et replacé dans la zone froide. Le remplissage de l'enceinte avec le mélange ${}^{16}\mathbf{O}_2/{}^{18}\mathbf{O}_2$ est fait quand la température de l'échantillon est réintroduit dans le four pour la durée de l'oxydation choisie (par exemple 1800s pour l'échantillon T30-5). Quand le traitement est terminé, l'échantillon est ressorti de la zone chaude vers la zone froide.

Préparations post-traitements : Après les traitements à haute température, on dépose sur les échantillons une fine couche d'or par pulvérisation pour les rendre conducteurs. On dépose ensuite une couche de nickel en utilisant un bain de Watt, cette couche permet de protéger la zircone lors des opérations d'enrobage et de polissage. Les échantillons sont ensuite enrobés dans des bagues en duralium ^{IX} dans lesquelles on coule de l'alliage de Wood ^X. Cette méthode d'enrobage a été choisie pour les analyses SIMS car le carbone contenu dans les résines d'enrobage perturbe les analyses. Les échantillons sont ensuite polis mécaniquement sur papier SiC (800 - 4000) puis sur pâtes diamantées 3 et 1 µm, la couche de nickel évite les arrachements de zircone lors des étapes de polissage mécaniques.

VIII. Cette précaution est prise pour éviter qu'une oxydation incontrôlée de l'échantillon ne se fasse pendant le remplissage de l'enceinte avec le mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$.

IX. Le duralium est un alliage à base d'aluminium (> 90%), de cuivre (3-5%), de magnésium (0,4-2,4%) et d'étain (0,3-1%).

X. L'alliage de Wood est composé de bismuth (50%), de plomb (27%), d'étain (13%) et de cadmium (10%).

4.3.2 Etude des propriétés de diffusion de la zircone basse-température

Pour étudier les propriétés de diffusion à haute température de la zircone formée à basse température, les échantillons T30-1 à T30-4 ont été oxydés sous mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$. Pour déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans cette phase, on cherchera à ajuster le paramètre D_{oxBT} dans le modèle EKINOX-Zr pour obtenir des profils de diffusion calculés des isotopes cohérents avec les profils de diffusion expérimentaux. Les couches d'oxyde des échantillons ont été analysées en Spéctroscopie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS) (La présentation de l'installation du SIMS et des conditions d'analyses sont consultables dans l'annexe B). A partir des concentrations d'équilibre de l'oxygène dans la zircone et des analyses SIMS, il est possible d'obtenir des profils expérimentaux quantitatifs pour les isotopes ${}^{16}O$ et ${}^{18}O$. Les paragraphes suivants présentent les essais d'oxydation, les analyses SIMS et les comparaisons réalisées entre les profils expérimentaux et ceux issus du modèle pour obtenir la valeur du paramètre D_{oxBT} .

Essais expérimentaux

Les échantillons T30-1 à T30-4 ont subi les traitements d'oxydation sous mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$ selon le protocole décrit plus haut (pour la mesure du coefficient de diffusion de la zircone BT). Les micrographies optiques présentent des couches d'oxyde et des phases $\alpha_{Zr}(O)$ relativement homogènes (figure 4.22 (a) et (b)) ^{XI}. Chaque échantillon a été pesé avant et après les expériences. Les gains de masse obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.16. Tous les échantillons ont un gain de masse significatif après oxydation. Les épaisseurs de phases mesurées ^{XII} sur chaque échantillon sont rassemblées dans les tableaux 4.17 et 4.18. Sur les échantillons oxydés en-dessous de 1200 °C, la zircone ne change pas de microstructure, aussi, il est difficile de faire la différence après oxydation entre la couche de pré-oxyde et la couche d'oxyde qui a cru à haute température.



(a) Microscopie optique réalisée sur une coupe transverse polie de l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C



(b) Microscopie optique réalisée sur une coupe transverse polie de l'échantillon T30-2 oxydé 131s à 1250 °C

FIGURE 4.22 – Observations par microscopie optique des coupes transverses polies des échantillons T30-1 (oxydé 200s à 1200 °C) et T30-2 (oxydé 131s à 1250 °C).

XI. On peut voir des traces de pollutions grises sur les couches d'oxyde : lors des étapes de polissage, il est fréquent qu'un peu de l'alliage de Wood vienne s'accrocher sur la couche d'oxyde.

XII. Les épaisseurs de phases présentées sont des moyennes effectuées sur au minimum vingt mesures. Les incertitudes correspondent aux écarts maximum et minimum par rapport à la moyenne. L'erreur de mesure est inférieure au micromètre.

Échantillons	$T(^{\circ}C)$	Durée de l'essai (s)	Gain de masse $(mg.cm^2)$
T30-1	1200	200	$3,\!49$
T30-2	1250	131	4,06
T30-3	1150	280	1,33
T30-4	1100	450	1,35

TABLE 4.16 – Mesures des gains de masse pour les expériences de traceurs sur les échantillons T30-1 à T30-4. La surface des échantillons est estimée à $2,30 \text{ cm}^2$.

TABLE 4.17 – Épaisseurs des phases mesurées sur la partie externe des échantillons oxydés à 1200 °C (T30-1) et 1250 °C (T30-2).

Échantillons	$T(^{\circ}C)$	$Oxyde \ HT \ \mu m$	$Oxyde \ BT \ \mu m$	$\alpha_{Zr}(O) \ \mu m$	$ex-\beta_{Zr}$ µm
T30-1	1200	28 ± 2	16 ± 3	44 ± 4	219 ± 2
T30-2	1250	40 ± 2	15 ± 2	47 ± 3	211 ± 5

TABLE 4.18 – Épaisseurs des phases mesurées sur la partie externe des échantillons oxydés à 1100 °C (T30-3) et 1150 °C (T30-4).

Échantillons	$T(^{\circ}C)$	$Oxyde \ \mu m$	$\alpha_{Zr}(O) \ \mu m$	$ex-\beta_{Zr}$ µm
T30-3	1150	26 ± 3	36 ± 11	219 ± 2
T30-4	1100	27 ± 2	49 ± 6	220 ± 7

Analyse des profils de diffusion des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O dans la zircone BT

L'objectif de ce paragraphe est de présenter la méthode qui a été employée pour mesurer quantitativement les profils de diffusion des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux profils de diffusion mesurés par SIMS, puis, à comment l'utilisation du rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{18}O+^{16}O}$ et des concentrations d'équilibre d'oxygène dans la zircone a permis d'obtenir les profils de diffusion quantitatifs pour chaque isotope.

L'analyse SIMS n'étant pas quantitative en raison des changements de matrice, il n'est pas possible d'exploiter directement les profils issus de ces analyses comme des profils quantitatifs. La précision de la microsonde ne permettant pas de mesurer la variation de stocchiométrie dans la zircone, c'est en connaissant les valeurs des concentrations d'équilibre dans l'oxyde aux interfaces oxyde/métal et oxyde/gaz et en faisant l'approximation d'une variation linéaire de la sous-stocchiométrie, qu'il a été possible d'estimer les profils de chaque isotope de manière quantitative. Pour obtenir les proportions en ¹⁸O dans chaque échantillon, on trace le rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$. Ce rapport à l'avantage d'éliminer un grand nombre des artefacts de l'analyses SIMS. En effet, les signaux des deux isotopes sont soumis aux mêmes artefacts de mesures.

Les analyses SIMS ont permis d'obtenir des cartographies ^{XIII} pour les éléments : 18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et 90 Zr 16 O.

XIII. Toutes les cartographies SIMS présentées dans la suite de ce paragraphe sont orientées de droite à gauche : zircone externe, $\alpha_{Zr}(O)$ et ex- β_{Zr} .

Échantillon T30-1, oxydation pendant 200s à 1200 °C : Les cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-1 sont présentées dans la figure 4.23 (a). A partir de ces cartographies, il est possible d'obtenir des profils de concentration pour chaque élément (figure 4.23 (a)). La cartographie ¹⁸O révèle que l'isotope a bien diffusé dans toute la couche d'oxyde et en moindre mesure dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Cependant, les isocouleurs ne semblent pas montrer de gradient entre l'interface oxyde/nickel et l'interface $oxyde/\alpha_{Zr}(O)$, la même observation peut être faite sur le profil ¹⁸O de la figure 4.23 (b) où il semble que ¹⁸O soit plus concentré dans le centre de la zircone. Cette répartition particulière est due à un changement de rendement de la sonde SIMS qui peut être observé sur la cartographie de la matrice XIV (figure 4.23 (a), 90 Zr¹⁶O). Concernant l'hydrogène, les isocouleurs montrent clairement les lattes de la phase ex- β_{Zr} avec une ségrégation antagoniste de l'hydrogène et de l'oxygène. On voit d'ailleurs sur la cartographie ¹⁶O, que celui-ci a bien diffusé vers l'intérieur du matériau (vers la gauche sur la cartographie) durant l'oxydation ^{XV}. Comme le montre la figure 4.23 (b), proche de l'origine (intérieur de la gaine), on obtient un rapport d'un atome d'¹⁸O pour trois cent atomes d'¹⁶O, ce qui est proche de l'abondance naturelle (0,204 %) de l'¹⁸O. Si on fait le même calcul sur le point le plus haut du profil de l'¹⁸O, on trouve un rapport d'un atome d'¹⁸O pour dix atomes d'¹⁶O, ce qui correspond à la proportion du mélange ${}^{18}O_2/{}^{16}O_2$. La figure 4.24 (a) présente les rapports des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ pour l'échantillon T30-1. On voit que l'isotope ^{18}O a diffusé jusque dans le métal, ce qui montre bien que le dimensionnement des expériences n'a pas permis de cibler la zircone BT seule comme nous le souhaitions. Les profils quantitatifs des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O sont présentés dans la figure 4.24 (b). On voit que l'isotope ¹⁸O a diffusé dans toute la couche d'oxyde, mais également en partie dans le métal.

XIV. Les isocouleurs montrent en apparence un signal de zirconium plus important dans l'oxyde que dans le métal. De même, dans l'oxyde, le signal du zirconium est plus important à l'interface métal/oxyde qu'à l'interface oxyde/nickel.

XV. Il n'y a pas d'appauvrissement en ¹⁶O dans les couches les plus externes puisque l'oxydation est réalisée sous mélange ${}^{18}O_2/{}^{16}O_2$ et non sous ¹⁸O pur.


(a) Cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C. Le cadre violet représente la zone à partir de laquelle les profils de distribution ont été tracés, il est identique sur toutes les cartographies.



(b) Profils bruts issus des cartographies SIMS de l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C.

FIGURE 4.23 – Analyses par SIMS de l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : 18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et $^{90}\mathrm{Zr}^{16}$ O.



(a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ obtenu par analyse SIMS pour l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C.



(b) Profils quantitatifs des isotopes ^{18}O et ^{16}O obtenus dans la zircone à partir des analyses SIMS et des concentrations d'équilibre de l'oxygène aux interfaces de l'oxyde, en tenant compte des concentrations d'équilibres en lacunes anioniques aux interfaces de la zircone : $[V^O]_{ox/gaz}=1,0.10^{-8}$ at et $[V^O]_{ox/gaz}=6,92.10^{-2}$ at. Échantillon T30-1 : oxydation 200s à 1200°C.

FIGURE 4.24 – Profils de concentration des traceurs ¹⁸O et ¹⁶O au sein de la couche de zircone pour l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C : (a) Rapport des intensités $\frac{{}^{18}O}{{}^{16}O+{}^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs estimés à partir des analyses SIMS.

Échantillon T30-2, oxydation pendant 131s à 1250 °C : Les cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-2 sont présentées dans la figure 4.25 (a). A partir des cartographies obtenues, il est possible de tracer des profils de concentration pour chaque élément (figure 4.25 (b)). La cartographie ¹⁸O montre que l'isotope a bien diffusé dans toute la couche d'oxyde et dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Les isocouleurs ne semblent pas montrer de gradient entre l'interface oxyde/nickel et l'interface oxyde/ $\alpha_{Zr}(O)$, la même observation peut être faîte sur le profil brut d'¹⁸O de la figure 4.25 (a). La cartographie de la matrice (figure 4.25 (a) $^{90}Zr^{16}O$) semble montrer qu'il y a plus de zirconium dans l'oxyde que dans le métal. Les cartographies ¹H, ^{18}O , ^{16}O et $^{90}Zr^{16}O$ révèlent la présence de fissures dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Elles sont chargées en hydrogène, très certainement suite aux opérations de polissage. Ces fissures perturbent la détection des isotopes de l'oxygène. On voit sur la cartographie ¹⁶O que cet isotope a bien diffusé vers l'intérieur du matériau durant l'oxydation. La figure 4.26 (a) présente le rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ pour l'échantillon T30-2. On voit que l'isotope ¹⁸O a diffusé jusque dans le métal, ce qui montre bien que le dimensionnement des expériences n'a pas permis de cibler la zircone BT seule comme nous le souhaitions. Les profils quantitatifs des isotopes ^{16}O et ¹⁸O sont présentés dans la figure 4.26 (b).



(a) Cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-2 oxydé 131s à 1250 °C. Le cadre violet représente la zone à partir de laquelle les profils de distribution ont été tracés, il est identique sur toutes les cartographies.



(b) Profils bruts issus des cartographies SIMS de l'échantillon T30-2 oxydé 131s à 1250 °C.

FIGURE 4.25 – Analyses par SIMS de l'échantillon T30-2 oxydé 131s à 1250 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : 18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et 90 Zr 16 O.



(a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ obtenu par analyse SIMS sur l'échantillon T30-2 oxydé 131s à 1250 °C.



(b) Profils quantitatifs des isotopes ^{18}O et ^{16}O obtenus dans la zircone à partir des analyses SIMS et des concentrations d'équilibre de l'oxygène aux interfaces de l'oxyde, en tenant compte des concentrations d'équilibres en lacunes anioniques aux interfaces de la zircone : $[V^O]_{ox/gaz}=1,0.10^{-8}$ at et $[V^O]_{ox/gaz}=7,13.10^{-2}$ at. Échantillon T30-2 : oxydation 131s à 1250 °C.

FIGURE 4.26 – Profils de concentration des traceurs ¹⁸O et ¹⁶O au sein de la couche de zircone pour l'échantillon T30-2 oxydé 131s à 1250 °C : (a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs estimés à partir des analyses SIMS.

Échantillon T30-3, oxydation pendant 280s à 1150 °C : Les cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-3 sont présentées figure 4.27 (a). A partir de ces cartographies, il possible d'obtenir des profils de concentration pour chaque élément (figure 4.27 (b)). La cartographie du nickel montre qu'une quantité importante d'impuretés de nickel se retrouve dans la couche de zircone et perturbe la détection de l'¹⁸O (la couche de zircone ne semble pas homogène). Ceci pourrait être dû à une porosité importante de la couche ^{XVI}. Ces pores se seraient remplis de nickel et d'¹⁶O pendant les opérations de polissage. C'est pour cela que les porosités sont plus visibles sur la cartographie ¹⁸O que sur la cartographie ¹⁶O. Les profils bruts de l'¹⁶O et de l'¹⁶O (figure 4.27 (b)) montrent un enrichissement de la zircone en oxygène à l'interface métal/oxyde qui est aussi visible sur les cartographies. Elles montrent aussi une diffusion de l'isotope ¹⁸O dans le métal. La cartographie de l'hydrogène fait apparaitre deux fissures très chargées en hydrogène dans la phase $\alpha_{Zr}(O)^{XVII}$. Ces fissures perturbent la détection des isotopes de l'oxygène. Toutefois, on peut voir qu'en dehors des zones fissurées (au centre des cartographies), les isotopes ¹⁸O et ¹⁶O ont diffusé jusque dans le métal. Cependant, les analyses sont trop perturbées pour obtenir des profils de concentration fiables pour cet échantillon.



(a) Cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-3 oxydé 280s à 1150 °C. Le cadre violet représente la zone à partir de laquelle les profils de distribution ont été tracés, il est identique sur toutes les cartographies.



(b) Profils bruts issus des cartographies SIMS de l'échantillon T30-3 oxydé 280s à 1150 °C

FIGURE 4.27 – Analyses par SIMS de l'échantillon T30-3 oxydé 280s à 1150 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : 18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et 90 Zr 16 O.

XVI. Comme il est possible de choisir la largeur de la bande à partir de laquelle les profils sont tracés depuis la cartographie, les porosités ne sont pas prises en compte dans les profils bruts et normalisés.

XVII. L'enrichissement en hydrogène est très certainement dû aux opérations de polissage.

Échantillon T30-4, oxydation pendant 450s à 1100 °C : Les cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-4 sont présentées dans la figure 4.28 (a). A partir de ces cartographies, il est possible d'obtenir des profils de concentration pour chaque élément (figure 4.28 (b)). La cartographie ¹⁸O montre que l'isotope n'a diffusé que sur une faible épaisseur de la couche d'oxyde. Si on compare la cartographie ¹⁶O avec celle de l'hydrogène, on voit bien qu'il y a une ségrégation antagoniste de ces deux éléments dans les lattes de la phase ex- β_{Zr} . L'oxygène est concentré dans les lattes où l'hydrogène ne l'est pas ^{XVIII}. Les différences d'enrichissement en hydrogène des lattes se retrouvent sur le profil brut de l'hydrogène (figure 4.28 (b)). Le profil brut ¹⁸O ne montre pas de gradient dans toute l'épaisseur de la zircone mais seulement un pic en surface correspondant à la faible distance de diffusion de l'isotope dans l'oxyde. La figure 4.29 (a) présente le rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ pour l'échantillon T30-4. Les profils quantitatifs des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O sont présentés dans la figure 4.29 (b). Le profil de l'échantillon T30-4 montre bien la diffusion progressive de ¹⁶O vers l'intérieur du matériau et l'enrichissement en ¹⁸O à la surface de la couche. Contrairement aux autres échantillons, l'oxydation de l'échantillon T30-4 n'a pas permis de faire diffuser le traceur ¹⁸O dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde.



(a) Cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-4 oxydé 450s à 1100 °C. Le cadre violet représente la zone à partir de laquelle les profils de distribution ont été tracés, il est identique sur toutes les cartographies.



(b) Profils bruts issus des cartographies SIMS de l'échantillon T30-4 oxydé 450s à 1100 °C

FIGURE 4.28 – Analyses par SIMS de l'échantillon T30-4 oxydé 450s à 1100 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : ${}^{18}O$, ${}^{16}O$, ${}^{1}H$, ${}^{58}Ni$ et ${}^{90}Zr^{16}O$.

XVIII. Cette ségrégation se fait lors de refroidissement de la phase β_{Zr} , les premières lattes de β_{Zr} qui se retransforment en ex- β_{Zr} se chargent en oxygène (élément α -gène), repoussant ainsi l'hydrogène dans les dernières lattes de β_{Zr} (l'hydrogène est β -gène) qui seront les dernières à se retransformer en ex- β_{Zr} .



(a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ obtenu par analyse SIMS pour l'échantillon T30-4 oxydé 450s à 1100 °C



(b) Profils quantitatifs des isotopes $^{18}{\rm O}$ et $^{16}{\rm O}$ obtenus dans la zircone à partir des analyses SIMS et des concentrations d'équilibre de l'oxygène aux interfaces de l'oxyde, en tenant compte des concentrations d'équilibres en lacunes anioniques aux interfaces de la zircone : $[V^O]_{ox/gaz}=1,0.10^{-8}$ at et $[V^O]_{ox/gaz}=6.58.10^{-2}$ at. Échantillon T30-4 : oxydation 450s à 1100°C.

FIGURE 4.29 – Profils de concentration des traceurs ¹⁸O et ¹⁶O au sein de la couche de zircone pour l'échantillon T30-4 oxydé 450s à 1100 °C : (a) Rapport des intensités $\frac{{}^{18}O}{{}^{16}O+{}^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs estimés à partir des analyses SIMS.

Discussion : Les profils de diffusion obtenus sur les échantillons T30-1 et T30-2 montrent bien que le dimensionnement des expériences avec les paramètres existants a surestimé les durées d'oxydation limitant la diffusion du traceur ¹⁸O à l'oxyde seul. Hormis dans le cas de l'échantillon T30-4 (oxydé 450s à 1100 °C), le traceur ¹⁸O a diffusé dans toute la couche d'oxyde et dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$. On constate une forme de profil assez perturbée pour l'échantillon T30-3 que l'on peut sans doute attribuer à la fragilité de la couche d'oxyde et à la formation de porosités qui se chargent en impuretés ^{XIX} pendant les opérations de polissage. De la même manière, les fissures présentes dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ peuvent aussi se charger en hydrogène pendant les opérations de polissage. Ces impuretés perturbent la détection des autres éléments dans les analyses SIMS.

Identification des paramètres D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$

Suite à l'étude expérimentale réalisée sur les échantillons pré-oxydés, les profils de diffusion quantitatifs des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O ont pu être obtenus. Afin de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxyde BT, des simulations de ces essais ont été réalisées à l'aide du modèle EKINOX-Zr. Pour réaliser ces simulations, l'hypothèse des deux couches d'oxyde denses et des deux phases $\alpha_{Zr}(O)$ a été utilisée. Les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants. L'idée est ici de chercher le jeu de paramètres d'entrée pour les calculs EKINOX-Zr qui permettra de reproduire les résultats de l'étude expérimentale.

Données d'entrée des calculs : Les concentrations d'équilibres utilisées dans ces simulations ont été calculées à l'aide de ThermoCalc et à partir des données thermodynamiques de la Zircobase et sont données dans le tableau 4.21. La valeur de $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ évolue linéairement au cours du calcul de la valeur calculée grâce aux données contenues dans la Zircobase jusqu'à la valeur mesurée à la microsonde. Plusieurs séries de simulations ont été réalisées avant d'obtenir les jeux de coefficients de diffusion de l'oxygène capables de reproduire les cinétiques de croissances des phases (ZrO₂ et $\alpha_{Zr}(O)$). Les coefficients de diffusion de l'oxygène D_{oxHT} , $D_{\alpha_{Zr}(O)}$ et $D_{\beta_{Zr}}$ sont repris dans les travaux de Ma et al. [8] et sont rappelés dans le tableau 4.20. Pour chaque température testée, les meilleurs jeux de paramètres sont présentés dans le tableau 4.19.

XIX. Un polissage à l'éthanol aurait peut être pu éviter ces chargements en hydrogène non désirés.

TABLE 4.19 – Coefficients de diffusion de l'oxygène utilisés pour simuler les expériences de traceurs. Les coefficients sont exprimés en $(cm^2.s^{-1})$.

Températures	Échantillons	D_{oxBT}	$D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$
1100 °C	T30-4	$8,02.10^{-8}$	$6, 30.10^{-9}$
1200 °C	T30-1	$5,29.10^{-7}$	$3,87.10^{-8}$
$1250 \ ^\circ \mathrm{C}$	T30-2	$1,06.10^{-6}$	$5,02.10^{-8}$

TABLE 4.20 – Coefficients de diffusion de l'oxygène repris dans les travaux de Ma et al. [8]. Les coefficients sont exprimés en $(cm^2.s^{-1})$, R est la constante des gaz parfaits qui vaut 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T la température en (K).

D_{oxHT}	$D_{\alpha_{Zr}(O)}$	$D_{eta_{Zr}}$
$0,116 \times e^{\frac{-143640}{RT}}$	$1,543 \times e^{\frac{-201550}{RT}}$	$0,0068 imes e^{rac{-120620}{RT}}$

TABLE 4.21 – Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées avec les données de la Zircobase et utilisées pour simuler les expériences de traceurs. Les concentrations sont en (%at).

Température	Échantillons	$[V^O]_{ox/gas}$	$[V^O]_{ox/\alpha_{Zr}(O)}$	$C_{\alpha_{Zr}(O)/ox}$	$C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$	$C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$
1200 °C	T30-1	$1,00.10^{-6}$	6,92	30,0	11, 5	$2,76 \rightarrow 6,15$
1250 °C	T30-2	$1,00.10^{-6}$	7, 13	30,3	12, 5	$3,26 \rightarrow 5,45$
1100 °C	T30-4	$1,00.10^{-6}$	6,58	29, 5	9,37	$1,83 \rightarrow 2,62$

Résultats des simulations réalisées sur les cas d'oxydation des échantillons T30-1, T30-2 et T30-4 : Les résultats présentent les cinétiques d'oxydation, les évolutions des épaisseurs des phases ainsi que les profils de diffusion des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O pour chaque échantillon.

Échantillon T30-1 oxydé pendant 200s à 1200 °C : La figure 4.30 (a) présente une comparaison entre la cinétique d'oxydation calculée et les données expérimentales. Le changement de courbure de la cinétique entre la dissolution et la recroissance indique l'épaisseur d'oxyde BT résiduelle lorsque la cinétique change de régime. Pour l'échantillon T30-1, l'épaisseur d'oxyde BT résiduelle vaut 29 µm, ce qui est très proche avec la valeur mesurée expérimentalement qui vaut 28 ± 2 µm. La figure 4.30 (b) présente la cinétique de croissance de la phase α_{Zr} . Le gain de masse expérimental sur cet échantillon vaut 3,42 mg.cm⁻². Par le calcul, on obtient le même gain de masse de 3,42 mg.cm⁻². La cinétique d'oxydation globale est donc très bien reproduite par le modèle.

La figure 4.30 (c) présente les évolutions des épaisseurs de phases en fonction du temps. On voit clairement que la durée d'existence de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de l'oxyde BT est relativement courte. Son influence sur la diffusion de l'oxygène dans le métal est donc assez limitée. Le tableau 4.22 montre que les épaisseurs de phases calculées sont cohérentes avec celles mesurées expérimentalement.

La figure 4.31 (a) présente une comparaison entre les rapports des intensités $\frac{^{18}O}{^{18}O+^{16}O}$ expérimentaux et numériques. On peut observer sur la figure 4.31 (a) une fluctuation du rapport expérimental dans l'oxyde qui peut être due à des pollutions de nickel ^{XX} lors des opérations de polissage. Comme le nickel contient une quantité significative d'¹⁶O, la mesure peut être faussée localement. On voit que les rapports expérimental et calculé ne sont pas en bon accord. Le rapport calculé avec EKINOX-Zr semble montrer une diffusion importante de l'¹⁸O dans le métal avant que la concentration de celui-ci n'ait atteint la valeur du taux du mélange oxydant dans l'oxyde, c'est ce que montrent les profils de diffusion des isotopes présentés dans la figure 4.32. La figure 4.31 (b) présente une comparaison entre les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Les profils de diffusion expérimentaux semblent montrer une diffusion plus lente de l'¹⁸O.

TABLE 4.22 – Comparaison des épaisseurs de phases obtenues par le calcul et mesurées expérimentalement sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-1 oxydé pendant 200s à 1200 °C.

	Oxyde BT	Oxyde HT	$\alpha_{Zr}(O)$	$\exp{-\beta_{Zr}}$
Exp.	28 ± 2	16 ± 3	44 ± 4	219 ± 2
Calc.	29,0	14,1	42,2	221

XX. Après oxydation, on dépose une couche de nickel sur l'échantillon pour protéger la zircone.



(a) Comparaison de la cinétique d'oxydation calculée par(b) Cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ EKINOX-Zr avec les données expérimentales. calculées par EKINOX-Zr.



(c) Évolutions des positions des interfaces en fonction du temps.

FIGURE 4.30 – Simulations représentant l'essai d'oxydation à 1200 °C de l'échantillon T30-1 oxydé 200s.



(a) Comparaison des rapports de intensités $\frac{{}^{18}O}{{}^{18}O+{}^{16}O}$ expérimental et numérique. Les abscisses des interfaces oxyde/gaz des profils sont fixées à la même valeur.



(b) Comparaison des profils de diffusion expérimentaux et numériques pour les isotopes ¹⁸O et ¹⁶O.
FIGURE 4.31 – Profils de diffusion isotopique pour l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C.



FIGURE 4.32 – Profils de diffusion des isotopes calculés par EKINOX-Zr à différents temps pour l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C.

Échantillon T30-2 oxydé pendant 131s à 1250 °C : La figure 4.33 (a) présente une comparaison entre la cinétique d'oxydation calculée numériquement et les données expérimentales. Comme pour l'échantillon T30-1, le changement de courbure de la cinétique indique l'épaisseur d'oxyde BT résiduelle lorsque la cinétique change de régime. L'épaisseur d'oxyde BT résiduelle calculée vaut 29 µm, ce qui est supérieur à la valeur mesurée expérimentalement qui vaut 20 ± 2 µm. Il y a donc un désaccord important entre ces deux épaisseurs. De plus, l'épaisseur d'oxyde HT calculée diffère grandement de la valeur mesurée expérimentalement, même si de manière générale l'épaisseur d'oxyde totale est raisonnablement proche de celle mesurée expérimentalement. La figure 4.33 (b) présente la cinétique de croissance de la phase α_{Zr} (O). L'épaisseur de phase α_{Zr} mesurée expérimentalement en fin d'essai (47 µm) est légèrement plus importante que l'épaisseur calculée (40 µm). Le gain de masse expérimental sur cet échantillon vaut 4,06 mg.cm⁻², par le calcul on obtient un gain de masse de 4,09 mg.cm⁻², ce qui est en parfait accord.

La figure 4.33 (c) présente les évolutions des positions des interfaces en fonction du temps. On voit clairement que la durée d'existence de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution est plus courte que sur l'échantillon T30-1 (oxydation 200s à 1200 °C). La diffusion de l'oxygène étant plus rapide à 1250 qu'à 1200 °C, la cinétique de dissolution est plus rapide et l'épaisseur de phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution plus faible. En effet, elle est plus rapidement consommée par la croissance de l'oxyde HT. Le tableau 4.23 montre que les épaisseurs de phases obtenues numériquement ne sont pas en bon accord avec celles mesurées expérimentalement.

La figure 4.34 (a) présente une comparaison entre les rapports des intensités $\frac{^{18}O}{^{18}O+^{16}O}$ expérimental et numérique. On remarque que les rapports expérimental et calculé ne sont pas en bon accord. Le rapport calculé avec EKINOX-Zr semble montrer une diffusion importante de l'¹⁸O dans le métal avant que la concentration de celui-ci n'est atteint la valeur du taux du mélange oxydant dans l'oxyde. La figure 4.31 (b) présente une comparaison entre les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Les profils de diffusion expérimentaux montrent une diffusion plus lente de l'¹⁸O. Notons que l'épaisseur d'oxyde mesurée au SIMS est légèrement plus importante que celle calculée expérimentalement (figure 4.31 (b)). Il est possible que localement, à l'endroit où a été faite l'analyse SIMS, l'épaisseur de zircone soit légèrement supérieure à la moyenne de l'échantillon.

TABLE 4.23 – Comparaison des épaisseurs de phases obtenues numériquement et mesurées expérimentalement sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-2 oxydé pendant 131s à 1250 °C.

	Oxyde BT	Oxyde HT	$\alpha_{Zr}(O)$	$\exp{-\beta_{Zr}}$
Exp.	20 ± 2	32 ± 2	47 ± 3	211 ± 5
Calc.	28,7	18,8	40	220



(a) Comparaison de la cinétique d'oxydation calculée par(b) Cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ EKINOX-Zr avec les données expérimentales. calculées par EKINOX-Zr.



(c) Évolutions des positions des interfaces en fonction du temps.

FIGURE 4.33 – Simulations représentant l'essai d'oxydation à 1250 °C de l'échantillon T30-2 oxydé 131s.



(a) Comparaison des rapports des intensités $\frac{{}^{18}O}{{}^{18}O+{}^{16}O}$ expérimental et numérique. Les abscisses des interfaces oxyde/gaz des profils sont fixées à la même valeur.



(b) Comparaison des profils de diffusion expérimentaux et numériques pour les isotopes ¹⁸O et ¹⁶O.
FIGURE 4.34 – Profils de diffusion isotopiques pour l'échantillon T30-2 : oxydation 131s à 1250 °C.

Échantillon T30-4, oxydation pendant 450s à 1100 °C : La figure 4.35 (a) présente une comparaison entre la cinétique d'oxydation calculée numériquement et les données expérimentales. On voit qu'il y a un bon accord entre la cinétique numérique et les données expérimentales disponibles. La figure 4.35 (b) présente la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Les gains de masses numérique (1,31 mg.cm⁻²) et expérimental (1,35 mg.cm⁻²) sont proches.

Les évolutions des épaisseurs de phases sont présentées dans les figures 4.35 (c) et (d). Comparativement aux échantillons T30-1 (oxydation 200s à 1200 °C) et T30-2 (oxydation 131s à 1250 °C), la durée d'existence de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution est beaucoup plus importante (366s d'existence sur une oxydation de 450s), cela s'explique par une diffusion plus lente de l'oxygène à 1100 °C et donc une croissance plus lente de l'oxyde HT. L'influence de cette phase sur la diffusion de l'oxygène est ici plus importante que dans le cas des deux échantillons précédents. Le tableau 4.24 montre que les épaisseurs de phases obtenues numériquement sont cohérentes avec celles mesurées expérimentalement.

La figure 4.36 (a) présente une comparaison entre les rapports des intensités $\frac{^{18}O}{^{18}O+^{16}O}$ expérimental et numérique. Pour cet essai, le profil du traceur ¹⁸O est localisé dans la zircone. Comme l'échantillon T30-1, on peut observer une fluctuation importante du taux d'¹⁸O dans l'épaisseur de zircone où le traceur a diffusé. Ici encore, les rapports expérimental et calculé sont assez différents. Le rapport calculé avec EKINOX-Zr semble montrer une diffusion importante de l'¹⁸O dans le métal avant que la concentration de celui-ci n'ait atteint la valeur du taux du mélange oxydant dans l'oxyde. La figure 4.36 (b) présente une comparaison entre les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Les profils de diffusion expérimentaux montrent une diffusion plus lente de l'¹⁸O que dans le cas du profil calculé.

TABLE 4.24 – Comparaison des épaisseurs de phases obtenues numériquement et mesurées expérimentalement sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-4 oxydé pendant 450s à 1100 °C.

	Oxyde	$\alpha_{Zr}(O)$	$\exp{-\beta_{Zr}}$
Exp.	27 ± 2	49 ± 6	224 ± 4
Calc.	$_{30,4}$	50,5	221,0



(a) Comparaison de la cinétique d'oxydation calculée par EKINOX-Zr avec les données expérimentales.



(b) Cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ calculées par EKINOX-Zr.



(c) Évolutions des positions des interfaces en fonction du temps.

(d) Évolutions des positions des interfaces en fonction du temps (zoom).

 $\label{eq:Figure 4.35-Simulations représentant l'essai d'oxydation à 1150 °C de l'échantillon T30-4 oxydé 450 s.$



(a) Comparaison des rapports des intensités $\frac{{}^{18}O}{{}^{18}O+{}^{16}O}$ expérimentaux et numériques. Les abscisses des interfaces oxyde/gaz des profils sont fixées à la même valeur.



(b) Comparaison des profil de diffusion expérimentaux et numériques pour les isotopes ¹⁸O et ¹⁶O.

FIGURE 4.36 – Profils de diffusion isotopiques obtenus pour l'échantillon T30-4 : oxydation 450s à 1100 °C.

Identification des coefficients de diffusion : L'objectif de cette première série d'essais était d'estimer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone BT : D_{oxBT} . Or les figures 4.30 (b), 4.33 (b) et 4.35 (b) montrent qu'il est nécessaire de prendre en compte le paramètre $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$ car la phase $\alpha_{Zr}(O)$ se forme au moment de la dissolution de la couche d'oxyde BT. En se basant sur les résultats obtenus suite aux simulations des oxydations des échantillons T30-1, T30-2 et T30-4, il est possible d'obtenir un couple de coefficients pré-exponentiels et d'énergies d'activation pour chaque coefficient de diffusion recherché. La figure 4.37 (a) présente les coefficients de diffusion de l'oxygène utilisés pour l'oxyde basse température porté à haute température. En réalisant une régression exponentielle il est possible d'obtenir un coefficient pré-exponentiel $D_0 = 86000 \ cm^2.s^{-1}$ et une énergie d'activation $E_A = 318000 \ J.mol^{-1}$. La formule du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{oxBT} est donnée par l'équation 4.4. De la même manière, la figure 4.37 (b) présente les coefficients de diffusion de l'oxygène utilisés pour la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de l'oxyde BT. En réalisant une régression exponentielle il est possible d'obtenir un coefficient de l'oxyde BT. En réalisant une régression exponentielle il est possible d'obtenir dissolution de l'oxyde BT. En réalisant une régression exponentielle il est possible d'obtenir un coefficient pré-exponentiel $D_0 = 70 \ cm^2.s^{-1}$ et une énergie d'activation $E_A = 265000 \ J.mol^{-1}$. La formule du coefficient de diffusion de l'oxygène $D_{\alpha_{Zr}(O)diss}$ est donnée par l'équation 4.5.

$$D_{oxBT}(T) = 86000 \times exp\left(\frac{-318000}{R \times T}\right) (cm^2 . s^{-1})$$
(4.4)

$$D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}(T) = 70 \times exp\left(\frac{-265000}{R \times T}\right)(cm^2.s^{-1})$$

$$\tag{4.5}$$

Synthèse de la première étude : Les simulations ont montré qu'il était nécessaire de considérer conjointement la zircone BT et la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution pour pouvoir reproduire, avec le modèle, ces expériences de traceurs et obtenir les valeurs des coefficients de diffusion. Les analyses SIMS ont permis de mesurer les profils de diffusion de chaque isotope. Ces profils ont révélé que le dimensionnement réalisé avec le modèle EKINOX-Zr a sur-évalué les durées de traitement nécessaires à une diffusion de l'¹⁸O dans la zircone BT seule. Les comparaisons des cinétiques de croissance des différentes phases ainsi que des profils de traceurs aux calculs EKINOX-Zr ont montré que certains résultats étaient bien reproduits et d'autres moins. On voit que les gains de masse et les cinétiques d'oxydation sont globalement bien reproduits par le modèle. En se basant sur les comparaisons des épaisseurs de phases, il a été possible de réaliser une étude paramétrique qui a abouti à la détermination de deux coefficients de diffusion de l'oxygène D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss}$. définis entre 1100 et 1250 °C. Cependant, les comparaisons des rapports des intensités et des profils de diffusion des isotopes montrent que les résultats issus du modèle sont assez différents des résultats expérimentaux. De manière générale, la diffusion des deux isotopes est beaucoup plus importante dans les résultats numériques par rapport aux mesures SIMS.



(a) Coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde formé à basse-température puis porté à haute-température.



(b) Coefficients de diffusion de l'oxygène dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de l'oxyde BT.

FIGURE 4.37 – Coefficients de diffusion de l'oxygène entre 1100 et 1250 °C.

4.3.3 Étude des propriétés de diffusion de la phase $\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$ formée par dissolution de la zircone basse-température

Le deuxième objectif des expériences de traceurs était d'étudier les propriétés de diffusion de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la zircone BT. Cependant, la première série d'expériences a déjà permis d'estimer les paramètres D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$ La seconde série d'expériences a donc servi à tester les valeurs obtenues. L'objectif étant de réutiliser les coefficients de diffusion D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$ dans le modèle EKINOX-Zr pour voir s'il est possible d'obtenir des profils de diffusion des isotopes calculés cohérents avec les profils de diffusion expérimentaux. Les échantillons T30-5 à T30-8 ont été recuits sous vide puis oxydés sous mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$. Les phases $\alpha_{Zr}(O)$ de ces échantillons ont été analysées en SIMS et en microsonde électronique, il a été possible d'obtenir des profils expérimentaux quantitatifs pour les isotopes ${}^{16}O$ et ${}^{18}O$. Les paragraphes suivants présentent les essais d'oxydation, les analyses SIMS et en microsonde électronique XXI et les comparaisons réalisées entre les profils expérimentaux et ceux issus du modèle.

Essais expérimentaux

Les échantillons de la seconde série d'expériences ont été recuits sous vide puis oxydés sous mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$. Entre le traitement du recuit et celui de l'oxydation, l'échantillon n'est pas sorti de l'installation. Aussi, pour avoir une estimation de l'état de l'échantillon après recuit, l'échantillon T30-9 a subi uniquement un recuit de 510s sous vide à 1200 °C (ce qui correspond au recuit de l'échantillon T30-7). La figure 4.38 présente la microscopie optique réalisée sur l'échantillon T30-9. On voit que la couche d'oxyde BT résiduelle est relativement homogène, tout comme la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution. Les mesures faites sur toute la longueur de l'échantillon rapportent une phase $\alpha_{Zr}(O)$ d'une épaisseur moyenne de 88 µm et une couche de zircone BT résiduelle d'une épaisseur moyenne de 11 µm. Les observations réalisées sur cet échantillon montrent qu'à 1200 °C, la dissolution sous vide de la couche de zircone et la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ se font de manière homogène. Cet échantillon permet d'avoir une idée de l'état microstructural des échantillons après la phase de recuit.

Les échantillons T30-5 à T30-8 ont subi les traitements de recuit sous vide puis d'oxydation. Chaque échantillon a été pesé avant et après l'expérience. Les gains de masse obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.25. Tous les échantillons ont un gain de masse significatif après oxydation. Les épaisseurs de phases mesurées sur chaque échantillon sont rassemblées dans les tableaux 4.26 et 4.27. On peut voir sur les observations en microscopie optique des coupes transverses polies des échantillons T30-5 oxydé à 1100 °C (figure 4.39 (a)) et T30-6 oxydé à 1150 °C (figure 4.39 (b)) que des deux côtés de l'échantillon, l'interface métal/oxyde est très perturbée. On peut aussi observer de larges pénétrations de phase $\alpha_{Zr}(O)$ au travers de la phase ex- β_{Zr} qui témoignent d'une diffusion importante d'oxygène dans l'échantillon. L'interface métal/oxyde de la face externe de l'échantillon T30-7 oxydé à 1200 °C (figure 4.39 (e)) parait assez homogène et les pénétrations de phase $\alpha_{Zr}(O)$ sont peu nombreuses. La micrographie de l'échantillon T30-8 oxydé à 1250 °C (figure 4.39 (e)) est plus homogène que les précédentes, l'interface métal/oxyde n'est pas ondulée. On peut clairement observer sur l'échantillon T30-8 les lattes de la phase ex- β_{Zr} qui se forment lors du refroidissement de l'échantillon.

XXI. Le détail du fonctionnement de la microsonde électronique est donné dans l'annexe C.



FIGURE 4.38 – Observation en microscopie optique de la coupe transverse polie de l'échantillon T30-9 recuit sous vide 510s à 1200 °C.



(a) Observation en microscopie optique de la coupe transverse polie de l'échantillon T30-5 recuit pendant 2180
s puis oxydé 1800s à 1100 °C

1020
s puis oxydé 1260s à 510s puis oxydé 900s à 660s à 1250 °C 1150 °C 1200 °C 1150 °Ĉ

(b) Observation en micro- (c) Observation en micro- (d) Observation en microscopie scopie optique de la coupe scopie optique de la coupe optique de la coupe transverse transverse polie de l'échan- transverse polie de l'échan- polie de l'échantillon T30-8 retillon T30-6 recuit pendant tillon T30-7 recuit pendant cuit pendant 350s puis oxydé

FIGURE 4.39 – Observation en microscopie optique de la coupe transverse polie des échantillons.

TABLE 4.25 – Mesures des gains de masse avant et après les expériences de traceurs. La surface des échantillons est de 2,30 $\rm cm^2.$

Échantillons	$T(^{\circ}C)$	Durée de recuit sous vide (s)	Durée d'oxydation (s)	Gain de masse $(mg.cm^2)$
T30-5	1100	2180	1800	24,4
T30-6	1150	1020	1260	14,3
T30-7	1200	510	900	13,6
T30-8	1250	350	660	17,6
T30-9	1200	510	_	0,00

TABLE 4.26 – Épaisseurs des phases mesurées sur la moitié externe des échantillons oxydés à 1100 °C (T30-5) et 1150 °C (T30-6).

Échantillon	chantillon Oxyde		$\exp{-\beta_{Zr}}$
T30-5	159 ± 60	91 ± 10	50 ± 5
T30-6	96 ± 45	102 ± 20	107 ± 10
T30-9	11 ± 1	88 ± 8	189 ± 4

TABLE 4.27 – Épaisseurs des phases mesurées sur la moitié externe des échantillons oxydés à 1200 °C (T30-7) et 1250 °C (T30-8).

Échantillon	Oxyde HT	Oxyde BT	$\alpha_{Zr}(O)$	$\exp{-\beta_{Zr}}$
T30-7	15 ± 4	80 ± 7	102 ± 10	127 ± 7
T30-8	16 ± 5	81 ± 10	123 ± 9	86 ± 10

Discussion Les résultats des essais de recuit puis d'oxydation font apparaître une plus grande incertitude dans les résultats obtenus. On voit en effet qu'après les traitements de recuit sous vide puis d'oxydation, les structures des échantillons T30-5, T30-6 et T30-7 sont assez accidentées. Ceci se retrouve dans les barres d'erreurs des mesures d'épaisseurs de phases. Ce phénomène peut s'expliquer par l'ensemble de l'histoire thermique vu par ces échantillons. Quand l'échantillon est introduit dans le four, il subit un premier changement de phase. Pendant le recuit sous vide, la couche d'oxyde formée à basse-température est en grande partie dissoute (20 µm sur les 30 µm initiaux) pour former de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. L'échantillon est ensuite sorti du four et refroidi, il subit alors un second changement de phase. Puis il est réintroduit dans le four une fois que l'enceinte a été remplie avec le mélange ${}^{16}O_2/{}^{18}O_2$ subissant un troisième changement de phase. Enfin, quand l'oxydation est terminée, l'échantillon subit un quatrième et dernier changement de phase au refroidissement. Suite à ces nombreux changements de phases, l'état de la couche d'oxyde BT est très mal connu, ayant été en partie dissoute, il est possible qu'elle soit largement fissurée. Les fissures serviraient alors de chemins de diffusion préférentiels pour l'oxygène provoquant des zones d'oxydation plus importantes à certains endroits lors de la recroissance. Par ailleurs, l'état de contrainte de l'oxyde après dissolution est aussi mal connu et il n'est pas non plus exclu que la croissance de l'oxyde HT soit perturbée par cet état de contrainte particulier. Dans le cas des échantillons T30-5 et T30-6, les larges pénétrations de phase $\alpha_{Zr}(O)$ dans la phase ex- β_{Zr} font qu'il est difficile de mesurer précisément l'épaisseur de cette phase, d'où les barres d'erreurs importantes dans les mesures d'épaisseurs.

Analyses des profils de diffusion de l'¹⁸O et de l'¹⁶O dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution

Pour obtenir les profils quantitatifs des isotopes ¹⁸O et de l'¹⁶O suite aux traitements de recuit puis d'oxydation, les échantillons ont été analysés, dans un premier temps, en SIMS pour obtenir un profil pour chaque isotope, puis les échantillons ont été analysés à la microsonde électronique pour obtenir un profil quantitatif d'oxygène. La combinaison de ces deux informations a permis d'obtenir les profils quantitatifs des isotopes. Les analyses SIMS ont également permis d'obtenir des cartographies ^{XXII} pour les éléments : ¹⁸O, ¹⁶O, ¹H, ⁵⁸Ni et ⁹⁰Zr¹⁶O.

XXII. Toutes les cartographies SIMS présentées dans la suite de ce paragraphe sont orientées de gauche à droite : zircone externe, $\alpha_{Zr}(O)$ et ex- β_{Zr} .

Échantillon T30-5 recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C : Les cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-5 sont présentées dans la figure 4.40 (a). A partir de ces cartographies, il est possible d'obtenir des profils de concentration pour chaque élément (figure 4.40 (b)). La cartographie ¹⁸O montre une diffusion de l'isotope dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Toutes les cartographies montrent l'ondulation de l'interface métal/oxyde que l'on pouvait déjà observer sur la micrographie optique (figure 4.39 (a)). On voit aussi qu'à l'endroit de l'analyse, les croissances des phases $\alpha_{Zr}(O)$ externe et interne ont presque consommé toute la phase β_{Zr} . Cela se voit aussi sur les profils bruts de l'¹⁸O (figure 4.40 (b)) où on peut voir une remontée de profil à droite qui correspond à la phase $\alpha_{Zr}(O)$ interne. La cartographie de l'hydrogène montre de nombreuses fissures enrichies en hydrogène dans les phases $\alpha_{Zr}(O)$. Ces fissures sont dues au caractère très fragile de cette phase fortement enrichie en oxygène. La figure 4.41 (a) présente le rapport des intensités $\frac{1^{18}O}{1^{16}O+1^{18}O}$ obtenu au SIMS sur l'échantillon T30-5. On voit que l'¹⁸O n'a diffusé que sur 30 µm depuis l'interface métal/oxyde. Pour autant, il faut noter que la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution se trouve juste après l'interface métal/oxyde. Cela se retrouve sur les profils quantitatifs (figure 4.41 (b)) des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O dans l'échantillon T30-5.



(a) Cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-5. Le cadre violet représente la zone à partir de laquelle les profils de distribution ont été tracés, il est identique sur toutes les cartographies.



(b) Profils bruts issus des cartographies SIMS de l'échantillon T30-5.

FIGURE 4.40 – Analyses par SIMS de l'échantillon T30-5 recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : 18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et 90 Zr 16 O.



(a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ obtenu par analyse SIMS pour l'échantillon T30-5

T30-5



(b) Profils quantitatifs des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O obtenus dans phase $\alpha_{Zr}(O)$ à partir des analyses SIMS et des analyses microsonde réalisées sur l'échantillon T30-5.

FIGURE 4.41 – Profils de concentration des traceurs ¹⁸O et ¹⁶O au sein de la couche de zircone pour l'échantillon T30-5 recuit sous vide pendant 2180s puis oxydation pendant 1800s à 1100 °C : (a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs estimés à partir des analyses SIMS et microsonde électronique.

Échantillon T30-6 recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pendant 1260s à 1150 °C : Les cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-6 sont présentées dans la figure 4.42 (a). A partir de ces cartographies, il est possible d'obtenir des profils de concentration pour chaque élément (figure 4.42 (b)). La cartographie ¹⁸O montre un gradient de diffusion assez homogène dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$. La cartographie de l'hydrogène montre une grande fissure fortement enrichie dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$, cette fissure est due à la fragilité de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. La figure 4.43 (a) présente le rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ obtenu au SIMS sur l'échantillon T30-6. On voit que l'¹⁸O a diffusé à travers toute la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Cela se retrouve sur les profils quantitatifs (figure 4.43 (b)) des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O dans l'échantillon T30-6.



(a) Cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-6. Le cadre violet représente la zone à partir de laquelle les profils de distribution ont été tracés, il est identique sur toutes les cartographies.



(b) Profils bruts issus des cartographies SIMS de l'échantillon T30-6.

FIGURE 4.42 – Analyses par SIMS de l'échantillon T30-6 recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pendant 1260s à 1150 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : 18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et 90 Zr 16 O.



(a) Rapport des intensités $\frac{{}^{18}O}{{}^{16}O+{}^{18}O}$ obtenu par analyse SIMS sur l'échantillon T30-6.





(b) Profils quantitatifs des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O obtenus dans phase $\alpha_{Zr}(O)$ à partir des analyses SIMS et des analyses microsonde réalisées sur l'échantillon T30-6.

FIGURE 4.43 – Profils de concentration des traceurs ¹⁸O et ¹⁶O au sein de la couche de zircone pour l'échantillon T30-6 recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pendant 1260s à 1150 °C : (a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs estimés à partir des analyses SIMS.

Échantillon T30-7 recuit sous vide pendant 510s puis oxydé pendant 900s à 1200 °C : Les cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-7 sont présentées dans la figure 4.44 (a). La cartographie ¹⁸O montre un gradient de diffusion assez homogène dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Ce profil se retrouve clairement sur le profil brut 4.44 (b). Les cartographies ¹⁶O et ¹H montrent assez nettement les différentes orientations des lattes de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ peut modifier le rendement du SIMS. Ces grains se retrouvent aussi sur les cartographies de l'¹⁶O et de l'hydrogène. La cartographie de l'hydrogène montre aussi une fissure dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ où l'intensité de détection de l'hydrogène masque les autres éléments à cet endroit. La figure 4.45 (a) présente le rapport $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ obtenu au SIMS sur l'échantillon T30-7. On voit que l'¹⁸O a diffusé dans toute la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Cela se retrouve sur les profils quantitatifs (figure 4.45 (b)) des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O at s l'¹⁸O dans l'échantillon T30-7.



(a) Cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-7. Le cadre violet représente la zone à partir de laquelle les profils de distribution ont été tracés, il est identique sur toutes les cartographies.



(b) Profils bruts issus des cartographies SIMS de l'échantillon T30-7.

FIGURE 4.44 – Analyses par SIMS de l'échantillon T30-7 recuit sous vide pendant 510s puis oxydé pendant 900s à 1200 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : 18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et 90 Zr 16 O.



(a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ obtenu par analyse SIMS pour l'échantillon T30-7.





FIGURE 4.45 – Profils de concentration des traceurs ¹⁸O et ¹⁶O au sein de la couche de zircone pour l'échantillon T30-7 recuit sous vide pendant 510s puis oxydé pendant 900s à 1200 °C : (a) Rapport $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs estimés à partir des analyses SIMS et microsonde électronique.

Echantillon T30-8 recuit sous vide pendant 350s puis oxydation pendant 660s à 1250 °C : Les cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-8 sont présentées dans la figure 4.46 (a). Pour cet échantillon, les mesures ont été réalisées sur la face interne de l'échantillon. Des pollutions dues aux étapes de polissage n'ont pas permis de réaliser les analyses SIMS en face externe. La cartographie ¹⁸O montre un gradient dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ qui se retrouve sur le profil brut (figure 4.46 (b)). La cartographie ¹⁶O semble montrer qu'il n'y aurait pas de gradient de diffusion dans cet échantillon. Le profil brut de l'¹⁶O (figure 4.46 (b)) montre qu'il existe bien un gradient mais de très faible ampleur. Pour autant, si on compare les valeurs des profils d'¹⁶O et d'¹⁸O de la figure 4.46 (b) à proximité de l'origine (à l'intérieur de la gaine), on obtient un rapport d'un atome d'¹⁸O pour mille atomes d'¹⁶O, ce qui est légèrement inférieur à l'abondance naturelle de l'¹⁸O (0,204 %). Le même calcul réalisé sur le point le plus haut du profil de l'¹⁸O, on trouve un rapport d'un atome d'¹⁸O pour trente atomes d'¹⁶O, ce qui est bien inférieur au taux du mélange ${}^{18}O_2/{}^{16}O_2$. Cette oxydation est la dernière réalisée et une diminution de la quantité $d^{18}O_2$ disponible dans la bouteille (vide en fin d'expérience) a pu modifier le taux du mélange en cours de traitement. Étant donné que l'oxydation n'a pas été faîte avec un taux d'¹⁸O constant et que les analyses SIMS n'ont pas pu être réalisées sur la partie externe de l'échantillon comme dans les autres cas, cet échantillon n'a pas été pris en compte dans la suite de l'étude.



(a) Cartographies SIMS mesurées sur l'échantillon T30-8. Le cadre violet représente la zone à partir de laquelle les profils de distribution ont été tracés, il est identique sur toutes les cartographies.



(b) Profils bruts issus des cartographies SIMS de l'échantillon T30-8.

FIGURE 4.46 – Analyses par SIMS de l'échantillon T30-8 recuit sous vide pendant 350s puis oxydé pendant 660s à 1250 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : 18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et 90 Zr 16 O.

Discussion Les résultats des analyses SIMS montrent que dans l'ensemble, les traitements de recuit puis d'oxydation ont permis de faire diffuser l'isotope ¹⁸O dans les phases $\alpha_{Zr}(O)^{XXIII}$ des échantillons T30-5 à T30-7. Les profils réalisés à la microsonde aux mêmes endroits que les analyses SIMS ont permis d'obtenir un profil de diffusion de l'oxygène de manière quantitative. Les profils de diffusion quantitatifs de chaque isotope ont été obtenus par combinaison des analyses SIMS (rapport des intensités $\frac{^{16}O}{^{16}O+^{18}O}$) et microsonde.

Les traitements de recuit puis d'oxydation ont permis de faire diffuser l'¹⁸O dans les phases $\alpha_{Zr}(O)$ externes des échantillons T30-5 à T30-8. Il faut cependant noter qu'il n'est pas certain que la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution soit encore présente à la fin des traitements. En effet, cette phase se forme par dissolution de l'oxyde BT, puis elle est consommée (en totalité ou non) par la croissance de l'oxyde HT. Pour pouvoir accéder à ses propriétés de diffusion, il faut cependant qu'il reste une épaisseur significative de cette phase à l'issue des expériences de traceurs. Par contre, il faut que le traitement dure suffisamment longtemps pour que le traceur atteigne la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Aussi, ces deux contraintes antagonistes rendent difficile la réussite de l'expérience de traceur.

XXIII. Dans certains cas, les fissures présentent dans la $\alpha_{Zr}(O)$ peuvent aussi se charger en hydrogène pendant les opérations de polissage. Ces impuretés perturbent la détection des autres éléments dans les analyses SIMS. Un polissage à l'éthanol aurait peut être pu éviter ces chargements en hydrogène non désirés.

Validation des paramètres D_{oxBT} et $D_{\alpha_{ZT}(O)diss.}$

Suite à la première étude expérimentale, il a été possible d'estimer les paramètres D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$ Ils ont donc été réutilisés pour réaliser les simulations de la deuxième série d'expériences.

Données d'entrée des calculs : Les coefficients de diffusion de l'oxygène D_{oxHT} , $D_{\alpha_{Zr}(O)}$ et $D_{\beta_{Zr}}$ sont repris dans les travaux de Ma et al. [8], leur valeur est donnée dans le tableau 4.20. Les coefficients de diffusion de l'oxygène D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss}$ obtenus dans la première étude expérimentale ont été repris pour simuler cette série d'expériences. Les valeurs des coefficients de diffusion sont présentées dans le tableau 4.19. Les concentrations d'équilibres utilisées dans ces simulations ont été calculées à l'aide de ThermoCalc et des données thermodynamiques contenues dans la Zircobase. Elles sont données dans le tableau 4.28. La valeur de $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ évolue linéairement au cours du calcul depuis la valeur calculée par ThermoCalc à la valeur mesurée par microsonde.

TABLE 4.28 – Concentrations d'oxygène aux interfaces utilisées pour simuler les expériences de traceurs. Les concentrations sont en (%at).

Températures	Échantillons	$[V_O]_{ox/gas}$	$[V_O]_{ox/\alpha_{Zr}(O)}$	$C_{\alpha_{Zr}(O)/ox}$	$C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$	$C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$
1100 °C	T30-5	$1,00.10^{-6}$	6,58	29, 5	9,37	$1,83 \rightarrow 4,71$
1150 °C	T30-6	$1,00.10^{-6}$	6,76	29, 8	10, 5	$2,28 \rightarrow 6,73$
1200 °C	T30-7	$1,00.10^{-6}$	6,92	30, 0	11, 5	$2,76 \rightarrow 8,90$

Résultats des simulations réalisées sur les cas d'oxydation des échantillons T30-5, T30-6, T30-7 et T30-9 : Afin de comparer les profils isotopiques obtenus expérimentalement aux profils isotopiques calculés par EKINOX-Zr, les expériences de traceurs de la seconde séries ont été simulées avec le modèle. Les résultats de ces simulations sont donnés dans les paragraphes suivants. Les résultats présentent les cinétiques d'oxydation, les évolutions des épaisseurs des phases ainsi que les profils de diffusion des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O pour chaque échantillon.

Échantillon T30-9 recuit sous vide pendant 510s à 1100 °C : Pour bien comprendre les résultats des simulations des échantillons recuits puis oxydés, il convient d'abord de s'intéresser à la simulation du cas de l'échantillon T30-9 qui n'a subi que le traitement de recuit sous vide. La figure 4.47 (a) présente une comparaison entre la cinétique de dissolution calculée numériquement et les données expérimentales. On voit que la mesure expérimentale donne une épaisseur résiduelle d'oxyde BT de $11 \pm 1 \,\mu$ m, ce qui est très proche de l'épaisseur de 11, 2 μ m obtenue par le calcul. Le gain de masse expérimental est nul tout comme le gain de masse numérique, ce qui est normal puisqu'il n'y a pas d'oxygène qui diffuse depuis l'extérieur (recuit sous vide).

La figure 4.47 (b) présente les évolutions des positions des interfaces en fonction du temps. On peut clairement faire la distinction entre la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de l'oxyde BT et la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée conventionnellement à partir de la phase β_{Zr} . Le tableau 4.29 montre que les épaisseurs de phases obtenues numériquement sont cohérentes avec celles mesurées expérimentalement.

L'objectif des traitements de recuit sous vide était de dissoudre 20 µm des 30 µm de la couche de préoxyde pour former de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ par dissolution. Ce résultat est bien obtenu avec l'expérience et avec le calcul en utilisant les paramètres $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$ issus de la première série d'expériences.

TABLE 4.29 – Comparaison des épaisseurs de phases obtenues numériquement et mesurées expérimentalement sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-9 recuit sous vide pendant 510s à 1200 °C.

	Oxyde	$\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$	$\exp{-\beta_{Zr}}$
Exp.	11 ± 1	88 ± 4	189 ± 4
Num.	11,2	91,7	185



(a) Comparaison de la cinétique d'oxydation calculée par EKINOX-Zr avec les données expérimentales.



(b) Évolutions des positions des interfaces en fonction du temps.

FIGURE 4.47 – Ensemble des résultats obtenus pour l'échantillon T30-9 : recuit sous vide pendant 510s à 1200 °C.

Échantillon T30-5 recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C : La figure 4.48 (a) présente une comparaison entre la cinétique d'oxydation calculée numériquement et les mesures expérimentales. On voit que les paramètres ajustés sur l'expérience menée sur l'échantillon T30-4 (oxydation 450s à 1100 °C) ne permettent pas de reproduire la cinétique d'oxydation de cet échantillon recuit sous vide puis oxydé. D'ailleurs, la comparaison du gain de masse expérimental (24,41 mg.cm⁻²) et calculé (6,80 mg.cm⁻²) n'est pas non plus satisfaisante. La figure 4.48 (b) présente la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. On observe la période de croissance durant la dissolution de l'oxyde BT, puis lorsque commence la croissance de l'oxyde HT, on observe un ralentissement de la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Cela est lié à la consommation de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution.

La figure 4.48 (c) présente les évolutions calculées des épaisseurs de phases en fonction du temps. La simulation montre qu'après le traitement d'oxydation, il ne reste pas de phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution, celle-ci étant rapidement consommée par la croissance de l'oxyde HT. Le tableau 4.30 montre que les épaisseurs de phases obtenues par le calcul sont différentes de celles mesurées expérimentalement. L'épaisseur d'oxyde est clairement sous-estimée par le calcul malgré l'incertitude expérimentale importante sur cette mesure (figure 4.48 (a)). Par ailleurs, l'épaisseur de phase $\alpha_{Zr}(O)$ est grandement sur-estimée par la simulation. La figure 4.48 (b) montre que la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ change au moment où la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de l'oxyde BT disparait. On note une accélération de la cinétique au moment de la disparition qui pourrait être aussi amplifiée par la saturation progressive en oxygène dans la phase β_{Zr} qui favorise la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}(O)$. Le rôle de barrière de diffusion de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution disparait quand cette phase est complètement consommée par la croissance de l'oxyde HT. La quantité d'oxygène qui diffuse dans le métal est alors plus importante accélérant ainsi la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution disparait quand cette phase est complètement consommée par la croissance de l'oxyde HT. La quantité d'oxygène qui diffuse dans le métal est alors plus importante accélérant ainsi la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée à partir de la phase β_{Zr} .

La figure 4.49 (a) présente une comparaison entre les rapports des intensités $\frac{18O}{18O+16O}$ expérimental et numérique. Les rapports des intensités expérimental et calculé ne sont pas en bon accord. Le rapport calculé avec EKINOX-Zr semble montrer une diffusion importante de l'¹⁸O dans le métal avant que la concentration de celui-ci n'ait atteint la valeur du taux du mélange oxydant dans l'oxyde, ceci est bien représenté dans la figure 4.50.

La figure 4.49 (b) présente une comparaison entre les profils de diffusion expérimentaux et calculés des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Pour cet essai, les profils expérimentaux montrent bien la différence de cinétiques de croissance de phase $\alpha_{Zr}(O)$ entre l'expérience et la simulation. Le profil d'¹⁶O expérimental montre une discontinuité entre 150 et 200 µm et entre 200 et 250 µm. Le profil expérimental et le profil numérique de l'¹⁶O sont en bon accord entre 150 et 200 µm. le décalage des profils entre 200 et 250 µm peut être rapproché du surenrichissement mesuré au SIMS sur le profil d'¹⁶O de la figure 4.49 (b). Ce surenrichissement se retrouve aussi à mi-hauteur de la cartographie SIMS de l'¹⁶O de l'échantillon T30-5 sur la figure 4.40 (a). Même si les épaisseurs des phases $\alpha_{Zr}(O)$ calculée et expérimentale ne sont pas cohérentes, les profils de l'isotope ¹⁸O sont en bon accord entre les position 150 et 250 µm.

TABLE 4.30 – Comparaison des épaisseurs de phases obtenues numériquement et mesurées expérimentalement sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-5 recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C.

Échantillon	Types	Oxyde	$\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$	$\exp{-\beta_{Zr}}$
T30-5	Exp.	159 ± 60	91 ± 10	50 ± 5
T30-5	Num.	73	138	99


(a) Comparaison de la cinétique d'oxydation calculée par(b) Cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ EKINOX-Zr avec les données expérimentales. calculées par EKINOX-Zr.



(c) Évolutions des positions des interfaces en fonction du temps.

FIGURE 4.48 – Simulations représentant l'essai de l'échantillon T30-5 : recuit sous vide pendant 2180
s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C.



(a) Comparaison des rapports des intensités $\frac{{}^{18}O}{{}^{18}O+{}^{16}O}$ expérimentaux et numériques. Les abscisses des interfaces oxyde/métal des profils sont fixées à la même valeur.





(b) Comparaison des profils de diffusion expérimentaux et numériques pour les isotopes 18 O et 16 O.

FIGURE 4.49 – Profils de diffusion isotopiques obtenus pour l'échantillon T30-5 : recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C.



(a) Profils de diffusion des isotopes pendant la dissolution sous vide.



(b) Profils de diffusion des isotopes pendant la recroissance.

FIGURE 4.50 – Profils de diffusion isotopiques calculés à différents temps pour l'échantillon T30-5 recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C.

Echantillon T30-6 recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pendant 1260s à 1150 °C : La figure 4.51 (a) présente une comparaison entre la cinétique d'oxydation calculée numériquement et les données expérimentales. Les paramètres ajustés sur l'essai correspondant à l'échantillon T30-3 (oxydation 280s à 1150 °C) permettent d'obtenir une cinétique d'oxydation, correspondant à l'échantillon T30-6, qui se trouve dans les barres d'erreur des mesures expérimentales. Les incertitudes importantes sur l'épaisseur d'oxyde mesurée expérimentalement (96 \pm 45 μ m) ne permettent pas de conclure sur la robustesse de ce résultat. Le gain de masse obtenu par le calcul $(13,63 \text{ mg.cm}^{-2})$ est raisonnablement proche du gain de masse expérimental (14,31 mg.cm⁻²). La figure 4.51 (b) présente la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. On observe la période de croissance durant la dissolution de l'oxyde BT, puis lorsque que commence la croissance de l'oxyde HT, on observe une diminution de l'épaisseur globale de phase $\alpha_{Zr}(O)$. Cela correspond à la consommation de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution. En effet, lorsque la croissance de l'oxyde HT commence, celle ci est plus rapide que la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. Ainsi, le déplacement de l'interface métal/oxyde en faveur de la croissance de l'oxyde HT est plus rapide que le déplacement de l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$, il y a donc une réduction de l'épaisseur totale de phase $\alpha_{Zr}(O)$. Au moment où la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution est complètement consommée par la croissance de la zircone HT, son rôle de barrière de diffusion cesse. La quantité d'oxygène qui diffuse à travers la phase $\alpha_{Zr}(O)$ est alors plus importante et alimente la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$. Le déplacement de cette interface redevient plus rapide que celui de l'interface métal/oxyde et on observe à nouveau un épaississement de la phase $\alpha_{Zr}(O)$.

La figure 4.51 (c) présente les évolutions calculées des épaisseurs de phases en fonction du temps. Ici encore, la simulation montre qu'après le traitement d'oxydation, il ne reste pas de phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution, celle-ci étant rapidement consommée par la croissance de l'oxyde HT. La durée d'existence de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution est plus courte à 1150 °C qu'à 1100 °C, car la croissance de l'oxyde HT est contrôlée par la diffusion de l'oxygène qui est elle même accélérée par la hausse de température. Le tableau 4.30 rapporte les épaisseurs de phases obtenues par le calcul et celles mesurées expérimentalement. L'épaisseur de phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée conventionnellement accélère au moment où la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de l'oxyde BT disparait. Il est aussi possible que dans le même temps, la saturation en oxygène de la phase β_{Zr} ait été atteinte, ce qui favoriserait alors la croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$

La figure 4.52 (a) présente une comparaison entre les rapports des intenistés $\frac{^{18}O}{^{18}O+^{16}O}$ expérimental et numérique. Les rapports expérimental et calculé ne sont pas en bon accord. Le rapport calculé avec EKINOX-Zr semble montrer une diffusion importante de l'¹⁸O dans le métal avant que la concentration de celui-ci n'ait atteint la valeur du taux du mélange oxydant dans l'oxyde.

La figure 4.52 (b) présente une comparaison entre les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Le profil calculé de l'isotope ¹⁸O montre une diffusion plus avancée vers l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ que le profil expérimental. Par ailleurs, les profils expérimentaux montrent un décalage à l'interface métal/oxyde entre les valeurs $C_{\alpha_{Zr}(O)/ox}$ mesurées expérimentalement et celles données par les calculs thermodynamiques. La valeur expérimentale est inférieure à celle donnée par le calcul.

TABLE 4.31 – Comparaison des épaisseurs de phases obtenues numériquement et mesurées expérimentalement sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-6 recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pendant 1260s à 1150 °C.

	Oxyde	$\alpha_{Zr}(\mathbf{O})$	β_{Zr}
Exp.	96 ± 45	102 ± 20	107 ± 10
Num.	73	133	104



(a) Comparaison de la cinétique d'oxydation calculée par(b) Cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ EKINOX-Zr avec les données expérimentales. calculées par EKINOX-Zr.



(c) Évolutions des positions des interfaces en fonction du temps.

FIGURE 4.51 – Simulations représentant l'essai de l'échantillon T30-6 : recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pendant 1260s à 1150 °C.



(a) Comparaison des rapports des intensités $\frac{{}^{18}O}{{}^{18}O+{}^{16}O}$ expérimental et numérique. Les abscisses des interfaces oxyde/métal des profils sont fixées à la même valeur.



(b) Comparaison des profils de diffusion expérimentaux et numériques pour les isotopes 18 O et 16 O.

FIGURE 4.52 – Profils de diffusion obtenus pour l'échantillon T30-6 : recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pendant 1260s à 1150 °C.

Échantillon T30-7, recuit sous vide pendant 510s puis oxydation pendant 900s à 1200 °C : La figure 4.53 (a) présente une comparaison entre la cinétique d'oxydation calculée numériquement et les données expérimentales. Les paramètres ajustés sur l'essai correspondant à l'échantillon T30-1 (oxydation 200s à 1200 °C) permettent également d'obtenir une bonne simulation de la cinétique d'oxydation expérimentale de l'échantillon T30-7. Pour cet échantillon, les gains de masse expérimental (13,62 mg.cm²) et calculé numériquement (13,63 mg.cm²) sont en très bon accord. La figure 4.53 (b) présente la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$. On observe la période de croissance durant la dissolution de l'oxyde BT, puis lorsque commence la croissance de l'oxyde HT, on observe une diminution de l'épaisseur globale de phase $\alpha_{Zr}(O)$. Cela correspond à la consommation de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution. Comme dans l'échantillon T30-6, il y a une compétition entre l'avancée de l'interface métal/oxyde et celle de l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ lorsque la croissance de l'oxyde HT commence. Tant que la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution n'est pas totalement consommée par la croissance de l'oxyde HT, l'interface métal/oxyde se déplace plus rapidement que l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$.

La figure 4.53 (c) présente les évolutions calculées des positions des interfaces en fonction du temps. Ici encore, la simulation montre qu'après le traitement d'oxydation, il ne reste pas de phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution, celle-ci étant rapidement consommée par la croissance de l'oxyde HT. La durée d'existence de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution est plus courte à 1200 °C qu'à 1100 °C et 1150 °C. Le tableau 4.32 rapporte les épaisseurs de phases obtenues par le calcul et celles mesurées expérimentalement. Les épaisseurs d'oxyde BT et HT sont bien reproduites par le modèle mais l'épaisseur de phase $\alpha_{Zr}(O)$ est sur-estimée par la simulation. Ici encore, la cinétique de croissance de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée conventionnellement accélère au moment où la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de l'oxyde BT disparait.

La figure 4.52 (a) présente une comparaison entre les rapports des intensités $\frac{^{18}O}{^{18}O+^{16}O}$ expérimental et numérique. Les rapports expérimental et calculé ne sont pas en bon accord. Le rapport calculé avec EKINOX-Zr semble montrer une diffusion importante de l'¹⁸O dans le métal avant que la concentration de celui-ci n'ait atteint la valeur du taux du mélange oxydant dans l'oxyde.

La figure 4.54 (b) présente une comparaison entre les profils de diffusion expérimentaux et numériques des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O. Sur l'échantillon T30-7, le profil d'¹⁶O présente une "cassure" dans le profil expérimental à la position 160 µm. Entre 160 et 225 µm le profil expérimental d'¹⁶O est plus plan que le profil numérique. Ici encore, cela peut être rapproché du surenrichissement visible dans la $\alpha_{Zr}(O)$ sur la cartographie de l'¹⁶O de l'échantillon T30-7 (figure B.3 (c)).

TABLE 4.32 – Comparaison des ép	paisseurs de phases ob	tenues numériquement e	t mesurées expérimentale-
ment sur la moitié extérieure de l'	échantillon T30-7 recu	it sous vide pendant 510	s puis oxydé pendant 900s
à 1200 °C.			

	Oxyde BT	Oxyde HT	$\alpha_{Zr}(O)$	$\exp{-\beta_{Zr}}$
Exp.	15 ± 4	80 ± 7	97 ± 4	127 ± 7
Num.	10,33	90,9	$158,\!09$	$61,\!16$



(a) Comparaison de la cinétique d'oxydation calculée par(b) Cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ EKINOX-Zr avec les données expérimentales pour l'échantilloncalculées par EKINOX-Zr pour l'échantillon T30-7. T30-7.



(c) Évolutions des positions des interfaces en fonction du temps.

FIGURE 4.53 – Simulations représentant l'essai de l'échantillon T30-7 : recuit sous vide pendant 510s puis oxydé pendant 900s à 1200 °C.



(a) Comparaison des rapports des intensités $\frac{{}^{18}O}{{}^{18}O+{}^{16}O}$ expérimental et numérique. Les abscisses des interfaces oxyde/métal des profils sont fixées à la même valeur pour l'échantillon T30-7.

T30-7



(b) Comparaison des profils de diffusion expérimentaux et numériques pour les isotopes ¹⁸O et ¹⁶O pour l'échantillon T30-7.

FIGURE 4.54 - Profils de diffusion isotopiques obtenus pour l'échantillon T30-7 : recuit sous vide pendant 510s puis oxydé pendant 900s à 1200 °C.

Synthèse de la seconde étude : Les observations réalisées en microscopie optique sur les coupes transverses polies des échantillons ont révélé une microstructure inhomogène le long de certains échantillons de cette seconde étude. Les différents traitements thermiques subis par les échantillons s'accompagnent de multiples transformations de phases qui sont sources de contraintes pouvant expliquer ces différences notables avec les échantillons issus de la première série d'expériences. Il en résulte des incertitudes importantes sur les mesures des épaisseurs de phases fragiles (zircone et phase $\alpha_{Zr}(O)$) pour certains des échantillons. Les simulations réalisées avec les paramètres D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$ ajustés sur la première série d'expériences (T30-1 à T30-4) n'ont pas permis de reproduire les épaisseurs de phases mesurées expérimentalement pour cette seconde série d'essais hormis pour l'échantillon T30-9 qui n'a subi que le recuit sous vide. Ce résultat semble valider l'hypothèse d'une modification des propriétés de diffusion des couches sous l'effet du retrait des échantillons dans la zone froide de l'installation entre les deux traitements thermiques. Par ailleurs, pour chaque cas simulé, le modèle surestime l'épaisseur de phase $\alpha_{Zr}(O)$. Malgré tout, les profils de diffusion de l'¹⁸O dans tous les cas simulés sont en bon accord avec ceux mesurés expérimentalement. Enfin, les simulations ont montré que les protocoles expérimentaux suivis ne permettent pas de mesurer directement les propriétés de diffusion de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution car celle-ci est rapidement consommée par la croissance de l'oxyde HT.

Par ailleurs, les cartographies SIMS révèlent parfaitement les ségrégations antagonistes de l'oxygène et de l'hydrogène dans la phase $\exp(\beta_{Zr})$ comme cela a été constaté dans les travaux de Brachet et *al.* [35]. Ces ségrégations ont lieu lors du refroidissement de l'échantillon pendant la retransformation de la phase β_{Zr} en phase $\exp(\beta_{Zr})$. L'oxygène étant un élément α -gène, il se concentre dans les premières lattes de phases $\exp(\beta_{Zr})$ qui apparaissent après retransformation. L'hydrogène étant un élément β -gène, il se concentre dans les dernières lattes de phase β_{Zr} qui vont se retransformer.

Discussion sur les expériences de traceurs :

L'objectif de ces expériences de traceurs était de mesurer les coefficients de diffusion de l'oxyde BT et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution. Au départ, nous pensions pouvoir mesurer ces deux paramètres de manière indépendante en suivant deux protocoles expérimentaux différents qui nous auraient permis d'arriver à nos objectifs. Les simulations de la première série d'expériences (celles dédiées à la mesure de la diffusion de l'oxygène dans la zircone BT) ont montré qu'il n'était pas possible de diviser les mesures comme nous souhaitions le faire. En effet, dans cette première série, la cinétique d'oxydation de ces échantillons passe par une phase de dissolution plus ou moins longue au cours de laquelle se forme une certaine épaisseur de phase $\alpha_{Zr}(O)$. Cette phase a donc été prise en compte et les coefficients de diffusion de l'oxygène D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss}$ ont pu être estimés entre 1100 et 1250 °C. Avec le recul, il aurait été plus judicieux d'effectuer cette première série d'expériences sur des échantillons ayant une plus faible épaisseur de pré-oxyde, en choisissant une épaisseur qui permettrait d'éviter ce stade de dissolution du pré-oxyde.

Sur les quatre essais réalisés dans la première série, trois ont été jugés fiables. Les profils de diffusion quantitatifs des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O montrent que le dimensionnement des essais n'a pas permis de prévoir correctement la diffusion de l'¹⁸O. En effet, pour l'échantillon T30-4 (oxydé pendant 450s à 1100 °C, figure 4.29 (b)) l'¹⁸O n'a diffusé que sur la moitié de l'épaisseur de zircone, alors que pour l'échantillon T30-2 (oxydé pendant 131s à 1250 °C, figure 4.26 (b)) l'¹⁸O a diffusé jusque dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ sous la zircone ^{XXIV}. Rappelons que les calculs de dimensionnement ont été réalisés avec l'hypothèse de zircone poreuse dans laquelle on considère que la diffusion de l'oxygène dans la zircone BT est instantanée durant la phase de croissance de l'oxyde HT. Cette hypothèse n'a pas été retenue car la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la zircone BT n'était pas considérée dans les hypothèses du modèle. En conséquence, l'épaisseur de phase $\alpha_{Zr}(O)$ calculée ne correspond pas à celle mesurée expérimentalement. Nous savons maintenant que cette hypothèse ne permet pas de reproduire convenablement l'oxydation des gaines pré-oxydées.

Dans la seconde série d'essais, seuls trois échantillons ont été jugés exploitables pour les profils de concentration en oxygène. Les observations métallographiques réalisées post-essais montrent des ondulations importantes des interfaces métal/oxyde. On observe aussi d'importantes pénétrations de phase $\alpha_{Zr}(O)$ à

XXIV. Notons que dans tous les cas, la couche d'oxyde BT qui nous intéresse se trouve sur la partie la plus externe de la gaine dans laquelle l'¹⁸O a diffusé.

l'intérieur de la phase ex- β_{Zr} . Ces microstructures perturbées peuvent s'expliquer en considérant l'histoire thermique vécue par les échantillons. Ils ont été introduits dans le four sous vide pour y être recuits à haute température sous vide. Ils ont ensuite été extraits de la zone chaude vers la zone froide (la température de la zone froide est estimée entre 60 et 100°C en fonction de la température de consigne du four) le temps du remplissage du four par le mélange oxydant. Ils ont ensuite été oxydés à haute température, puis refroidis et sortis de l'installation. A l'issue de ces traitements, ils ont donc subi quatre transformations de phases lors des différentes rampes de température. Par ailleurs, l'objectif du recuit sous vide était de faire croitre une épaisseur significative de phase $\alpha_{Zr}(O)$ tout en conservant 10 des 30 µm de la couche de pré-oxyde pour conserver une certaine cohésion entre l'oxyde et la $\alpha_{Zr}(O)$ et éviter que celle-ci ne se fissure. Nous savons, grâce à l'échantillon T30-9, que pour l'essai à 1200 °C, la phase de recuit a bien permis de former 88 µm de phase $\alpha_{Zr}(O)$ en conservant 11 µm d'oxyde BT (résultats des observations de l'échantillon T30-9). Cependant, pour les autres températures de traitement, nous n'avons pas d'information sur l'état de l'échantillon après le recuit. Il est donc possible que pour les essais à 1100 et 1150°C (respectivement : échantillons T30-5 et T30-6), il ne subsiste pas d'oxyde BT après le traitement de recuit. La croissance de l'oxyde HT se ferait alors sur une phase $\alpha_{Zr}(O)$ largement fissurée. Les figures 4.55 (a) et (b) montrent deux images MEB réalisées sur l'échantillon T30-5 et T30-6 respectivement (l'interface oxyde/gaz est à gauche et l'interface métal/oxyde à droite). Les micrographies montrent une ancienne fissure de phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée suite à la dissolution autour de laquelle l'oxyde HT a cru pendant la recroissance. On voit clairement que les colonnes de l'oxyde HT ont crû perpendiculairement à la fissure au fond de celle-ci. Cela signifie que l'oxygène a diffusé via la fissure et que l'oxyde a commencé à croitre en fond de fissure. On voit ensuite que les colonnes s'inclinent jusqu'à former un "pont". Avec la croissance de l'oxyde HT, les colonnes qui ont crû en fond de fissures sont contraintes par la croissance des colonnes voisines et ainsi les colonnes tendent à se réorienter perpendiculairement à l'interface métal/oxyde. Ces observations pourraient alors expliquer les ondulations importantes de l'interface métal/oxyde ainsi que les grandes disparités d'épaisseurs d'oxyde. Il est certain qu'une telle croissance ne peut pas être reproduite par un traitement à une dimension des équations de diffusion tel que dans le modèle EKINOX-Zr. Par ailleurs, les micrographies optiques de ces échantillons révèlent d'importantes pénétrations de phase $\alpha_{Zr}(O)$ dans la phase ex- β_{Zr} . Ces pénétrations se font à haute température le long des joints de grains de la phase β_{Zr} quand sa teneur en oxygène arrive à saturation et que la phase $\alpha_{Zr}(O)$ ne croit plus de manière homogène. Il y a alors formation d'un domaine biphasé " $\alpha_{Zr}(O) + \beta_{Zr}$ " où se mêlent les deux phases. Ce domaine n'est pas pris en compte dans le modèle EKINOX-Zr. Il est donc possible de conclure que les oxydations réalisées sur les échantillons de la seconde série engendrent des phénomènes qui sortent du cadre des possibilités de simulation du modèle EKINOX-Zr qui modélise un système à une dimension.



(a) Échantillon T30-5 (recuit 2180
s sous vide, oxydation 1800s à 1100 °C).



(b) Échantillon T30-6 (recuit 1260s sous vide, oxydation 1020s à 1150 °C).

FIGURE 4.55 – Fractographies MEB réalisées sur les couches d'oxyde externes des échantillons T30-5 et T30-6. Les échantillons ont été fracturés dans leur largeur.

Lors des mesures d'épaisseur des phases formées dans la première série d'oxydations pour les deux échantillons oxydés à 1200 (T30-1) et 1250 °C (T30-2), il est possible de faire la différence entre l'oxyde formé à basse température et celui formé à haute température lors des analyses MEB. Ces épaisseurs d'oxyde BT et HT ne correspondent pas toujours avec les mêmes épaisseurs calculées. Il peut y avoir plusieurs explications à cela :

- d'une part, les observations MEB sont réalisées sur des échantillons fracturés pour distinguer les deux couches d'oxyde mais les faciès de rupture des différentes phases ne sont toujours dans le même plan. Il existe donc une incertitude sur ces mesures venant d'un phénomène de parallaxe lors des observations MEB.
- d'autre part, dans les simulations, pour la couche d'oxyde HT, c'est le coefficient de diffusion issu des travaux de Ma et al. [8] qui est utilisé. Ce coefficient a été déterminé à partir du modèle analytique de Debuigne [7] et d'essais d'oxydation réalisés sur des échantillons de gaines vierges. Il n'est pas si évident que la croissance de l'oxyde HT sur un échantillon vierge et sur un échantillon pré-oxydé soit la même. On peut imaginer dans le second cas une influence de la présence de la couche de pré-oxyde sur la germination et la croissance des premières colonnes d'oxyde HT.

Dans le cas des essais d'oxydation simple de la première série, les calculs réalisés en considérant deux couches d'oxyde (BT et HT) denses et la présence de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution ont permis d'obtenir des épaisseurs de phases cohérentes avec celles mesurées expérimentalement. Grâce à ces calculs, il a été possible de déterminer deux coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde BT et dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution. Ces coefficients de diffusion ont permis de reproduire convenablement la cinétique de dissolution de l'échantillon T30-9 mais pas les oxydations de la seconde série. En effet, les épaisseurs de phase $\alpha_{Zr}(O)$ calculées sont toujours surestimées par rapport à celles mesurées expérimentalement.

Les essais de la première série semblent montrer que l'influence de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de l'oxyde BT dépend de la température de traitement. En effet, aux basses températures, les cinétiques sont plus lentes et la croissance de l'oxyde HT met plus de temps à consommer la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution. Sa durée d'existence est donc plus importante aux basses températures et son influence sur la diffusion de l'oxygène est d'autant plus importante. Les épaisseurs de phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution dans le cas des oxydations de la première série ne sont pas très importantes mais, pendant le temps où cette phase existe, c'est elle qui contrôle la quantité d'oxygène qui pénètre dans le métal. Elle peut donc être vue comme une barrière de diffusion, c'est d'ailleurs ce qui ressort des valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène ajustés pour cette phase (tableau 4.19). Il serait intéressant d'évaluer son rôle sur les prises d'hydrogène constatées dans certaines études de la littérature dans le cas d'échantillons pré-oxydés. Il faut cependant mentionner que la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution n'est pas visible sur les micrographies des échantillons T30-1 à T30-4. Dans leurs travaux, Iglesias et al. [54] ont observé deux phases $\alpha_{Zr}(O)$, la première est la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée conventionnellement et la seconde phase $\alpha_{Zr}(O)$ se forme lorsque la concentration d'oxygène dans la phase dépasse la valeur de $C_{\alpha_{Zr}(O)/ox}$. L'observation de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ sur nos échantillons montre de nombreuses fissures dues à sa fragilité (en raison de sa forte concentration en oxygène) et aux contraintes présentes à l'interface métal/oxyde. Il est donc possible que les fortes teneurs en oxygène et les contraintes présentes à l'interface métal/oxyde modifient les propriétés de diffusion de cette phase au voisinage de l'oxyde.

Pour chaque essai, nous avons comparé les profils de diffusion des isotopes calculés par le modèle à ceux mesurés au SIMS. Les comparaisons réalisées sur les échantillons de la première série montrent que la diffusion du traceur ¹⁸O est surestimée par le calcul par rapport à l'expérience. Les rapports des intensités $\frac{{}^{18}O}{{}^{16}O+{}^{18}O}$ obtenus par le calcul montre une diffusion importante de l'¹⁸O dans le métal avant qu'il ait atteint sa teneur maximale XXV dans l'oxyde. A contrario, les rapports des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$ mesurés expérimentalement montrent un profil de diffusion beaucoup plus abrupt. Ils montrent aussi l'établissement d'une teneur en ¹⁸O quasi-constante entre l'interface oxyde/gaz et le profil de diffusion. Les résultats des comparaisons entre les profils de diffusion isotopiques montrent des résultats similaires. Il convient alors de se pencher sur les équations qui ont permis de prendre en compte la diffusion des deux isotopes ¹⁸O et ¹⁶O dans le modèle EKINOX-Zr. Dans ces équations nous avons fait le choix de fixer les coefficients de diffusion croisés L_{ij} issus de la matrice d'Onsager à zéro. Il est donc possible que ces coefficients aient une influence importante sur la diffusion des isotopes. Par ailleurs, nous avons pu déterminer par les calculs que la diffusion importante des isotopes dans le métal est numériquement dominée par le terme lié au mouvement brownien (diffusion pure) dans le système. Dans leurs travaux, Mishin et Borchardt [13] montrent que pour des oxydations de courtes durées, le terme de la diffusion par mouvement brownien dans l'oxyde est prédominant devant le terme de diffusion sous le gradient de potentiel chimique. Par contre, ils déterminent pour les oxydations de durées plus longues que c'est la diffusion sous gradient de potentiel chimique qui devient prédominante. Dans le cas de nos essais, il semble que la diffusion par mouvement brownien demeure prédominante tout au long du calcul.

Ces résultats posent la question de la pertinence des hypothèses choisies dans le modèle EKINOX-Zr pour simuler ces essais. Notamment sur les propriétés de diffusion des couches d'oxydes. A la vue de la forme des profils de diffusion expérimentaux obtenus dans la zircone BT, qui semblent assez plats, il n'est pas impossible que celle-ci soit finalement suffisamment poreuse pour autoriser une diffusion très rapide de l'oxygène à travers elle. Dans ce cas, il est aussi envisageable que la couche d'oxyde HT formée après la réduction de la zircone BT n'ait pas les mêmes propriétés de diffusion que la zircone HT qui est formée sur un échantillon vierge. D'autres calculs sont donc nécessaires pour essayer de comprendre les mécanismes qui entrent en jeu dans la diffusion des isotopes.

XXV. La teneur maximale en ¹⁸O est égale au taux de mélange du gaz oxydant.

Synthèse du Chapitre 4

Les effets d'une couche de pré-oxyde ont été étudiés en deux temps. En premier lieu, l'étude préliminaire réalisée avec le modèle EKINOX-Zr a permis de comprendre une partie des phénomènes qui entrent en jeu lors des oxydations en conditions APRP de gaines pré-oxydées. En comparant les résultats des simulations avec des données expérimentales, il a été montré qu'il est nécessaire de considérer deux couches d'oxyde denses avec des coefficients de diffusion propres, une phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la couche d'oxyde BT avec un coefficient de diffusion différent de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par croissance sur la phase β_{Zr} ainsi qu'une évolution de la concentration d'équilibre $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$.

Dans un second temps, afin de valider cette hypothèse et déterminer les coefficients de diffusion de l'oxygène propre à l'oxyde BT et à la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la couche d'oxyde BT, D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$, des expériences de traceurs sous ¹⁸O ont été conduites sur des gaines pré-oxydées. Ces expériences ont révélé que les déterminations des deux coefficients de diffusion ne pouvaient se faire indépendamment l'une de l'autre compte tenu des épaisseurs importantes de pré-oxyde. Les échantillons ayant subi les expériences de traceurs de la seconde série ont été analysés en SIMS et à la microsonde pour obtenir des profils quantitatifs de diffusion pour l'¹⁸O. Le modèle EKINOX-Zr a été modifié pour prendre en compte la diffusion de l'¹⁸O. Les simulations réalisées sur les cas d'oxydation simples reproduisent convenablement les épaisseurs de phases, tout comme le cas de recuit sous vide. Par contre, d'importantes divergences ont été constatées sur les profils de diffusion isotopiques. Le traceur ¹⁸O diffuse beaucoup plus rapidement dans les calculs que dans les expériences. Dans le cas des échantillons de la seconde série, une analyse approfondie de ces échantillons a permis de montrer une modification des propriétés de diffusion des phases sous l'effet des rampes en température entre les deux traitements thermiques. En se basant uniquement sur les épaisseurs de phase, les paramètres D_{oxBT} et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss.}$ ont donc été évalués sur l'intervalle de température 1100 - 1250 °C grâce à la première série d'essais. La deuxième série d'essais n'ayant finalement pas permis de les valider, de nouveaux essais de validation devront être envisagés.

Conclusion et perspectives

Lors de scénarios accidentels comme l'Accident Par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), les gaines de combustible peuvent subir une oxydation importante à haute température. Durant cette oxydation, une quantité significative d'oxygène diffuse à l'intérieur de la gaine et la fragilise. La gaine étant la première barrière de confinement des radio-éléments, il est primordial qu'elle conserve une certaine ductilité à l'issue du scénario accidentel. Les études expérimentales réalisées avant cette thèse ont montré que le comportement des gaines durant les oxydations à haute température peut être influencé par plusieurs paramètres tels que la teneur en hydrogène dans la gaine ou la présence d'une couche d'oxyde formée dans les conditions de service du réacteur. En effet, la réaction d'oxydation pendant les conditions de service conduit à la formation d'une couche d'oxyde pouvant aller jusqu'à environ 100 micromètres d'épaisseur en partie externe des gaines. Parallèlement, cette réaction provoque un dégagement d'hydrogène dont une partie peut diffuser à l'intérieur de la gaine.

Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse étaient d'apporter des éléments de compréhension quant à l'influence de la présence d'une couche de pré-oxyde et de l'hydrogène sur le comportement en oxydation à haute température des gaines en Zircaloy-4. Dans cette étude, il a été choisi d'aborder les deux effets séparément pour pouvoir appréhender les spécificités de chacun. La littérature récente étant riche d'études expérimentales sur ces deux thématiques, l'approche choisie est principalement basée sur la modélisation du phénomène d'oxydation des gaines à haute température. Le modèle cinétique utilisé résout numériquement les équations de diffusion de l'oxygène dans chacune des phases du système $(\text{ZrO}_2/\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr})$ représentatif des gaines en température avec des conditions aux limites sur interfaces mobiles imposées par les conditions d'équilibre thermodynamiques. Les outils numériques utilisés sont le modèle cinétique EKINOX-Zr et la base de données thermodynamiques Zircobase. L'ambition était ainsi d'expliquer quantitativement les phénomènes déjà observés expérimentalement et de disposer à terme d'un outil prédictif. Lors de ce travail, des expériences de diffusion de traceurs ont également été réalisées afin de déterminer indépendamment certains des paramètres d'entrée du modèle cinétique.

Concernant l'effet de l'hydrogène, l'étude a cherché à reproduire des résultats existants d'essais d'oxydation à haute température réalisés sur des gaines pré-hydrurées à différents chargements. Une hypothèse de ségrégation totale de l'hydrogène dans la phase β_{Zr} et de répartition homogène de l'hydrogène dans cette phase a été utilisée pour simuler son effet à l'aide du couplage de la Zircobase et du modèle EKINOX-Zr à chaque pas de temps de l'intégration numérique. On cherchait ainsi à savoir si l'influence de l'hydrogène était principalement de modifier l'équilibre thermodynamique en jouant sur la limite de solubilité de l'oxygène à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$. Les calculs ainsi réalisés permettent de reproduire l'augmentation de la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} sous l'influence de la concentration croissante en hydrogène dans cette phase. Pour des teneurs en hydrogène modérées, le modèle est capable de simuler quantitativement les profils d'oxygène issus des études expérimentales de la littérature sans qu'aucun paramètre d'entrée de la simulation n'ait dû être ajusté. Pour les fortes teneurs en hydrogène et/ou de longues durées d'oxydation, les simulations ont tendance à surestimer l'augmentation de la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} . Ce résultat montre que l'hypothèse d'une ségrégation totale de l'hydrogène dans la phase β_{Zr} est sans doute à revoir dans ces cas. Par ailleurs, pour que les calculs thermodynamiques aux interfaces puissent être complets, il faudrait que les éléments d'alliages soient pris en compte. Cela pose le problème du calcul de leur diffusion par le modèle. Les données bibliographiques montrent qu'il y a neuf ordres de grandeurs entre le coefficient de diffusion de l'hydrogène et celui de l'étain. Les différences des vitesses de diffusion ne sont pas

compatibles avec un algorithme de différences finies explicites. Si tous ces éléments étaient pris en compte, les temps de calculs seraient prohibitifs. Une solution pourrait être, dans un premier temps, de considérer, en première approximation, des concentrations constantes des éléments d'alliages dans les différentes phases et de les faire évoluer en fonction des changements d'épaisseur de ces phases, comme cela a été fait pour l'hydrogène.

L'étude portant sur les effets d'une couche de pré-oxyde sur le comportement des gaines à haute température a été réalisée en trois temps. Tout d'abord, des calculs préliminaires ont été menés. Puis, une étude expérimentale à l'aide de traceurs isotopiques a été conduite pour étudier les propriétés de diffusion de certaines phases du système. Enfin, des simulations des essais de traceurs ont été réalisées pour déterminer les coefficients de diffusion de l'oxygène à partir des essais réalisés.

Les calculs menés dans l'étude préliminaires ont montré que le phénomène de dissolution, observé expérimentalement par plusieurs auteurs dans les premiers instants du palier haute température pour les couches de pré-oxyde les plus épaisses, était qualitativement bien reproduit par ces simulations basées sur le modèle cinétique existant au début de ce travail. Par ailleurs, ce modèle ne considérant qu'une seule couche d'oxyde étant, au préalable, capable de reproduire quantitativement les cinétiques de changements de phases dans le cas de l'oxydation haute température de gaines vierges, le désaccord quantitatif sur la cinétique de recroissance de la zircone sur les échantillons pré-oxydés a permis de montrer que la couche de zircone formée à basse température possède, à haute température, des propriétés de diffusion propres différentes de la zircone formée à haute température. Ainsi, la suite de l'étude préliminaire a consisté à faire différentes modifications du modèle pour pouvoir distinguer deux nouvelles phases dans le système étudié : la zircone dite "basse température" et la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la zircone BT.

Parallèlement, des essais de traceurs ¹⁸O à haute température sur des échantillons pré-oxydés en autoclav, ont été menés afin d'étudier spécifiquement la diffusion dans ces deux phases. Ces essais ont permis de mettre en évidence, non seulement un effet de barrière de diffusion de la couche d'oxyde BT, mais aussi l'existence d'une évolution des propriétés de diffusion de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ dans l'épaisseur de la phase. Les modifications apportées au modèle EKINOX-Zr pour qu'il prenne en compte une couche de pré-oxyde formée à basse température et la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution ont permis d'obtenir une valeur pour les coefficients de diffusion $D_{oxydeBT}$ et $D_{\alpha_{Zr}(O)diss}$ propres à ces phases par ajustement de ces paramètres sur les résultats obtenus d'une première série d'essais d'oxydation sous mélange ¹⁸O₂/¹⁶O₂. Une seconde série d'essais constitués d'un premier stade de recuit puis d'une oxydation a été réalisée dans le but de faire croitre une épaisseur importante de phase $\alpha_{Zr}(O)$ en dissolvant une grande partie de la couche de pré-oxyde. A la suite de ce recuit, les échantillons ont été oxydés sous mélange ¹⁸O₂/¹⁶O₂ pour que les isotopes diffusent jusque dans cette phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution. Les résultats ont montré que ces traitements génèrent des microstructures compliquées et que la trempe subie par les échantillons entre les deux traitements affecte possiblement les propriétés de diffusion des phases étudiées.

Par ailleurs, les comparaisons des profils de diffusion isotopiques calculés et issus des expériences font apparaitre des différences importantes. La diffusion calculée par le modèle est beaucoup plus rapide que celle mesurée expérimentalement. Des calculs supplémentaires seraient nécessaires pour tester si cela est dû aux termes croisés L_{ij} de la matrice d'Onsager négligés dans ces premiers calculs. D'une manière plus générale, les approximations utilisées dans les équations de diffusion du modèle cinétique font l'hypothèse de solutions solides idéales. Or, on dispose de descriptions plus riches de la thermodynamique des phases par le biais des données de la Zircobase. Ces données pourraient être utilisées directement dans le modèle cinétique en exprimant les flux sous forme du gradient de potentiel chimique (ou électrochimique dans l'oxyde).

Pour obtenir une modélisation cinétique plus fiable, d'autres analyses seraient souhaitables pour approfondir l'étude des propriétés de diffusion de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ lors d'oxydation à haute température. Rappelons que nous avons utilisé deux coefficients de diffusion distincts pour la phase $\alpha_{Zr}(O)$ en fonction de la phase à partir de laquelle elle est formée (oxyde BT ou phase β_{Zr}). Etant donné, la forte variation de concentration en oxygène dans cette phase, il faudrait également tenir compte d'une dépendance du coefficient de diffusion de l'oxygène avec sa propre concentration dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$. De plus, le calcul pourrait également être affiné en considérant la variation du volume molaire de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ avec la concentration en oxygène. Les résultats des expériences de micro-diffraction des rayons X réalisées au synchrotron SOLEIL devraient apporter des premiers éléments de réponse sur l'évolution du paramètre de maille dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ d'un alliage de Zircaloy-4 pré-oxydé en fonction de la concentration en oxygène. Afin de mieux comprendre la cinétique de dissolution/recroissance, il serait aussi souhaitable de réaliser des oxydations à une seule température mais sur différentes durées et notamment les durées courtes pour obtenir des informations sur le changement de régime entre la dissolution et la recroissance.

Par ailleurs, il pourrait être intéressant de prendre en compte le domaine biphasé $\alpha_{Zr}(O) + \beta_{Zr}$ qui se forme lors des oxydations de longue durée. Il est certain que la mise en place de ce domaine dans le modèle ne serait pas chose facile puisque c'est une microstructure qui évolue en trois dimensions. Une première approche serait de considérer un domaine biphasé avec une loi de mélange des deux phases et un coefficient de diffusion de l'oxygène résultant de cette loi de mélange et des coefficients de diffusion de chacune des deux phases comme cela a été fait dans les travaux de Nijdam et Sloof [74] pour des revêtements de NiCoCrAlYTa sur des superalliages.

Les résultats obtenus ouvrent donc la voie à de nouvelles études pour approfondir la compréhension du comportement des gaines en conditions accidentelles. L'objectif final des développements du modèle serait de pouvoir simuler un transitoire APRP dans sa globalité. Aujourd'hui, le code est limité à des oxydations isothermes à différentes températures. La mise en place du transitoire thermique ne pose pas de problème numérique particulier, il suffirait de faire varier la température selon des rampes définies à l'avance et de recalculer les équilibres thermodynamiques en fonction des variations de température en utilisant le couplage avec ThermoCalc. Par contre, certains paramètres nécessaires à la simulation risquent de faire défaut. Il faudra disposer de coefficients de diffusion définis sur l'intervalle de température complet de l'APRP (d'environ 360 à 1200 °C) et, ce, pour chaque élément dont la diffusion serait prise en compte. De la même manière, les données thermodynamiques nécessaires aux calculs des concentrations aux interfaces devront aussi être suffisamment étayées sur le domaine de température de l'APRP.

Bibliographie

- [1] J.-C. BRACHET, J. PELCHAT, D. HAMON, R. MAURY, P. JACQUES, J.-P. MARDON. Mechanical behavior at room temperature and metallurgical study of low-tin Zircaloy-4 and M5TM after oxidation at 1100°C and quenching. Proceeding of the Technical Committee Meeting :"Fuel behaviour under transient and LOCA conditions", IAEA, Halden, Norway, (2001).
- [2] M. LE SAUX, J.-C. BRACHET, V. VANDENBERGHE, D. GILBON, J.-P. MARDON, B. SEBBARI. Influence of e Pre-transient oxide on LOCA high temperature steam oxidation and post-quench mechanical properties of Zircaloy-4 and M5TMcladding. Proceeding of 2011 Water Reactor Fuel Performance Meeting, Chengdu, China, (2011). Paper ID T3-040.
- [3] T. CHUTO, F. NAGASE, T. FUKETA. High temperature oxidation of Nb-containing Zr alloy cladding in LOCA conditions. Nuclear Engineering and Technology, 41, (2009), 163-170.
- [4] S. GUILBERT, P. LACOTE, G. MONTIGNY, C. DURIEZ, J. DESQUINES ET C. GRANDJEAN. Effect of pre-oxide on zircaloy-4 high temperature steam oxidation and post-quench mechanical properties. Article en attente de publication dans les Proceedings du "17th International Symposium of Zirconium in Nuclear Industry", Hyderabad, India, (2013).
- [5] C. TOFFOLON-MASCLET. Étude Métallurgique et Calculs des diagrammes de Phases des alliages Base Zirconium du système : Zr-Nb-Fe-(O,Sn). Thèse, Université Paris VI Pierre-et-Marie-Curie, (2000).
- [6] E. M. LEVIN, H. F. MCMURDIE. Phase Diagrams for Cermaists. American Ceramic Society INC, 3, (1975), 76-77.
- [7] J. DEBUIGNE. Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal. Thèse, Faculté des Sciences de Paris, (1966).
- [8] X. MA, C. TOFFOLON-MASCLET, T. GUILBERT, D. HMAON, J.-C. BRACHET Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K. Journal of Nuclear Materials, 377, (2008), 359-369.
- [9] N. DUPIN, I. ANSARA, C. SERVANT, C. TOFFOLON-MASCLET, C. LEMAIGNAN, J.-C. BRACHET. A thermodynamic database for zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials, 275, (1999), 287-295.
- [10] C. LEMAIGNAN. Sciences des matériaux pour le nucléaire. Collection "Génie Atomique". Éditions De Physique, Paris, (2004).
- [11] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. TECDOC-966, Vienne, (1998).
- [12] G. BAKRADZE, L. P. H. JEURGENS, T. ACATÜRK, U. STARKE, E. J. MITTEMEIJER. Atomic transport mechanism in thin oxide films grown on zirconium by thermal oxidation, as-derived from ¹⁸O-tracer experiments. Acta Materialia, 59, (2011), 7498-7507.
- [13] Y. M. MISHIN, G. BORCHARDT. Theory of oxygen tracer diffusion along grain boundaries and in the bulk in two-stage oxidation experiments. Part I: formulation of the model and analysis of type A and C regimes. Journal of Physic III France, 3, (1993), 863-881.
- [14] S. CHEVALIER, G. STREHL, J. FAVERGEON, F. DESSERREY, S. WEBER, O. HEINTZ, G. BORCHARDT, J.P. LARPIN. Use of oxygen isotope to study the transport mechanism during high temperature oxide scale growth. Materials at High Temperatures, 20, vol 3, 253-259.
- [15] A. GRANDJEAN, Y. SERRUYS. Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxiditation at high température original research article. Journal of Nuclear Materials, 273, vol 1, 111-115.

- [16] Y. M. MISHIN, G. BORCHARDT. An investigation of the oxidation behaviour of zirconium alloys using isotopic tracers and high resolution SIMS. Journal of Nuclear Materials. 443, (2013), 436-443.
- [17] J. P. PEMSLER. Diffusion of Oxygen in Zirconium and Its Relation to Oxidation and Corrosion. Journal of Electrochemical Society. 105, (1958), 315-322.
- [18] DIRECTION DE L'ENERGIE NUCLÉAIRE CEA DE SACLAY Monographie : Les combustibles nucléaire. Editions du Moniteur, (2009).
- [19] D. O. HOBSON. Ductile-brittle behavior of Zircaloy fuel cladding. Proceeding of ANS Topical Meeting on Water Reactor Safety, Salt Lake City, (1973).
- [20] J.-P. MARDON, D. CHARQUET, J. SENEVAT. Influence of composition and fabrication process on outof-pile and in-pile properties of M5 alloy. 12th Symposium on Zirconium in Nuclear Industry, 2000, Toronto, Canada. ASTM STP 1354. Editors : G. P. Sabol et G. D. Moan, ASTM Internationa, West Conshohocken, USA, (2000), 505-522.
- [21] P. KOFSTAD. *High temperature oxidation of metals.* John Wiley & Sons, INC. London, United-Kingdom, (1966).
- [22] M. PARISE Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium. Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mecaniques du système métal-oxyde, in Science et Génie des Matériaux. Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1996).
- [23] A. T. MOTTA, A. YILMAZBAYHAN, R. J. COMSTOCK, J. PARTEZANA, G. P. SABOL, B. LAI, Z. CAI. Microstructure and Growth Mechanism of Oxide Layers Formed on Zr Alloys Studied with Micro-Beam Synchrotron Radiation. Journal of ASTM International, 2, (2005), Paper ID : JAI12375.
- [24] Y. DALI. Étude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et de modélisation des mécanismes. Thèse. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2008).
- [25] P. BOSSIS. Corrosion in water (without and under irradiation). Cours présenté à la formation : Metallurgy and properties of Zr-alloys for nuclear applications. INSTN, (2010).
- [26] L. BAKER, L. C. JUST. Studies of metal-water reactions at high temperatures; III. Experimental and theorical studies of the zirconium-water reaction. ANL-6548, Argone National Laboratory, (1962).
- [27] W. A. BOSTROM. The high temperature oxidation of zircaloy in water. WAPD-104, (1954).
- [28] A. W. LEMMON JR. Studies relating to the reaction between zirconium and water at high temperature. BMI-1154, (1957).
- [29] H. OCKEN. An improved Evaluation Model for Zircaloy Oxidation. Nuclear Technology, 47, (1980), 343-357.
- [30] R. E. PAWEL, J. J. CAMPBELL. The observation of effects of finite specimen geometry on the oxidation kinetics of Zircaloy-4. Journal of the Electrochemical Society, 127, (1980), 2188-2194.
- [31] C. CORVÁLAN-MOYA, C. DESGRANGES, C. TOFFOLON-MASCLET, C. SERVANT, J.-C. BRACHET. Numerical modeling of oxygen diffusion in the wall thickness of low-tin Zircaloy-4 fuel cladding tube during high temperature (1100-1250°C) steam oxidation. Journal of Nuclear Materials, 400, (2010), 196-204.
- [32] M. STEINBRÜCK. Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures. Journal of Nuclear Materials, 334, (2004), 58-64.
- [33] M. GROSSE, E. LEHMANN, M. STEINBRÜCK, G. KÜHNE, J. STUCKERT. Influence of oxide layer morphology on hydrogen concentration in tin and niobium containing zirconium alloys after high temperature steam oxidation. Journal of Nuclear Materials, 385, (2009), 339-345.
- [34] J. H. KIM, M. H. LEE, B. K. CHOI, Y. H. JEONG. Failure behavior of Zircaloy-4 cladding after oxidation and water quench. Journal of Nuclear Materials, 362, (2007), 36-45.
- [35] J.-C. BRACHET, V. VANDENBERGHE. Letter to the Editor Journal of Nuclear Materials, **395**, (2009), 169-172.

- [36] C. GRANDJEAN, G. HACHE. Revue Bibliographique Des Programmes Relatifs à l'APRP; 3ème Partie Oxydation eu gainage, Tenue à la trempe, Critères APRP. Document technique IRSN DPAM/SEMCA 2003/02. IRSN, France, (2003).
- [37] C. GRANDJEAN. Synthèse des programmes TAGCIS, TAGCIR, CODAZIR et HYDRAZIR. Document technique IRSN/DRS/SEMAR 2002/29. IRSN, France, (2002)
- [38] C. GRANDJEAN, G. HACHE. A state-of-the-art review of past programs devoted to fuel behavior under loss-of-coolant conditions. Part. 3. Cladding oxidations. Resistance to Quench and Post-Quench Loads. Document technique IRSN DPAM/SEMCA 2008-093. IRSN, France, (2008).
- [39] F. NAGASE, T. OTOMO, M. TANIMOTO, H. UETSUKA. Experiments on high burnup fuel behavior under LOCA conditions at JAERI. ANS Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park city, USA, (2000).
- [40] J.-C. BRACHET, V. VANDENBERGHE, L. PORTIER, D. GILBON, A. LESBROS, N. WAECKEL, J.-P. MARDON. Hydrogen content, preoxidation and cooling scenario effects on post-quench microstructure and mechanical properties of Zircaloy-4 and M5TMalloys in LOCA conditions. Journal of ASTM International, 5, (2009), Paper ID : JAI101116.
- [41] C. RAEPSAET, P. BOSSIS, D. HAMON, J.-L. BÉCHADE, J.-C. BRACHET. Quantification and local distribution of hydrogen within Zircaloy-4 PWR nuclear fuel cladding tubes at the nuclear microprobe of the Pierre Süe Laboratoray from μ-ERDA. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 266, (2008), 2424-2428.
- [42] C. TOFFOLON-MASCLET, C. DESGRANGES, C. CORVÁLAN-MOYA, J.-C. BRACHET. Simulation of the $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}(O)$ phase transformation due to oxygen diffusion during high temperature oxidation of zirconium alloys. Solid State Phenomena, **172-174**, (2011), 652-657.
- [43] N. DUPIN, I. ANSARA, C. SERVANT, C. TOFFOLON, C. LEMAIGNAN, J.-C. BRACHET. A thermodynamic database for zirconium alloys. Journal of nuclear materials, 275, (1999), 287-295.
- [44] M. NÉGYESI, J. BURDA, O. BLÁHOVA. S. LINHART. V. VRTÍLKOVÁ. The influence of hydrogen on oxygen distribution inside Zircaloy-4 fuel cladding. Journal of Nuclear Materials, 416, (2011), 288-292.
- [45] S. LEISTIKOW, G. SCHANZ, H. V. BERG. Kinetik und morpholgie der isotherm dampf-oxidation von Zircaloy-4 bei 700-1300°C. KfK 2587, (1978).
- [46] D. J. YOUNG. High temperature oxidation and corrosion of metals. Elsevier Corrosion Series, Editors : T. Burstein, Oxford, United-Kingdom, (2008).
- [47] C. WAGNER. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. Zeitshrift für Physik, B21 : 25, (1933).
- [48] J. DEBGUINE. Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Chapitre II : Modèles physiques et mathématique du mécanisme d'oxydation du zirconium. Métaux, corrosion, industries. 499, (1967).
- [49] J. PHILIBERT. Diffusion et transport de matières dans les solides. Les Editions de Physiques. Les Ulis, France, (1990).
- [50] R. E. PAWEL The kinetics of oxidation of zircaloy-4 in steam at high temperatures. Journal of Electrochemical Society 126, (1979), 1105-1111.
- [51] C. DURIEZ, S. GUILBERT, A. STERN, C. GRANDJEAN, L. BELOVSKY, J. DESQUINES Characterization of Oxygen Distribution In LOCA Situations. Journal of ASTM International, 8, vol 2, (2010), Paper ID : JAI106153.
- [52] P. HOFMANN, H. J. NEITZEL, E. A. GARCIA. Chemical Interaction of Zircaloy-4 Tubing with UO₂ Fuel and Oxygen at Temperatures Between 900 and 2000°C (Experiments PECLOX Code). Report N° KfK 4422, (1988), , Kernforschungzentrum Karhsruhe, Germany, (1988).
- [53] A. V. BERDYSHEV, M. S. VESHCHUNOV. Model for high-temperature oxidation of Zr cladding in steam under fast transient conditions. Proceedings of Nuclear Safety Institute RAS (IBRAE RAS), Issue 1, (2010).

- [54] F. C. IGLESIAS, D. B. DUNCAN, S. SAGAT, H. E. SILLS. Verification of the FROM model for Zircaloy oxidation during high temperature transients. Journal of Nuclear Materials, 130, (1985), 36-44.
- [55] S. LEISTIKOW, G. SCHANZ, H. VON BERG Untersuchungen zur temperatur-transienten dampfoxidation von Zircaloy-4 hüllmaterial unter hypothetischen DWR-kühlmittelverlust-störfallbedingungen. KfK 4422, (1979).
- [56] J. V. CATHCART ET al. Zirconium metal-water oxidation kinetics IV. Reaction rate studies. ONRL NUREG-17, (1977).
- [57] R. A. PERKINS. ORNL/NUREG/TM-41, (1976).
- [58] R. A. PERKINS. Journal of Nuclear Materials, 68, (1977), 148.
- [59] P. D. PARSONS. TRG-2882(s), (1976).
- [60] R. E. POWEL. Journal of Electrochemical Societys, **126**, (1979), 1111.
- [61] I. G. RITCHIE, A. ATRENS. Journal of Nuclear Materials, 67, (1977), 254.
- [62] R. E. POWEL; J. J. CAMPBELL. Journal of Electrochemical Societys, 128, (1981), 1999.
- [63] J. JOURDAN. Étude expérimentale et thermodynamique des systèmes Er-O-Zr et Ga-O-Zr. Thèse, Université Paris XII Val de Marne, (2009).
- [64] A. MASCARO. Étude expérimentale et thermodynamique du système ternaire Er-H-Zr. Thèse, Université Paris-Est Créteil, (2012).
- [65] B. SUNDMAN. Thermo-calc documentation set. Division of Physical Metallurgy, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, (1991).
- [66] N. SAUNDERS, A. P. MIODOWNIK. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) : A Comprehensive Guide, 1st Edition. Pergamon Editions, (1998).
- [67] R. ARROYAVE, L. KAUFMAN, T. W EAGAR. Thermodynamic modeling of the Zr-O system. Calphad, 26, (2002), 95-118.
- [68] N. BERTRAND, C. DESGRANGES, D. GAUVAIN, D. MONCEAU, D. POQUILLON. Part1-III High temperature alloys and intermetallics, metal dusting and carburisation, modeling and lifetime prediction - Low temperature oxidation of pure iron : growth kinetics and scale. Materials Science Forum, 461, (2004), 591-598.
- [69] N. BERTRAND. Prévision de la corrosion sèche des conteneurs de déchet radioactifs en condition d'entreposage : étude des mécanismes d'oxydation du fer à basse température et simulation numérique de la croissance d'une couche d'oxyde. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006).
- [70] H. MEHRER. Diffusion in solids metals and Alloys. 26, Landolt-Börnstein collection (1990), 100 and 515.
- [71] H. SCHMALZRIED. Chemical Kinetics of Soldis. Editions Wiley VCH Verlag GmbH, (1995).
- [72] J. GODLEWSKI. Oxydation d'alliage de zirconium en vapeur d'eau : influence de la zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l'oxyde. Thèse, Université Technologique de Compiègne, (2006).
- [73] C. DESGRANGES Compréhension et prédiction du comportement sous irradiation neutronique d'alliages absorbants à base d'argent. Thèse, Université Paris Sud XI Orsay, (1998).
- [74] T. J. NIJDAM, W. G. SLOOF Modelling of composition and phase changes in multiphase alloys due to growth of an oxide layer Acta Materialia, 56, (2008), 4972-4983.
- [75] L. SIEFKEN ET al. MATPRO A Library of Materials Properties for LWR Accident analysis. Idago National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho Falls, (2001).
- [76] E. DARQUE-CERETTI, H.-N. MIGEON, M. AUCOUTURIER. Emission ionique secondaire SIMS Principes et appareillages. Technique de l'Ingénieur, P2618, (1998).
- [77] INSA TOULOUSE. Documents techniques relatifs au SIMS de l'INSA de Toulouse disponibles sur http://isiwww.insa-toulouse.fr/~sims/ (consultation le 24 août 2013).
- [78] P. BERGER, G. REVEL. Microsonde nucléaires Principe et appareillage Technique de l'Ingénieur, P2563, (2005).

Table des figures

1.1	Schéma d'une centrale REP	18
1.2	Illustrations des mailles cristallines du zirconium.	19
1.3	Illustrations des mailles cristallines de la zircone.	20
1.4	Diagramme d'existence des phases cristallographiques de la zircone en fonction de la pression	
	et de la température [6]	20
1.5	Diagrammes d'équilibre des systèmes Zr-O et Zr-H [43].	21
1.6	Représentations schématiques des profils de distribution de l' ¹⁸ O dans la zircone en fonction	
	du mode de transport atomique [12]	23
1.7	Rapports des intensités $\frac{I_{180}}{I_{180}+I_{160}}$ mesurées au SIMS et représentés en fonction de la profon-	
	deur du cratère [12]. (a) Échantillon $\alpha_{Zr}(0001)$ oxydé à 450K pendant 2400s sous ¹⁶ O ₂ puis	
	4800s sous ¹⁸ O ₂ . (b) Echantillon $\alpha_{Zr}(0001)$ oxydé à 450K pendant 4200s sous ¹⁰ O ₂ puis 3000s	
	sous ${}^{10}O_2$. (c) Echantinon $\alpha_{Zr}(1010)$ oxyde a 450K pendant 1500s sous ${}^{10}O_2$ puis 5700s sous ${}^{18}O_2$. (d) Échaptillon $\alpha_{Zr}(1010)$ oxydé à 450K pendant 2400s sous ${}^{16}O_2$ puis 4800s sous ${}^{18}O_2$.	25
1 9	Description de l' ¹⁸ O et de l' ¹⁶ O et certographice SIMS megurées sur des échentillens	20
1.0	do ZIBLO [16] Los traits ploins roprésentent 1^{16} O alors que les pointillés font référence à 1^{18} O	
	(A) Échantillon de ZIBLO ovudé 34 jours en première séquence puis 20 jours en deuxième	
	séquence (B) Échantillon de ZIRLO oxydé 80 jours en première séquence puis 20 jours en deuxième	
	deuxième séquence. (C) Échantillon de ZIRLO oxydé 160 jours en première séquence puis 20	
	iours en deuxième séquence.	27
1.9	Coefficients de diffusion de l'oxygène dans la phase α_{Z_r} (sur zirconium pur) obtenus par	
-	Pemsler par dissolution d'une couche d'oxyde formée sur des échantillons de zirconium. [17].	29
1.10	Schéma d'un assemblage REP et d'une gaine de combustible (droite).	30
1.11	Transitoires APRP.	33
1.12	Représentations schématiques de l'évolution de la gaine au cours d'un transitoire APRP. Dans	
	ces schémas, il est fait l'hypothèse que l'intégrité de la gaine est conservée tout au long du	
	scénario APRP	34
1.13	Représentation schématique du profil de diffusion de l'oxygène dans la gaine après le transi-	
	toire APRP	34
1.14	Illustration du mécanisme de croissance de la zircone dans les conditions de service du réacteur	
	$[23]. \ldots \ldots$	36
1.15	Micrographie d'un échantillon de Zircaloy-4 oxy dé 1328 jours en autoclave à 360 °C en chimie	
	de type REP (l'eau contient du bore et du lithium). La couche de zircone mesure 30 $\mu m.$	36
1.16	Influence de la taille des précipités sur le comportement en corrosion des Zircaloy [24]	37
1.17	Impact de l'étain sur la cinétique de corrosion du Zircaloy-4. Test réalisé en autoclave à $350^\circ\mathrm{C}$	
	sous 17 MPa de pression. les abscisses représentent le temps en jour et les ordonnées le gain	
	de masse $[25]$	37
1.18	Corrélation de Baker-Just établie sur les travaux de ces derniers [26], de Bostrom [27] et de	
	Lemmon [28]	38
1.19	Cinétique d'oxydation d'un échantillon de Zy-4 vierge oxydé à 1200°C dans l'installation	
	DEZIROX [2]	40

1.20	Micrographie obtenue en électrons rétrodiffusés de l'oxygène obtenue à la microsonde élec- tronique sur un échantillon de Zircaloy-4 oxydé à 1100 °C pendant 3100 s. la concentration en oxygène est donnée par le dégradé de gris, la concentration la plus forte étant associée à la	
	couleur la plus claire [1]	41
1.21	Profils de diffusion de l'oxygène mesurés à la microsonde électronique de Castaing sur des échantillons de Zy-4 vierges oxydés à 1200 °C dans l'installation DEZIROX [31]. Le graphique (b) présente les profils centrés dans la phase $\exp\beta_{Zr}$.	42
1.22	Cartographie quantitative de l'hydrogène obtenue en micro-ERDA sur un échantillon de Zircaloy-4 pré-hydrurés à 600 ppm d'hydrogène puis oxydé sous vapeur 50 s à 1200 °C [41]. Le profil d'hydrogène est obtenu à partir de la cartographie	45
1.23	Micrographie en électrons rétro-diffusés d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé sous vapeur 1530 s à 1100 °C avec deux profils de concentration du fer et du chrome mesurés à la microsonde	10
1.24	Profils de diffusion de l'oxygène mesurés dans la phase $\exp\beta_{Zr}$ à la microsonde électronique de Castaing sur des échantillons de Zircaloy-4 pré-hydrurés (0, 80, 150, 300 et 600 ppm massique d'hydrogène), puis oxydés sous vapeur 1200 s à 1200 °C [42] (la remontée du profil "H=600	40
1 95	ppm" en bout de gaine est due à un très léger phénomène d'oxydation interne)	46
1.20	fonction de la teneur en hydrogène. [42]	46
1.26	Calculs de la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} à 900, 1100 et 1200 °C en fonction de la teneur en hydrogène [42].	47
1.27	Micrographie optique de l'échantillon numéro 5 (tableau 1.5). Les phases en présence sont les suivantes, de haut en bas : couche de pré-oxyde, oxyde haute température, $\alpha_{Zr}(O)$, ex- β_{Zr} ,	
1.28	$\alpha_{Zr}(O)$, oxyde haute température, couche de pré-oxyde [44]	49
	1.5) [44]	49
1.29	Influence de l'hydrogène sur le diagramme de phase Zr-O. Comparaison entre les résultats obtenus en WDS et le diagramme de phase. [44].	50
1.30	Micrographie optique réalisée sur un échantillon de ZIRLO irradié après oxydation sous vapeur pendant 600 s à 1200 °C [3].	53
1.31	Cinétique d'oxydation d'un échantillon de ZIRLO irradié oxydé sous vapeur d'eau à 1200 °C [3].	53
1.32	Micrographies optiques réalisées sur des échantillons de Zircaloy-4 avec 25 μ m de pré-oxyde, après une oxydation double face à 1200 °C sous vapeur [2].	54
1.33	Comparaison des cinétiques expérimentales obtenues sur des échantillons de Zircaloy-4 pré- oxydés (bleu) et vierges (rouge) avant subit une oxydation à 1200 °C pendant 1500s [2],	55
1.34	Micrographies optiques réalisées sur des échantillons de Zircaloy-4 après oxydation sous oxy-	56
1.35	Schéma proposé pour expliquer la formation de pores entre les couches d'oxyde haute et basse température. Micrographies optiques des échantillons avant pré-oxydation et après oxydation	50
1.36	à haute température à 1000 °C pendant 15 et 30 min [4]	57
	d'eau [4].	58
1.37	Representation schematique des gradients des concentrations d'oxygène et de lacunes d'oxy- gène dans le modèle de Wagner [46].	60
1.38	Représentation schématique des profils de concentrations de l'oxygène dans le zirconium dans le modèle de Debuigne [48]	63
1.39	Schématisation de la microstructure de l'oxyde dans le modèle DIFFOX (l'interface mé-	00
	tal/oxyde est à gauche sur le schéma) [51]	64

1.40	Comparaison entre les simulations et les expérimentations pour le modèle DIFFOX. (a) Oxy- dation d'échantillons vierges. (b) Recuit sous vide d'échantillon pré-oxydés. (c) et (d) Échan- tillons pré-oxydés oxydés à haute température sous vapeur, (c) micrographie réalisée à un endroit où il n'y pas eu de croissance d'oxyde haute température et (d) micrographie réalisée à un endroit où il y eu eroissance d'un oxyde haute température [51]
1.41	Représentation schématique du profil d'oxygène dans la structure multi couche du modèle d'oxydation de SVECHA [53]
1 19	Résultats du obtenus avec le modèle SVECHA [53]
1.42	Comparaison entre un modèle simple (a) et le modèle d'explotion de SVECHA (b) [53] 68
1.45	Profil de diffusion de l'oxygène dans un échantillon après une oxydation simple face à 1270K [54]
1.45	Rampes de chauffage et de refroidissement des transitoires typiques des oxydations réalisées au CRNL [54]
1.46	Comparaison des épaisseurs d'oxyde prédites par le modèle FROM et mesurées pour des essais isothermes [54].
1.47	Résultats obtenus avec le modèle FROM [54]
2.1	Diagramme de phases du système Zr-O centré sur la région de l'oxyde [8]
2.2	Concentrations d'équilibre de l'oxygène calculées avec un système Zr-O, Zy4-O et Zr-O-H 80
2.3	Schéma de principe du code de calcul EKINOX-Zr
2.4	Cinétiques de croissance de l'oxyde et de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ calculées pour l'oxydation d'un
	alliage de Zircaloy-4 vierge à 1200 °C pendant 1492s
2.5	Profils de diffusion de l'oxygène dans le métal (phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr}). L'origine des profils est prise à l'interface métal/oxyde
2.6	Profils de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et le métal (phases $\alpha_{Z_r}(O)$ et β_{Z_r}). L'origine
	des profils est prise à l'interface interne, sur la première tranche
2.7	Evolutions des positions des interfaces métal/oxyde et $\alpha z_r(\Omega)/\beta z_r$ lors d'une oxydation à
-	1200 °C pendant 250s
$2.8 \\ 2.9$	Évolutions du gain de masse en fonction du temps lors d'une oxydation à 1200 °C pendant 250s. 89 Représentations schématiques des calculs d'équilibres thermodynamiques et de l'évolution de
	la concentration en hydrogène $[H]_{\beta_{Zr}}(t)$ en fonction du changement d'épaisseur de la phase β_{Zr} dans EKINOX-Zr
2.10	Profils de diffusion de l'oxygène dans le métal (phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr}). L'origine des profils est prise à la surface interne sur la tranche 1. La courbe "O tot" n'est tracée que pour le temps initial et elle correspond à la somme des courbes "160" plus "180"
3.1	Cinétiques de croissance de la zircone simulées par EKINOX-Zr comparées aux cinétiques de croissance expérimentales [40] sur des échantillons de Zircaloy-4 avec 80, 150, 300 et 600 ppm massiques d'hydrogène oxydés à 1200 °C.
3.2	Profils de diffusion de l'oxygène simulés par EKINOX-Zr (courbe bleue) comparés aux profils
0.2	expérimentaux (courbe orange) mesurés en microsonde électronique sur trois échantillons de
	Zy-4 avec 80 ppm massiques d'hydrogène oxydés pendant 176, 292 et 490 s à 1200 °C 103
3.3	Profils de diffusion de l'oxygène simulés par EKINOX-Zr (courbe bleue) comparés aux profils
	expérimentaux (courbe orange) mesurés en microsonde électronique sur trois échantillons de Zy-4 avec 150 ppm massiques d'hydrogène oxydés pendant 190, 299 et 530 s à 1200 °C 104
3.4	Profils de diffusion de l'oxygène simulés par EKINOX-Zr (courbe bleue) comparés aux profils
	expérimentaux (courbe orange) mesurés en microsonde électronique sur trois échantillons de
	Zy-4 avec 300 ppm massiques d'hydrogène oxydés pendant 210 et 607s à 1200 °C 105
3.5	Profils de diffusion de l'oxygène simulés par EKINOX-Zr (courbe bleue) comparés aux profils expérimentaux (courbe orange) mesurés en microsonde électronique sur trois échantillons de
	Zy-4 avec 600 ppm massiques d'hydrogène oxydés pendant 200 et 530 s à 1200 °C 105

3.6	Évolutions calculées par le modèle EKINOX-Zr et le logiciel ThermoCalc des concentrations $C_{\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}}$ et $C_{\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}(O)}$ pour un échantillon contenant initialement 300 ppm massique d'hydrogène oxydé pendant 2106s à 1200 °C. Les variations des concentrations sont dues aux variations des épaisseurs deux tranches voisines de l'interface qui modifient la concentration	
3.7	locale en oxygène et donc l'équilibre thermodynamique	107
3.8	(vert). Toutes les concentrations sont exprimées pour une température de 1200 °C Comparaison entre les concentrations $C^{O}_{\beta/\alpha}$ calculées dans ThermoCalc avec un système Zr-O-H (bleu) et Zircaloy-4 (rouge) à 1200 °C	109 110
4.1	Schéma de l'évolution du bilan des flux J_{ox} et J_{α} à l'interface métal/oxyde pendant le phé- nomène de dissolution/recroissance	116
4.2	Cinétiques d'oxydation calculées avec le modèle EKINOX-Zr avec des épaisseurs de pré-oxyde de 2, 10, 25 et 30 µm	118
4.3 4.4	Cinétiques numériques d'oxydation d'échantillons pré-oxydés oxydés à 1200 °C Micrographies optiques de deux échantillons de Zircaloy-4 avec une couche de zircone basse- température externe de 25 µm, après des oxydations double face (oxydation interne et externe)	119
4.5	de 55s et 187s à 1200 °C sous vapeur issues de [2]	120
4.6	charges électriques dans le MEB	120
1.0	recroissance, considérant deux couches d'oxyde denses	121
1.1	comparées à la cinétique expérimentale [2]	123
4.8 4.9	Représentations schématiques de l'architecture du modèle EKINOX-Zr pendant la dissolu- tion et pendant la recroissance considérant l'hypothèse d'une zircone BT poreuse lors de la	120
4.10	recroissance	125
4.11	comparées à la cinétique expérimentale [2]	127
4.12	Représentations schématiques du système décrit dans le modèle EKINOX-Zr pendant la dis- solution et la recroissance, dans le cas où l'on considère deux couches d'oxyde et deux phases	120
4.13	$\alpha_{Zr}(O)$	130
4.14	l'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 µm de pré-oxyde	132
4.15	l'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 μ m de pré-oxyde Profils de diffusion des isotopes ¹⁸ O et ¹⁶ O calculés par le modèle EKINOX-Zr dans le cas de	132
4.16	l'oxydation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 μ m de pré-oxyde	132
4.17	Profils de diffusion de l'oxygène, de 16 O et de l' 18 O calculés avec EKINOX-Zr durant l'oxy- dation d'un échantillon de Zircaloy-4 avec 30 μ m de pré-oxyde. Les profils sont tracés dans	199
	le référentiel de la première tranche de phase β_{Zr} . Sont présentés de gauche à droite : β_{Zr} , $\alpha_{Zr}(\Omega)$ et l'oxyde externe	136
4.18	Illustrations des échantillons de Zircaloy-4 pré-oxydés utilisés dans cette étude	137
4.19 4.20	Protographies de l'installation de cyclage thermique du CIRIMAT à Toulouse	$\frac{139}{140}$

4.21	Simulation COMSOL réalisée pour connaitre le temps de chauffe de l'échantillon de Zircaloy-4 pré-oxydé	140
4.22	Observations par microscopie optique des coupes transverses polies des échantillons T30-1 (oxydé 200s à 1200 °C) et T30-2 (oxydé 131s à 1250 °C)	142
4.23	Analyses par SIMS de l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : ¹⁸ O, ¹⁶ O, ¹ H, ⁵⁸ Ni et ⁹⁰ Zr ¹⁶ O	145
4.24	Profils de concentration des traceurs ¹⁸ O et ¹⁶ O au sein de la couche de zircone pour l'échan- tillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C : (a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs estimés à partir des analyses SIMS.	146
4.25	Analyses par SIMS de l'échantillon T30-2 oxydé 131s à 1250 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : ${}^{18}O$, ${}^{16}O$, ${}^{1}H$, ${}^{58}Ni$ et ${}^{90}Zr^{16}O$	147
4.26	Profils de concentration des traceurs ¹⁸ O et ¹⁶ O au sein de la couche de zircone pour l'échan- tillon T30-2 oxydé 131s à 1250 °C : (a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs	
4.27	estimés à partir des analyses SIMS	148
4.28	Analyses par SIMS de l'échantillon T30-4 oxydé 450s à 1100 °C : Cartographies et profils	149
4.29	Profils de concentration des traceurs ¹⁸ O et ¹⁶ O au sein de la couche de zircone pour l'échan- tillon T30-4 oxydé 450s à 1100 °C : (a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs	190
	estimés à partir des analyses SIMS	151
4.30	Simulations représentant l'essai d'oxydation à 1200 °C de l'échantillon T30-1 oxydé 200s	155
4.31	Profils de diffusion isotopique pour l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C	156
4.32	Profils de diffusion des isotopes calculés par EKINOX-Zr à différents temps pour l'échantillon T30-1 oxydé 200s à 1200 °C.	157
4.33	Simulations représentant l'essai d'oxydation à 1250 °C de l'échantillon T30-2 oxydé 131s	159
4.34	Profils de diffusion isotopiques pour l'échantillon T30-2 : oxydation 131s à 1250 °C	160
4.35	Simulations représentant l'essai d'oxy dation à 1150 °C de l'échantillon T30-4 oxy dé 450s	162
4.36	Profils de diffusion isotopiques obtenus pour l'échantillon T30-4 : oxydation 450s à 1100 °C. $% \mathcal{C}^{(1)}$.	163
4.37	Coefficients de diffusion de l'oxygène entre 1100 et 1250 °C	165
4.38	Observation en microscopie optique de la coupe transverse polie de l'échantillon T30-9 recuit	
	sous vide 510s à 1200 °C	167
4.39	Observation en microscopie optique de la coupe transverse polie des échantillons	167
4.40	Analyses par SIMS de l'échantillon T30-5 recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pen- dant 1800s à 1100 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse	170
4 41	analyses : 10 O, 10 O, 11 H, 10 Ni et 12 CI 16 O	170
4.41	Profils de concentration des traceurs 10 O et 10 O au sein de la couche de zircone pour l'échan- tillen T20.5 requit gaug ride pendent 2180g puis grudetien pendent 1800g à 1100 °C ; (a)	
	thion 150-5 fecult sous vide pendant 2180s puis oxydation pendant 1800s à 1100 C : (a) Rapport des intensités $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs estimés à partir des analyses SIMS et	171
4.42	Analyses par SIMS de l'échantillon T30-6 recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pen- dant 1260s à 1150 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse	111
4 40	analysés : 18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et 90 Zr 16 O	172
4.43	Froms de concentration des traceurs ¹⁰ O et ¹⁰ O au sein de la couche de zircone pour l'échan- tillon T30-6 recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pendant 1260s à 1150 °C : (a) Rapport	1 50
4.44	des intensites $\frac{16}{16}$, (b) Profils quantitatils estimes a partir des analyses SIMS Analyses par SIMS de l'échantillon T30-7 recuit sous vide pendant 510s puis oxydé pendant	173
	900s à 1200 °C : Cartographies et profils obtenus pour les différents signaux de masse analysés : 18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et 90 Zr 16 O	174

4.45 4.46	Profils de concentration des traceurs ¹⁸ O et ¹⁶ O au sein de la couche de zircone pour l'échan- tillon T30-7 recuit sous vide pendant 510s puis oxydé pendant 900s à 1200 °C : (a) Rapport $\frac{^{18}O}{^{16}O+^{18}O}$, (b) Profils quantitatifs estimés à partir des analyses SIMS et microsonde électronique. Analyses par SIMS de l'échantillon T30-8 recuit sous vide pendant 350s puis oxydé pendant 660s à 1250 °C : Cartagraphics et profile obtenus pour les différents signature de magne analysés	175
	18 O, 16 O, 1 H, 58 Ni et 90 Zr 16 O	176
4.47	Ensemble des résultats obtenus pour l'échantillon 130-9 : recuit sous vide pendant 510s à 1200 °C.	179
4.48	Simulations représentant l'essai de l'échantillon T30-5 : recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C.	181
4.49	Profils de diffusion isotopiques obtenus pour l'échantillon T30-5 : recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C	182
4.50	Profils de diffusion isotopiques calculés à différents temps pour l'échantillon T30-5 recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C.	183
4.51	Simulations représentant l'essai de l'échantillon T30-6 : recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pendant 1260s à 1150 °C.	185
4.52	Profils de diffusion obtenus pour l'échantillon T30-6 : recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé pendant 1260s à 1150 °C.	186
4.53	Simulations représentant l'essai de l'échantillon T30-7 : recuit sous vide pendant 510s puis oxydé pendant 900s à 1200 °C.	188
4.54	Profils de diffusion isotopiques obtenus pour l'échantillon T30-7 : recuit sous vide pendant 510s puis oxydé pendant 900s à 1200 °C $(1 + 1)$	189
4.55	Fractographies MEB réalisées sur les couches d'oxyde externes des échantillons T30-5 et T30- 6. Les échantillons ont été fracturés dans leur largeur.	192
A.1	Représentations schématiques du déplacement de l'interface métal/oxyde. L'oxyde est à droite sur le schéma et le métal à gauche. La diffusion de l'oxygène se fait de droite à gauche 2	217
B.1 B.2 B.3	Photo du SIMS inter-universitaire de Toulouse situé à l'INSA [77]	220 221 221
C.1	Schéma de principe de la microsonde électronique.	224
D.1 D.2	Schéma de l'installation de la microsonde ERDA	226
D.3	ERDA. .	226 227
E.1 E.2	Profils de diffusion de l'oxygène mesurés à la microsonde électronnique	230 231
F.1 F.2 F.3	Profils SIMS bruts traversants de l'échantillon T30-5 recuit 2180s puis oxydé 1800s à 1100 °C. 2 Profils SIMS bruts traversants de l'échantillon T30-6 recuit 1020s puis oxydé 1260s à 1150 °C. 2 Profils SIMS bruts traversantes de l'échantillon T30-7 recuit 510s puis oxydé 900s à 1200 °C. 2	234 235 236
G.1	Cartographies ERDA réalisées sur les échantillons T30-5 et T30-6.	238

H.1	Simulations	COMSOL	pour connaitre	le temps de	chauffe de l'échantillon.		239
-----	-------------	--------	----------------	-------------	---------------------------	--	-----

Liste des tableaux

1.1	Compositions des alliages de type Zircaloy-4 optimisés [11]. Les teneurs sont données en % massique.	22
1.2	Alliages des échantillons utilisés dans les travaux de Pemsler [17]. Les concentrations sont	20
1.3	Correspondance entre la tension appliquée et l'épaisseur d'oxyde formée [17]	$\frac{29}{29}$
1.4	Récapitulatif des constantes d'oxydation $k_p = D_0 \times exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ des essais menés dans les années 1960 et 1970 [29]	39
1.5	Récapitulatif des teneurs en hydrogène des échantillons de Zy-4 en fonction des conditions d'oxydation utilisées dans l'étude de Négyesi et <i>al.</i> [44].	48
1.6	Récapitulatif des caractéristiques initiales des échantillons et des conditions d'oxydation APRP utilisés dans l'étude de Chuto et al. [3]	52
1.7	Récapitulatif des résultats obtenus sur les oxydations sous vapeur à 1200 °C des échantillons de Zircaloy-4 dans l'étude de Brachet et al. [40]	54
1.8	Coefficients de diffusion utilisés dans le code FROM [54]. Les coefficients ont été compilés par les auteurs à partir des références [57] à [62]. Les énergies d'activation sont données en (J.K.mol ⁻¹).	71
2.1	Réactions invariantes liées aux phases α -ZrO ₂ (phase monoclinique de la zircone) et β -ZrO ₂ (phase tétragonale de la zircone) [8]. Les concentrations $x(O)$ correspondent aux limites des domaines de phases.	78
21	Coefficients de diffusion de l'ovygène à 1200 °C [8]	00
3.2	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire	00
3.2 3.3	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H	00 00
3.2 3.3 3.4	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H	00 00 02
 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H	00 00 02 10
 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 4.1 4.2 	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H	00 00 02 10
 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 4.1 4.2 	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H	00 00 02 10 17
 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 4.1 4.2 4.3 	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H	00 00 02 10 17 17
 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 4.1 4.2 4.3 4.4 	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H	00 00 02 10 17 17 17 22
 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H	$00 \\ 00 \\ 00 \\ 02 \\ 10 \\ 17 \\ 17 \\ 17 \\ 22 \\ 22 \\ 22 \\ 10 \\ 17 \\ 17 \\ 22 \\ 22 \\ 10 \\ 17 \\ 17 \\ 22 \\ 22 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10$
$3.3 \\ 3.3 \\ 3.4 \\ 3.5 \\ 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \\ $	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H	00 00 02 10 17 17 17 22 22
$\begin{array}{c} 3.1 \\ 3.2 \\ 3.3 \\ 3.4 \\ 3.5 \\ 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \\ 4.7 \\ 4.7 \\ 1.0 \end{array}$	Concentrations d'oxygène (en %at) aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système ternaire Zr-O-H. 10 Temps physiques de chaque simulation réalisée avec EKINOX-Zr. 10 Détail des figures représentant les profils de diffusion de l'oxygène pour les oxydations d'échan- 10 Détail des figures représentant les profils de diffusion de l'oxygène pour les oxydations d'échan- 10 Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C pour deux système Zr-O-H et 11 Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C pour deux système Zr-O-H et 11 Coefficients de diffusion de l'oxygène à 1200 °C [8]. 11 Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C avec ThermoCalc et la Zircobase 11 Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C avec ThermoCalc et la Zircobase 11 Conditions initiales du modèle EKINOX-Zr pour la simulation du phénomène de dissolu- 11 Coefficients de diffusion de l'oxygène à 1200 °C [8]. 12 Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système Zy-4 - 0. 12 Conditions initiales du modèle EKINOX-Zr pour la simulation du phénomène de dissolu- 12 Conditions initiales du modèle EKINOX-Zr pour la simulation du phénomène de dissolu- 12 Conditions initiales du modèle EKINOX-Zr pour la simulation du phénomène de dissol	$00 \\ 00 \\ 00 \\ 00 \\ 00 \\ 10 \\ 17 \\ 17 \\ $

4.9	Conditions initiales du modèle EKINOX-Zr pour la simulation du phénomène de dissolu- tion/recroissance	126
4.10	Coefficients de diffusion de l'oxygène à 1200 °C, les valeurs de $D_{\alpha_{Zr}(O)diss}$ et D_{oxBT} ont été choisies pour ajuster la simulation aux données expérimentales, les autres valeurs sont issues	101
4 1 1	$de [\delta], \dots, \dots,$	131
4.11 4.12	Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées à 1200 °C avec un système Zy-4 - O Conditions initiales du modèle EKINOX-Zr pour la simulation du phénomène de dissolu-	131
	tion/recroissance	131
4.13	Comparaison des épaisseurs (en μ m) de phases calculées numériquement et mesurées expérimentalement pour l'oxydation pendant 200s à 1200 °C sur un échantillon avec 30 μ m de pré-oxyde	133
4.14	Durées d'oxydation pour les expériences de traceurs destinées à la mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone BT	135
4.15	Temps d'oxydation et de recuit pour les expériences de traceurs destinées à la mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ formée par dissolution de la zircone	100
4.16	BT	135
4 17	130-4. La surface des echantillons est estimee a 2,30 cm ²	143
4.17	et 1250 °C (T30-2)	143
4.18	Épaisseurs des phases mesurées sur la partie externe des échantillons oxydés à 1100 °C (T30-3) et 1150 °C (T30-4).	143
4.19	Coefficients de diffusion de l'oxygène utilisés pour simuler les expériences de traceurs. Les	159
4.20	Coefficients de diffusion de l'oxygène repris dans les travaux de Ma et al. [8]. Les coefficients	199
	sont exprimés en $(cm^2.s^{-1})$, R est la constante des gaz parfaits qui vaut 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T la température en (K)	153
4 21	Concentrations d'oxygène aux interfaces calculées avec les données de la Zircobase et utilisées	100
1.21	pour simuler les expériences de traceurs. Les concentrations sont en (%at)	153
4.22	Comparaison des épaisseurs de phases obtenues par le calcul et mesurées expérimentalement	154
4 99	sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-1 oxydé pendant 200s à 1200°C.	154
4.23	ment sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-2 oxydé pendant 131s à 1250 °C	158
4.24	Comparaison des épaisseurs de phases obtenues numériquement et mesurées expérimentale-	
4.05	ment sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-4 oxydé pendant 450s à 1100 °C	161
4.25	Mesures des gains de masse avant et après les experiences de traceurs. La surface des echan- tillons est de $2,30 \text{ cm}^2$	168
4.26	Épaisseurs des phases mesurées sur la moitié externe des échantillons oxydés à 1100 °C (T30-5) et 1150 °C (T30-6)	169
4.27	Épaisseurs des phases mesurées sur la moitié externe des échantillons oxydés à 1200 °C (T30-7)	108
1 90	et 1250 °C (T30-8).	168
4.20	Les concentrations sont en (%at)	178
4.29	Comparaison des épaisseurs de phases obtenues numériquement et mesurées expérimentale-	110
4.90	ment sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-9 recuit sous vide pendant 510s à 1200 °C.	179
4.30	Comparaison des epaisseurs de phases obtenues numeriquement et mesurées expérimentale- ment sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-5 recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé pendant 1800s à 1100 °C	180
4.31	Comparaison des épaisseurs de phases obtenues numériquement et mesurées expérimentale- ment sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-6 recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé	-
	pendant 1260s à 1150 °C	184

4.32	Comparaison des épaisseurs de phases obtenues numériquement et mesurées expérimentale-	
	ment sur la moitié extérieure de l'échantillon T30-7 recuit sous vide pendant 510s puis oxydé	
	pendant 900s à 1200 °C	187
H.1	Données utiles à la simulation COMSOL [75]	240

Annexe A

Modèle EKINOX-Zr : Algorithme de déplacement des interfaces.

Le déplacement des interfaces est régit par les équations 2.20 à 2.23 [73]. Ces équations agissent directement sur les épaisseurs e des tranches j, j + 1, i et i + 1 en fonction de la diffusion de l'oxygène. Pour éviter que l'épaisseur de ces tranches ne dépasse une fois et demie l'épaisseur standard e_0 , ou à contrario deviennent plus faible que la moitié de l'épaisseur standard, le modèle EKINOX-Zr est muni d'une subroutine capable de redistribuer les tranches en fonction de ces changements d'épaisseur. Prenons le cas de l'interface métal oxyde lors d'une croissance d'oxyde. A l'instant t (figure A.1 (a)), toutes les tranches sont à l'épaisseur standard e_0 . Une partie de l'oxygène qui diffuse jusqu'à l'interface métal/oxyde sert à la croissance de l'oxyde, il y a donc augmentation de l'épaisseur de la tranche i + 1 au détriment de la tranche i. Lorsque $e_i < \frac{1}{2} \times e_0$ (figure A.1 (b)), la subroutine fusionne la tranche i avec la tranche i - 1 dans une nouvelle tranche i (figure A.1 (c)). La concentration d'oxygène dans la nouvelle tranche i est alors donnée par l'équation A.1 et son épaisseur par l'équation A.2. L'interface métal/oxyde est donc déplacée d'un incrément vers l'intérieur de la gaine. Toutes les tranches d'indice supérieur à i sont alors décrémentées d'un rang. La discrétisation qui comptait n tranche au temps t, n'en compte plus que n - 1 au temps t_1 .

$$X_O^i(t_3) = \frac{X_O^{i-1}(t_2) \times e_{i-1}(t_2) + X_O^i(t_2) \times e_i(t_2)}{e_{i-1}(t_2) + e_i(t_2)}$$
(A.1)

$$e_i(t_3) = [e_i(t_2) + e_{i-1}(t_2)] < 1, 5 \times e_0$$
(A.2)

La diffusion de l'oxygène continuant, l'épaisseur de la tranche i + 1 continue de croître jusqu'à dépasser $1, 5 \times e_0$ (figure A.1 (d)). Dans ce cas la subroutine décale toutes les tranches d'oxyde d'indice supérieur à i selon l'équation A.3 vers la droite et crée une nouvelle tranche d'oxyde à l'interface métal/oxyde. Tous les indices supérieurs à i + 1 sont incrémentés d'un rang et la tranche i + 1 est scindée en deux tranches i + 1 et i + 2. L'épaisseur de la nouvelle tranche i + 2 est fixée à e_0 et sa concentration est attribuée selon l'équation A.4. L'épaisseur de la nouvelle tranche i + 1 est fixée selon l'équation A.5 et sa concentration selon l'équation A.6. La discrétisation compte n + 1 tranches au temps t_3 , la tranche supplémentaire étant une tranche d'oxyde, il y a donc croissance de l'oxyde.

$$p = i + 2 \ a \ n \quad X_O^{p+1}(t_3) = X_O^p(t_2)$$
 (A.3)

$$X_O^{i+2}(t_3) = X_O^{i+1}(t_2) \tag{A.4}$$

$$e_{i+1}(t_3) = [e_{i+1}(t_2) - e_0] > \frac{e_0}{2}$$
(A.5)

$$X_O^{i+1}(t_3) = C_{ox/\alpha} \tag{A.6}$$

La diffusion continuant, l'épaisseur de la tranche i + 1 va croître au détriment de la tranche i jusqu'à ce que les conditions sur les tranches amènent un nouveau déplacement de l'interface.


$$t_1 > t$$







 $\label{eq:Figure A.1-Représentations schématiques du déplacement de l'interface métal/oxyde. L'oxyde est à droite sur le schéma et le métal à gauche. La diffusion de l'oxygène se fait de droite à gauche.$

Annexe B

Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS)

Les expériences de traceurs réalisées dans cette étude ont donné lieu à des analyses en Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire afin d'obtenir les profils de diffusion des isotopes ¹⁶O et ¹⁸O de l'oxygène et localiser ces espèces dans le système. Les analyses SIMS ont été réalisées au Service Inter-Universitaire de l'Analyseur Ionique de Toulouse situé à l'INSA^I.

L'analyseur ionique de Toulouse est un appareil CAMECA IMS 4F6 (une photo de l'appareil est donnée dans la figure B.1 et un schéma de principe est donné dans la figure B.2). Le SIMS est équipé de deux sources d'ions primaires : une source d'ion césium Cs^+ et un duoplasmotron (O_2^+, O^-) . Une seule des deux sources est utilisée par analyse. Dans notre cas, nous utilisons des ions césium, car nous souhaitons analyser l'ion de l'oxygène qui est négatif. Le césium gazeux est obtenu par décomposition thermique d'un composé. Il est ensuite ionisé par collisions multiples dans une chambre à haute température (autour de 1100 °C) chauffée par bombardement électronique. Les ions primaires sont ensuite accélérés à une tension de 10 keV. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon par plusieurs lentilles électrostatiques, la résolution la plus fine avec la source d'ion césium est de 0,2 μ m. Pour obtenir l'extraction des ions secondaires (ici d'oxygène) l'échantillon est polarisé à une tension de -4500 V par rapport à une électrode à la masse [76]. L'interaction entre les ions et l'échantillon provoque une pulvérisation à la surface de l'échantillon qui donne naissance à des émissions secondaires d'ions et d'atomes (figure B.3). Les ions secondaires sont transportés jusqu'au spectromètre de masse où ils sont analysés. L'intensité du signal des ions secondaires d'un élément A est proportionnelle :

- à la densité de courant en ions primaires,
- à la surface pulvérisée,
- à la fraction en élément A dans l'échantillon,
- au nombre d'atomes A pulvérisés par ion primaire incident,
- au nombre d'atomes A éjectés sous forme d'ion (degré d'ionisation),
- aux effets de matrice sur l'élément A (modification du taux de pulvérisation en fonction de la matrice),
- au facteur de transmission du spectromètre.

Ce sont principalement les effets de matrice qui rendent la quantification difficile voire impossible dans des matériaux complexes multiphasés. L'analyse des CsA permet de s'affranchir partiellement des effets de matrice, il convient néanmoins de rester prudent lors de l'interprétation des profils lorsque la matrice varie d'un point à l'autre de l'échantillon.

Plusieurs informations sont disponibles dans l'analyse SIMS :

- Image ionique de la répartition des éléments en deux ou trois dimensions,
- Spectroscopie de masse,
- Analyse isotopique,
- Profils de répartition en profondeur des éléments,
- Profils de répartition en surface des éléments.

I. INSA : Institut National des Sciences Appliquées



FIGURE B.1 – Photo du SIMS inter-universitaire de Toulouse situé à l'INSA [77].

Il existe deux manières de réaliser des profils de concentration au SIMS. La première consiste à creuser l'échantillon. Cela est possible pour des profondeurs inférieures à quelques micromètres. Au-delà, la durée de l'analyse devient trop importante et le fond du cratère se dégrade. La seconde manière consiste à réaliser un balayage de la surface (c'est la méthode que nous avons utilisée dans cette étude) pour obtenir un dosage surfacique (en mode cartographie ou linéaire) de Cs¹⁸O, de Cs¹⁶O, de l'hydrogène, du nickel et zirconium.



FIGURE B.2 – Schéma de principe d'une SIMS. Détails : 1 Source d'ion Césium Cs⁺, 2 Source d'ion Duoplasmatron, 3 Filtrage magnétique du faisceau primaire, 4 Lentille à immersion, 5 Échantillon, 6 Système de transfert dynamique, 7 Optique de transfert, 8 Fente d'entrée, 9 Secteur électrostatique, 10 Fente d'énergie, 11 Lentille du spectromètre, 12 Spectromètre, 13 Secteur magnétique, 14 Fente de sortie, 15 Lentilles de projection, 16 Système de détection, 17 Déflecteur, 18 Galette de microcanaux, 19 Écran fluorescent, 20 Déflecteur, 21 Cage de Faraday, 22 Multiplicateur d'électrons. Source : [77].



FIGURE B.3 – Schéma de la pulvérisation dans le SIMS.

Annexe C

Microsonde électronique (ou de Castaing)

La microsonde électronique disponible au service de Recherche en Métallurgie Appliquée du CEA de Saclay est un modèle CAMECA SX100.

La microsonde électronique (ou microsonde de Castaing) est une technique qui permet de faire de l'imagerie, de la mesure quantitative d'éléments et de la cartographie chimique à une échelle micrométrique. L'analyse quantitative donne accès à la composition des phases en présence dans les échantillons.

Dans la microsonde, l'échantillon est bombardé par un faisceau électronique. L'interaction entre le faisceau et les atomes de l'échantillon produit une émission de rayons X qui sont collectés par des spectromètres à dispersion de longueur d'onde. En sortie, plusieurs détecteurs permettent d'obtenir les cartographies et les mesures quantitatives. La poire d'interaction du faisceau est d'environ 1 μ m³. Afin de pouvoir détecter le plus grand nombre d'éléments, la microsonde est munie de quatre spectromètres tous munis d'un monochromateur permettant de sélectionner les longueurs d'onde à analyser et d'un détecteur de rayons X. Un monochromateur est un cristal qui ne réfléchit qu'une seule longueur d'onde dans les conditions de Bragg.

Dans cette étude, les analyses microsonde ont servi à quantifier l'oxygène, l'étain, le fer, le chrome et le zirconium dans des échantillons de Zircaloy-4. La détection des éléments légers étant délicate, les échantillons subissent un protocole de préparation bien précis. Les enrobages sont polis mécaniquement sur papier SiC (800, 1200, 2400 et 4000) puis sur pâtes diamantées (3 et 1 μ m). Ils sont ensuite polis électro-mécaniquement à l'OPS-HF pour éliminer la couche de contamination en oxygène due au polissage mécanique. Il subsiste une couche de contamination après cette opération, mais elle est parfaitement connue, et son influence peut donc être corrigée sur les profils de mesure de l'oxygène en utilisant un échantillon de référence.



FIGURE C.1 – Schéma de principe de la microsonde électronique.

Annexe D

Analyse par faisceau d'ions (μ -ERDA) [78]

Certains des échantillons de cette étude ont été analysés en microsonde μ -ERDA pour obtenir un dosage en surface (sous forme de cartographie) de l'hydrogène qu'ils contiennent.

La microsonde nucléaire μ -ERDA est un dispositif expérimental disponible au Laboratoire Pierre Süe (CEA-CNRS) sur le centre d'études nucléaires de Saclay. La microsonde nucléaire est composée de trois parties principales :

- Un accélérateur Van de Graff de tension variable entre 0,75 et 3,75 MV qui permet de créer le faisceau d'ions.
- Une ligne d'analyse pour échantillons non-irradiés (en bas sur le schéma de la figure G.1).
- Une ligne d'analyse pour échantillons irradiés (à gauche sur le schéma de la figure G.1), cette ligne est équipée de casemates avec télémanipulateurs pour la manipulation des échantillons irradiés.

Il est possible d'utiliser plusieurs ions pour réaliser les analyses μ -ERDA, dans notre étude les hélions 4 ont été créés à partir de l'hélium. L'hélium contenu dans la bouteille est excité par radio-fréquences jusqu'à obtenir un plasma ionisé. Les hélions sont ensuite accélérés jusqu'à 3 MeV par l'accélérateur Van de Graff puis envoyés dans la ligne. Un aimant de sélection permet de diriger le faisceau d'ion dans la ligne utilisée. Il permet aussi de limiter la dispersion énergétique des particules autour de l'énergie nominale. Les lignes de faisceau sont équipées de dispositifs permettant de focaliser et de contrôler la taille du faisceau afin d'obtenir un micro-faisceau. Le micro-faisceau d'hélions est ensuite focalisé et envoyé sur l'échantillon. L'échantillon étant épais, le micro-faisceau arrive en incidence rasante sur l'échantillon, ce qui provoque un élargissement du faisceau dans la direction parallèle à la surface de l'échantillon. L'arrivée du faisceau sur l'échantillon et les différents détecteurs sont schématisés dans la figure D.2. Une photo de la chambre d'analyse est donnée dans la figure D.3. Les hélions entrent en collision avec les atomes contenus dans l'échantillon et quand ils frappent un atome d'hydrogène (de masse atomique plus faible que l'hélium comme l'hydrogène) celui-ci peut alors s'échapper de l'échantillon et venir frapper le détecteur d'hydrogène. La résolution maximale qu'il est possible d'atteindre est de $10\mu g/g$ pour l'hydrogène. Afin d'obtenir une quantité suffisante d'informations pour pouvoir quantifier l'hydrogène, le bombardement dure en moyenne six heures par échantillon.



FIGURE D.1 – Schéma de l'installation de la microsonde ERDA.



 $\label{eq:FIGURE D.2-Schéma de l'arrivée du faisceau sur l'échantillon et les différents détecteurs dans la microson$ de ERDA.



 $\ensuremath{\mathsf{Figure}}$ D.3 – Chambre d'analyse de la microson de ERDA.

Annexe E

Analyses microsonde complémentaires réalisées sur les échantillons de la seconde série des expériences de traceurs

La figure E.1 présente les profils de diffusion de l'oxygène mesurés dans les échantillons T30-5, T30-6 et T30-7. Tous les profils présentent un gradient d'oxygène dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$. On remarque que selon les échantillons, les profils dans la phase $\exp(\beta_{Zr})$ sont fortement bruités, cela est probablement dû à la couche de contamination en oxygène résultant des opérations de polissage.

La figure E.2 présente les profils de concentration des éléments d'alliage mesurés à la microsonde sur l'échantillon T30-7. Seul cet échantillon est présenté ici car il est représentatif des résultats obtenus sur les autres échantillons. Les profils du fer et du chrome (figure E.2 (a) et (b)) montrent bien une ségrégation préférentielle de ces éléments dans la phase $\exp(\beta_{Zr})$ comme cela a été montré dans [35]. Ces deux éléments étant β -gènes. Le profil de l'étain (figure E.2 (c)) ne montre pas de ségrégation préférentiel de l'étain, pourtant élément α -gène, entre les deux phases.



(a) Profil de diffusion de l'oxygène mesuré à la microsonde dans (b) Profil de diffusion de l'oxygène mesuré à la microsonde dans l'échantillon T30-5 recuit sous vide 1800
s puis oxydé 2180s à
l'échantillon T30-6 recuit sous vide 1020s puis oxydé 1260s à
 1150 °C



(c) Profil de diffusion de l'oxygène mesuré à la microson de dans l'échantillon T30-7 recuit sous vide 900s puis oxy dé 510s à 1200 °C

FIGURE E.1 – Profils de diffusion de l'oxygène mesurés à la microsonde électronnique.



(a) Profil de fer dans l'échantillon T30-7



(b) Profil de chrome dans l'échantillon T30-7

T30-7





FIGURE E.2 – Profils des étalements d'alliage mesurés à la microsonde.

Annexe F

Analyses SIMS complémentaires réalisées sur les échantillons de la seconde série des expériences de traceurs

Les échantillons T30-5, T30-6 et T30-7 ont fait l'objet d'analyses SIMS complémentaires. Des profils de concentration traversants ont été mesurés sur ces trois échantillons. La mesure est faite de l'extérieur vers l'intérieur de la gaine, c'est-à-dire de gauche à droite sur les profils. Les résultats sont donnés dans les paragraphes suivants.

F.1 Profils mesurés sur les échantillons

F.1.1 Échantillon T30-5, recuit sous vide pendant 2180s puis oxydé sous mélange ${}^{18}O_2/{}^{16}O_2$ pendant 1800s à 1100 °C :

Les profils bruts obtenus après l'analyse SIMS linéaires sont présentés dans la figure F.1. Le profil brut d'¹⁸O présente un dissymétrie de diffusion dans le métal. On peut observer un profil de diffusion dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ externe (à gauche sur le profil), alors qu'en phase $\alpha_{Zr}(O)$ interne, le profil semble perturbé par un changement de matrice qui se voit aussi sur le profil de la ⁹⁰Zr¹⁶O. Le profil brut de l'hydrogène montre bien un enrichissement préférentiel de la phase $ex-\beta_{Zr}$ par rapport aux autres phases, ce qui vient confirmer les conclusions de l'étude [35].

F.1.2 Échantillon T30-6, recuit sous vide pendant 1020s puis oxydé sous mélange ${}^{18}O_2/{}^{16}O_2$ pendant 1260s à 1150 °C :

Les profils bruts obtenus après l'analyse SIMS linéaires sont présentés dans la figure F.2. Contrairement aux profils de l'échantillon T30-5, ici, le profil brut d'¹⁸O présente bien un profil de diffusion dans les phases $\alpha_{Zr}(O)$ externe (à gauche sur le profil) et interne (à droite). Sur cet échantillon, le profil brut de l'hydrogène semble montrer un enrichissement préférentiel de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ par rapport à la phase ex- β_{Zr} . Ce résultat diffère des conclusions de [35].

F.1.3 Échantillon T30-7, recuit sous vide pendant 510s puis oxydé sous mélange ${}^{18}O_2/{}^{16}O_2$ pendant 900s à 1200 °C :

Les profils bruts obtenus après l'analyse SIMS linéaire sont présentés dans la figure F.3. Comme pour l'échantillon T30-6, le profil brut d'¹⁸O présente bien un profil de diffusion dans les phases $\alpha_{Zr}(O)$ externe (à gauche) et interne (à droite). Ici encore, le profil brut de l'hydrogène semble montrer une ségrégation préférentielle de l'hydrogène dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ par rapport à la phase ex- β_{Zr} . Une nouvelle fois, ce résultat est différent de ceux de [35].

F.2 Discussions

Les profils bruts de l'hydrogène semblent montrer, pour les échantillons T30-6 et T30-7, que l'hydrogène aurait tendance à se concentrer préférentiellement dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ plutôt que dans la phase $\exp(\beta_{Zr})$. Cette ségrégation particulière diverge des conclusions de [35], il se peut qu'elle soit due à des effets de matrice dans le SIMS entre les phases $\alpha_{Zr}(O)$ et $\exp(\beta_{Zr})$. Étant donné qu'il n'est pas possible d'avoir directement accès à la quantité d'hydrogène dans chaque phase, les échantillons T30-5 et T30-6 ont été analysés en μ -ERDA. Les résultats de cette analyse sont portés en annexe G.



FIGURE F.1 – Profils SIMS bruts traversants de l'échantillon T30-5 recuit 2180s puis oxydé 1800s à 1100 °C.



FIGURE F.2 – Profils SIMS bruts traversants de l'échantillon T30-6 recuit 1020s puis oxydé 1260s à 1150 °C.



FIGURE F.3 – Profils SIMS bruts traversantes de l'échantillon T30-7 recuit 510s puis oxydé 900s à 1200 °C.

Annexe G

Analyses μ -ERDA réalisées sur les échantillons T30-5 et T30-6 de la seconde série des expériences de traceurs

Les profiles linéaires réalisés au SIMS^I ont montré que sur les échantillons T30-6 et T30-7, les enrichissement en hydrogène étaient plus importants dans la phase $\alpha_{Zr}(O)$ que dans la phase β_{Zr} . Ces résultats diffèrent des conclusions de l'étude [35] qui conclut qu'à haute température, l'hydrogène se concentre massivement dans la phase β_{Zr} . Afin d'avoir une idée précise des concentrations en hydrogène dans chaque phase, deux échantillons ont été analysés en μ -ERDA. L'échantillon T30-6 est celui qui présentait les plus fortes concentrations en hydrogène (d'après le SIMS) dans les phases $\alpha_{Zr}(O)$, cet échantillon a donc été analysé en μ -ERDA. Pour comparaison, l'échantillon T30-5, qui lui présente une concentration de l'hydrogène dans β_{Zr} a aussi été analysé.

G.1 Résultats

Les cartographies surfaciques réalisées sur les échantillons T30-5 et T30-6 sont présentées dans la figure G.1. En plus de l'hydrogène, le zirconium, le fer, le chrome, le calcium et le nickel ont été dosés pendant les analyses. Les dosages du calcium et du nickel permettent de délimiter les bords des échantillons. Le calcium permet de localiser la résine d'enrobage et le nickel, le dépôt électrolytique fait sur chaque échantillon. Sur les deux échantillons, en comparant les cartographies de l'hydrogène et du chrome ou du fer, on peut voir qu'il y a une concentration préférentielle d'hydrogène à l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$. Le traitement post-acquisition des cartographies a permis de quantifier les concentrations d'hydrogène dans chaque phase des échantillons :

- La phase $\alpha_{Zr}(O)$ de l'échantillon T30-5 contient en moyenne 62 ppm massique d'hydrogène.
- La phase β_{Zr} de l'échantillon T30-5 contient en moyenne 119 ppm massique d'hydrogène.
- Les zones sur-concentrées en hydrogène près de l'interface $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ sur l'échantillon T30-5 contiennent en moyenne 585 ppm massique d'hydrogène. Pour autant, ces zones ne représentent que 0,44 % de la cartographie.
- La phase $\alpha_{Zr}(O)$ de l'échantillon T30-6 contient en moyenne 65 ppm massique d'hydrogène.
- La phase β_{Zr} de l'échantillon T30-6 contient en moyenne 52 ppm massique d'hydrogène. $\alpha_{Zr}(O)/\beta_{Zr}$ sur l'échantillon T30-5 contiennent en moyenne 478 ppm massique d'hydrogène. Pour autant, ces zones ne représentent que 0,28 % de la cartographie.

G.2 Discussion

Les analyses ERDA montrent que les teneurs maximales observées sont de l'ordre de la centaine de ppm massique, ce qui est loin des 600 à 700 ppm massique que contenaient les échantillons en sortant de

I. Voir annexe F.



FIGURE G.1 – Cartographies ERDA réalisées sur les échantillons T30-5 et T30-6.

l'autoclave. Cela signifie que la majeure partie de l'hydrogène s'est désorbée pendant le recuit sous vide. Pour autant, il est vrai que les phases $\alpha_{Zr}(O)$ de l'échantillon T30-6 contiennent légèrement plus d'hydrogène que la phase β_{Zr} , ce qui, d'après le SIMS, est aussi le cas de l'échantillon T30-7. Il est possible que cette répartition inhabituelle de l'hydrogène soit due au refroidissement de l'échantillon. Dans les études de Le Saux et al. [2] et de Brachet et al. [35], le refroidissement des échantillons après l'oxydation à HT se fait par trempe dans un bain d'eau glacée. Dans nos essais, les échantillons sont refroidis rapidement en les déplaçant de la zone chaude à la zone froide. La vitesse de refroidissement est donc plus lente dans le cas des échantillons de cette étude. Ceci pourrait peut-être permettre une redistribution de l'hydrogène pendant le refroidissement.

Annexe H

Simulations réalisées sous COMSOL

Dans cette simulation, on considère que le chauffage se fait par rayonnenement uniquement (pour se placer dans la cas le plus défavorbale). Le flux de chaleur est alors donné par l'équation H.1 où σ est la constante de Stefan-Boltzmann qui vaut : 5,67 × 10⁻⁸ ($W.m^{-2}.K^{-4}$). Le tableau H.1 contient l'ensemble des données nécessaires à la simulation COMSOL. La figure H.1 (a) montre la courbe de chauffe de l'échantillon représentée dans la figure H.1 (b) (l'échantillon est modélisé comme une plaque de zirconium de 2 cm de long et 1 cm de large avec 30 µm de zircone sur ses surfaces les plus grandes). On voit sur la figure H.1 (a) qu'il faut moins de 8s à l'échantillon pour atteindre les 1200 °C de la température de consigne. Bien entendu, le temps de chauffe de l'échantillon est plus court lorsque la température de traitement est plus basse.

$$q = \epsilon \sigma \left(T_{ambiante}^4 - T_{\acute{e}chantillon}^4 \right) \tag{H.1}$$



(a) Représentation de l'échantillon dans la simulation COMSOL.

(b) Courbe de chauffage du cœur de l'échantillon calculée par COMSOL.



Données Zirconium Zircone $\begin{array}{l} 565+6, 11\times 10^{-2}\times T\\ -1, 14\times 10^{-7}\times \frac{1}{T^2} \end{array}$ Chaleur spécifique 355, 7 $C_p (J.kg^{-1}.K^{-1})$ $\begin{array}{c} 7,51\!+\!2,03\!\times\!10^{-3}\!\times\!T\!-\!1,45\!\times\!10^{-5}\!\times\! \\ T^2+7,67\times10^{-9}\times T^3 \end{array}$ Conductivité thermique 0,708 $k \; (W.m^{-1}.K^{-1})$ $5800(1-3(7,08\times 10^{-6}\times T-2,34\times$ Masse volumique $6595, 2-0, 1477 \times T$ $\rho \; (\mathrm{kg.m^{-3}})$ $10^{-3}))$ Emissivité ϵ (sans $0,808642 - 50 \times ep_{ox}, ep_{ox}$ en μm _

unité)

TABLE H.1 – Données utiles à la simulation COMSOL [75].