



**HAL**  
open science

# Études des mécanismes couplés d'interaction et de changement de phases en milieu oxydant de phases liquides métalliques en conditions d'accidents graves nucléaires à haute température

Sarah Thilliez

► **To cite this version:**

Sarah Thilliez. Études des mécanismes couplés d'interaction et de changement de phases en milieu oxydant de phases liquides métalliques en conditions d'accidents graves nucléaires à haute température. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2022. Français. NNT : 2022ORLE1063 . tel-04457275

**HAL Id: tel-04457275**

**<https://theses.hal.science/tel-04457275>**

Submitted on 14 Feb 2024

**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 D'ORLÉANS

## ÉCOLE DOCTORALE

ÉNERGIE - MATÉRIAUX - SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Laboratoire d'Études et d'Expérimentations pour les Accidents Graves  
CEA Cadarache

# THÈSE

 présentée par :

**Sarah THILLIEZ**

soutenue le : 27 septembre 2022

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique

**Études des mécanismes couplés d'interaction et de  
changement de phases en milieu oxydant de phases  
liquides métalliques en conditions d'accidents graves  
nucléaires à haute température**

### THÈSE dirigée par :

Jacques POIRIER  
Emmanuel DE BILBAO

Professeur Émérite, CEMHTI, Université d'Orléans  
Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans

### THÈSE encadrée par :

Pascal PILUSO  
Jules DELACROIX

Directeur de Recherches, CEA Cadarache  
Ingénieur chercheur, CEA Cadarache

### RAPPORTEURS :

Suzanne GIORGIO  
Yves WOUTERS

Professeur, Université Aix Marseille  
Professeur, Université de Grenoble Alpes

---

### JURY :

René GUINEBRETIÈRE  
Suzanne GIORGIO  
Yves WOUTERS  
Carine Petitjean  
Jacques POIRIER  
Emmanuel DE BILBAO  
Pascal PILUSO  
Jules DELACROIX

Professeur, Université de Limoges, Président du jury  
Professeur, Université Aix Marseille  
Professeur, Université de Grenoble Alpes  
Maître de conférences, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine  
Professeur Émérite, CEMHTI, Université d'Orléans  
Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans  
Directeur de Recherches, CEA Cadarache  
Ingénieur chercheur, CEA Cadarache



# Remerciements

Après quatre ans de thèse et de travail jalonnés de haut et de bas, il était temps d'écrire la dernière partie de ce manuscrit afin de clore ce chapitre. J'aimerais remercier les différentes personnes qui ont participé à cette aventure et qui ont permis à cette dernière d'aboutir de la meilleure des façons.

Dans un premier temps, je souhaite adresser mes remerciements aux membres du jury. Un grand merci à Monsieur Yves Wouters d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et d'avoir lu avec attention ainsi que minutie le manuscrit. Un grand merci à Madame Suzanne Giorgio qui a rempli à merveille le rôle de rapporteure avant et pendant la soutenance de thèse. Je souhaite également adresser mes remerciements à Monsieur René Guinebretière d'avoir accepté le rôle de président du jury lors de la soutenance de thèse. Je tiens également à remercier Karine Petitjean pour son attention et ses questions pertinentes lors de la soutenance de thèse.

Je remercie Jacques Poirier et Emmanuel de Bilbao d'avoir dirigé et co-dirigé ce travail de thèse.

Je tiens également à adresser mes plus sincères remerciements à Pascal Piluso et Jules Delacroix pour avoir encadré ce travail de thèse et pour leur confiance.

Merci Pascal pour ces conversations passionnantes autant professionnelles que personnelles et pour ton soutien sans faille. Tout au long de ce travail, tu as toujours cru en moi et m'as poussé à donner le meilleur de moi-même. Tu m'as enseigné énormément de choses et tu m'as inculqué une culture ainsi qu'une rigueur scientifique qui me seront indispensables pour mon futur. Merci pour tout !

Un grand merci à Jules qui a été d'un grand soutien scientifique et humain lors de cette aventure. Tu as toujours été là que ce soit dans les bons ou mauvais moments. Tu m'as aidé quand des impasses se présentaient en proposant des solutions efficaces. Tu m'as également aidé à sortir la tête de l'eau dans les moments compliqués ce qui m'a permis de rebondir. Je te remercie pour tout.

J'aimerais remercier Christophe Journeau pour les conversations enrichissantes que nous avons mené. Merci, pour tes encouragements et ta curiosité.

Un grand merci à Laurent Brissonneau pour les analyses métallographiques MEB-EDS ainsi que leurs interprétations. Merci pour les conversations scientifiques que nous avons pu avoir ainsi que pour l'intérêt et la curiosité dont tu as fait preuve.

Je ne pouvais pas mentionner le MEB-EDS sans parler de Josselin Gousseau qui m'a formé à l'art de la préparation des échantillons et de leurs observations. Merci pour tout Josselin !

Je remercie également Aurore, Sid et Romain qui ont rendu les heures de préparation et notamment de polissage de zirconium plus vivantes et plus amusantes !

Les essais expérimentaux décrits dans ce manuscrit n'auraient pas pu avoir lieu sans l'excellente équipe technique du LEAG. Merci Fred, Nico et Pascal pour votre gentillesse, votre bonne humeur et votre aide au cours de ces trois années. Je remercie également Renaud pour m'avoir accompagnée sur quasiment toutes les campagnes expérimentales (zonée ou non) ainsi que sur le travail avec le spectromètre de masse. Un grand merci à Diego, le maestro du contrôle commande et le dompteur de générateur, sans qui une campagne expérimentale n'aurait pas pu être menée ! Merci également à Muriel, pour sa bonne humeur et son efficacité redoutable pour faire face à toutes sortes de situations très CEA.

Au-delà de l'aventure scientifique et professionnelle qu'est une thèse, cette expérience m'a permis de rencontrer des personnes extraordinaires qui sont devenues des amis qui me sont chers et ce pour longtemps je l'espère !

Je pense à Laure, mon binôme infernal, les pauses café où on refaisait le monde et l'échange de potins vont me manquer ! Merci pour ton soutien, ta bonne humeur et ton optimisme, tu as été d'une grande aide durant ces trois ans. Merci également à François pour ton soutien, tes conseils avisés et ta confiance. Nos discussions sur le géant vert ou la ruche vont également me manquer !

Adrien et Thomas, je vous remercie du fond du cœur pour tout. Vous m'avez soutenu lors des moments difficiles (et il y en a eu !) Merci pour les bouffées d'oxygène que ce soit à Aix en Provence ou bien dans les calanques. Vous êtes des personnes incroyables et je suis très heureuse de vous compter parmi

mes amis ! Je vous attends de pied ferme pour refaire le monde autour d'une bière, d'un pastis ou d'un spritz. Hugo, merci pour ta bonne humeur et ton humour (parfois douteux !). J'ai grandement apprécié nos discussions notamment lors de nos sessions d'observations au MEB. Je me souviendrai de nos matchs de shifumi et de nos virées jusqu'à Rapsodie ainsi que l'établissement du record de vitesse en Twizy (52 km/h !). J'espère que nous aurons l'occasion de nous revoir notamment pour ta soutenance de thèse ! Mike, merci pour ta bonne humeur et nos conversations autant scientifiques que personnelles. J'espère que nous nous recroiserons à l'avenir pour déguster une bière et discuter cinéma ! Vincent, merci pour les sorties à Pertuis et nos discussions passées à refaire le monde ! J'espère également te revoir très prochainement ! Je tiens également à remercier Aubin, Simon, Faouzi, et Hubert pour votre bonne humeur et votre gentillesse ! Je remercie également Benjamin mon co-bureau. Merci également à Elodie, Clarisse, Antoine et JB pour les bonnes soirées passées ensemble !

Marion, je pense que je n'ai jamais eu l'occasion de te remercier proprement pour tout ce que tu as fait depuis le début de la prépa de l'école d'ingénieur jusqu'à la soutenance de thèse. Tu es une personne extraordinaire ! Merci pour ton soutien indéfectible, ta gentillesse, ton écoute, ta bonne humeur et bien d'autres choses. Merci de m'avoir accompagnée le jour le plus stressant de ma vie (ah la soutenance !). Je pense que tu as participé bien plus que tu ne le penses au bon déroulé de cette journée bien particulière. Les mots me manquent pour t'exprimer à quel point tu es importante. Tu es une amie très précieuse et j'espère que tu le resteras pour longtemps !

Pour finir, je dédie cette partie à ma mère, mon père et ma sœur ainsi qu'à mon compagnon sans qui rien de tout cela n'aurait pu voir le jour. Vous m'avez porté dans cette aventure et je pense que je n'aurais pas pu y arriver sans vous. Vous m'avez ramassé à la petite cuillère de nombreuses fois et vous avez toujours réussi à me booster. Je suis désolée de vous avoir tant inquiétés. Je pense que je n'arriverai jamais à vous exprimer à quel point je vous remercie pour tout ce que vous avez fait.

# Plan du manuscrit

<b><u>Introduction et contexte du travail.....</u></b>	<b><u>7</u></b>
<b><u>Chapitre I- État de l'art : Les accidents graves en centrales nucléaires et l'oxydation à haute température .....</u></b>	<b><u>11</u></b>
I-1. Les accidents graves nucléaires .....	12
I-1.1. Généralités sur les accidents graves en centrales nucléaires.....	12
I-1.2. Expériences intégrales et oxydation du corium .....	16
I-1.3. Oxydation des métaux liquides d'intérêts .....	19
I-2. Généralités et phénoménologie de l'oxydation à haute température à l'état solide.....	25
I-2.1. Phénomène de sorption .....	25
I-2.2. Réactions d'oxydation .....	25
I-2.3. Étude de la cinétique d'oxydation d'un matériau .....	26
I-3. Étude cinétique et mécanismes d'oxydation associés : cas du fer et du zirconium.....	30
I-3.1. Le fer .....	30
I-3.2. Le zirconium .....	33
I-4. Synthèse et Conclusion.....	36
<b><u>Chapitre II- Matériaux et méthodes expérimentales .....</u></b>	<b><u>39</u></b>
II-1. Matériaux .....	40
II-1.1. Gaz.....	40
II-1.2. Échantillons de fer et de zirconium .....	40
II-1.3. Préparation des échantillons.....	40
II-2. Description générale de l'installation VITI.....	41
II-3. Configuration générale du banc d'essai VITOX.....	42
II-3.1. Description du banc d'essai .....	42
II-3.2. Éléments céramiques du montage .....	44
II-3.3. Paramètres des essais VITOX.....	45
II-3.4. Mesure de la température .....	46
II-3.5. Protocole expérimental .....	48
II-3.6. Caractérisation métallographique et par Diffraction des Rayons X des échantillons oxydés .....	50
II-4. Banc d'essai VITOX en mode oxygène.....	53
II-4.1. Banc d'oxydation.....	53
II-4.2. Mesure de l'oxygène : oxymètre .....	54
II-4.3. Qualification en gaz du banc d'oxydation .....	55
II-5. Banc d'essai VITOX en mode vapeur d'eau .....	58
II-5.1. Banc générateur de vapeur sèche.....	59
II-5.2. Calorifugeage des lignes d'entrée et de sortie .....	60
II-5.3. Mesure de l'hydrogène : analyseur de gaz résiduel .....	61
II-5.4. Mise en service .....	63
II-6. Protocole d'analyses des essais en configuration VITOX.....	67

II-6.1. Pesée des échantillons et définition du taux d'oxydation statique.....	67
II-6.2. Méthode de post-traitement des données de l'oxymètre.....	68
II-6.3. Méthode de post-traitement des données de l'analyseur de gaz résiduel .....	70
II-6.4. Aide à l'interprétation cinétique.....	71

### **Chapitre III- Résultats expérimentaux et interprétation : le fer à l'état liquide.. 75**

<u>III-1. Plan d'expériences.....</u>	<u>76</u>
<u>III-2. Étude de l'oxydation du fer liquide sous atmosphère dioxygène.....</u>	<u>77</u>
III-2.1. Étude et analyse de l'oxydation-Approche statique.....	77
III-2.2. Étude et analyse de l'oxydation-Approche dynamique.....	79
III-2.3. Analyses post-mortem : MEB-EDS.....	80
III-2.4. Pyromètre vidéo.....	87
III-2.5. Phénoménologie de l'oxydation du fer liquide .....	89
<u>III-3. Étude de l'oxydation du fer sous vapeur d'eau .....</u>	<u>91</u>
III-3.1. Étude et analyse de l'oxydation-Approche statique.....	91
III-3.2. Établissement des lois cinétiques en dynamique .....	91
III-3.3. Cinétique de production du dihydrogène .....	93
III-3.4. Analyses post-mortem : MEB-EDS.....	94
<u>III-4. Discussion.....</u>	<u>96</u>
III-4.1. Impact de la nature de l'atmosphère oxydante .....	96
III-4.2. Comparaison avec l'oxydation du fer solide .....	98
<u>III-5. Conclusion .....</u>	<u>100</u>

### **Chapitre IV- Résultats expérimentaux et interprétation : le zirconium à l'état liquide..... 101**

<u>IV-1. Plan d'expériences .....</u>	<u>102</u>
<u>IV-2. Étude de l'oxydation du zirconium sous atmosphère de dioxygène .....</u>	<u>103</u>
IV-2.1. Étude et analyse de l'oxydation-Approche statique .....	103
IV-2.2. Étude et analyse de l'oxydation-Approche dynamique .....	105
IV-2.3. Analyses post-mortem.....	108
IV-2.4. Phénoménologie de l'oxydation du zirconium liquide.....	115
<u>IV-3. Étude de l'oxydation du zirconium sous vapeur d'eau.....</u>	<u>118</u>
IV-3.1. Étude et analyse de l'oxydation-Approche statique .....	118
IV-3.2. Établissement des lois cinétiques en dynamique.....	119
IV-3.3. Cinétique de production du dihydrogène.....	121
IV-3.4. Analyses post-mortem : MEB-EDS .....	121
<u>IV-4. Discussion .....</u>	<u>124</u>
IV-4.1. Influence de la nature du gaz oxydant sur l'oxydation du zirconium liquide .....	124
IV-4.2. Comparaison avec l'oxydation du zircaloy sous vapeur d'eau à l'état solide.....	126
<u>IV-5. Conclusion.....</u>	<u>129</u>

### **Conclusions et perspectives .....** **131**





# Introduction et contexte du travail

L'oxydation des métaux et des alliages fait l'objet de nombreuses études ces dernières années afin de mieux comprendre ce phénomène (cinétique, mécanismes) et d'en prévenir les conséquences sur les objets du quotidien qui nous entoure (voitures, structures métalliques, ...). L'oxydation des métaux et des alliages au sens général peut se diviser en deux groupes : l'oxydation à basse température et l'oxydation à haute température qui se produit à plus de 500°C. L'oxydation à haute température peut impacter divers domaines industriels tels que l'aéronautique, l'incinération de déchets, ou encore le nucléaire dans certaines conditions bien particulières.

- **Le parc nucléaire en France**

En 2021, l'énergie nucléaire représente 78,2% de la production d'électricité en France (source [www.edf.fr](http://www.edf.fr)). Actuellement, le parc nucléaire français compte 19 centrales nucléaires réparties sur l'ensemble du territoire. Les centrales nucléaires sont équipées de Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), 58 au total (source [www.edf.fr](http://www.edf.fr)), dont le fonctionnement général est présenté ci-dessous.

- **Conception des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP)**

Un REP est constitué d'un cœur lui-même composé d'assemblages combustibles. Le cœur du réacteur est placé dans une cuve en acier 16MND5 remplie d'eau liquide maintenue à une pression de 155 bars et à une température de 300°C [1] (Figure 1 a)).

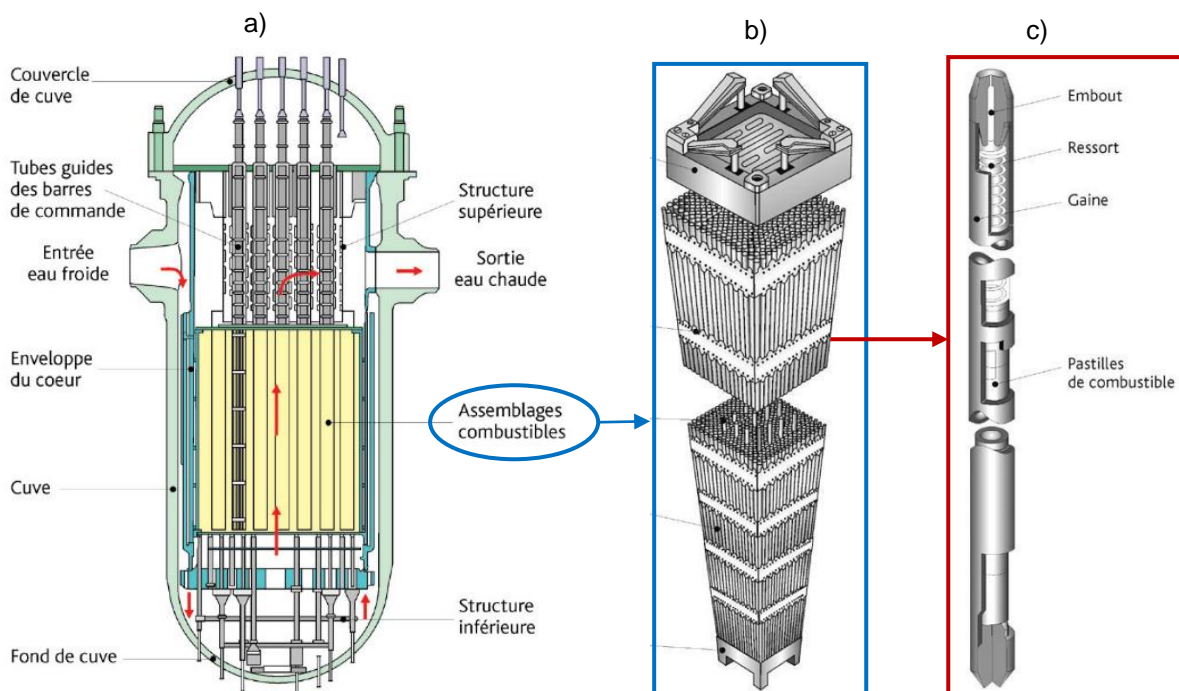


Figure 1 : Schémas en coupe a) d'une cuve de REP (Fessenheim), b) d'un assemblage combustible et c) d'un crayon de combustible [1].

Les assemblages combustibles sont composés de plusieurs crayons de combustible maintenus entre eux par une structure en zircaloy (alliage à base de zirconium) [1] (Figure 1 b)). L'appellation crayon de combustible désigne un empilement de pastilles de combustible nucléaire,  $\text{UO}_2$  ou  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  (combustible MOX) entourées d'une gaine en zircaloy (Figure 1 c)) [1].

Le cœur du réacteur est le siège de réactions en chaîne contrôlées de fission nucléaire. Cette réaction en chaîne est contrôlée par des barres de commande qui sont composées de matériaux neutrophages tels que le carbure de bore ou l'alliage argent-indium-cadmium. Les réactions de fission nucléaire dans le cœur du réacteur dégagent de la chaleur, qui est évacuée par la circulation d'eau dans la cuve du réacteur et dans le circuit primaire. L'eau chaude qui sort de la cuve du réacteur est redirigée vers un

échangeur de chaleur aussi appelé générateur de vapeur. La chaleur de l'eau du circuit primaire est transférée à l'eau du circuit secondaire qui se vaporise ce qui permet d'activer des turbines et convertir l'énergie thermique en énergie électrique (Figure 2).

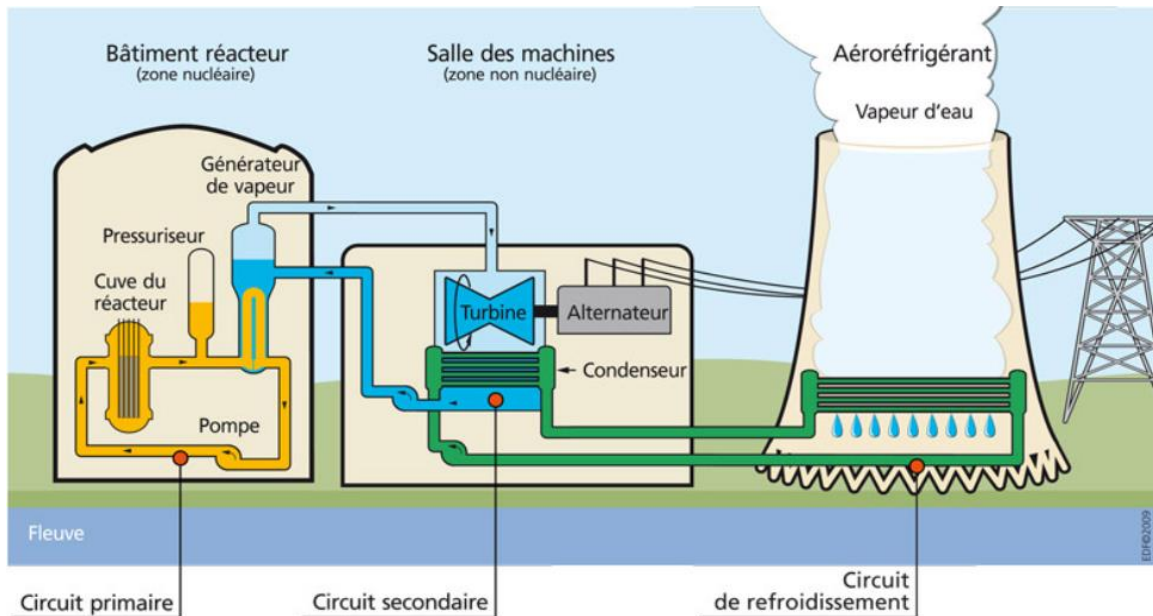


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une centrale nucléaire avec aéroréfrigérant (source : [www.irsn.fr](http://www.irsn.fr)).

Afin d'assurer le bon fonctionnement des réacteurs nucléaires et de limiter les incidents lors de l'exploitation de ces derniers, le concept de défense en profondeur a été déployé dans les centrales nucléaires.

- **Sureté des centrales nucléaires : concept de défense en profondeur**

Le concept de défense en profondeur a été introduit dans les années 1970 [1]. Ce concept repose sur 5 niveaux de défense successifs qui permettent de prévenir l'apparition et de compenser de potentielles défaillances techniques, humaines ou organisationnelles lors de l'exploitation d'un réacteur [1] (Figure 3).



Figure 3 : Niveaux de défense en profondeur d'un réacteur et objectifs associés (source : [www.irsn.fr](http://www.irsn.fr)).

Le concept de défense en profondeur vise également à la mise en place de barrières de confinement permettant de limiter les rejets radiologiques en cas d'incident ou accident. Ces dernières sont au nombre de trois et comprennent :

- la gaine en zircaloy des assemblages de combustibles,
- la cuve du réacteur,
- l'enceinte de confinement qui abrite la cuve et le circuit primaire du réacteur.

Le concept de défense en profondeur ainsi que la mise en place des trois barrières de confinement permettent notamment de limiter les conséquences d'un accident grave nucléaire.

### • **Concept d'accident grave nucléaire**

La notion d'accident grave nucléaires existe dès la fusion partielle ou totale du cœur du réacteur [1]. Ce type d'accident peut se produire notamment lors de la perte de circulation d'eau dans le circuit primaire. L'arrêt de la circulation d'eau dans le circuit primaire peut être due à des défaillances techniques et humaines (accident de la centrale de Three Miles Island en 1979) ou à des agressions environnementales (accident de la centrale de Fukushima Daiichi en 2011). La température dans le cœur augmente et la fusion de ce dernier entraîne la formation d'un corium liquide. Par analogie avec le domaine de la volcanologie, le corium liquide peut être décrit comme un magma radioactif composé des éléments du cœur du réacteur (combustible nucléaire, gaine de zircaloy, structures en acier, barre de commande, ...). Tout au long de l'accident, le corium va être au contact d'une atmosphère chargée en vapeur d'eau et en oxygène. Il résulte de cette interaction, une oxydation du corium qui peut entraîner plusieurs conséquences dont notamment :

- un dégagement de dihydrogène pouvant entraîner une détonation puis une déflagration,
- une modification des propriétés thermo-physiques du corium (viscosité, tension de surface, ...),
- une modification des propriétés thermo-chimiques du corium (température de fusion/solidification, capacité calorifique, ...).

Tous ces phénomènes peuvent avoir un effet sur le déroulement d'un accident grave et les différents scénarios qui en découlent.

Actuellement, un nombre limité d'études se sont intéressées spécifiquement au phénomène d'oxydation du corium liquide par la vapeur d'eau ou le dioxygène. En effet, ces études ont été menées avec des expériences intégrales c'est-à-dire représentatives d'un scénario ou d'une configuration pouvant survenir lors d'un accident grave et avec des compositions chimiques de corium complexes. Par le nombre de phénomènes se produisant durant ces expériences intégrales ainsi que par la multitude d'éléments chimiques présents dans le corium liquide, la définition de lois cinétiques et mécanismes d'oxydation du corium reste un défi scientifique et technologique.

### • **Problématique et objectifs de la thèse**

L'objectif principal de ce travail de thèse est dédié à l'établissement de lois cinétiques d'oxydation fiables à partir d'une analyse fine des mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation des phases liquides du corium dans des conditions représentatives d'un accident grave.

Pour cela, un moyen expérimental analytique, nommé VITOX (VITI-OXidation), dédié spécifiquement à l'étude de l'oxydation du corium a été développé afin de répondre à la problématique des essais intégraux à savoir les aspects multiphasiques, multi-physiques et multi-échelles. Le système chimique étudié, le corium, a été simplifié en limitant sa composition à certains éléments majeurs qui le constituent : le zirconium et le fer. Cette simplification de la composition chimique du système permet une meilleure compréhension des cinétiques d'oxydation en jeu, pour établir les mécanismes d'interaction entre du corium liquide et une atmosphère oxydante. Il s'agit notamment :

- de déterminer la cinétique et les mécanismes d'oxydation du fer et du zirconium à l'état liquide de manière expérimentale,
- de déterminer la cinétique de dégagement du dihydrogène lors de l'oxydation du fer et du zirconium à l'état liquide,
- d'identifier les phases oxydes ainsi que leurs localisations à l'issue d'un essai d'oxydation,
- de déterminer l'influence de la nature de l'atmosphère oxydante (vapeur d'eau ou oxygène) sur la cinétique et les mécanismes d'oxydation du fer et du zirconium à l'état liquide,
- de proposer une phénoménologie d'oxydation du fer et du zirconium à l'état liquide.

La figure 4 résume les objectifs et les problématiques de ce travail de thèse.

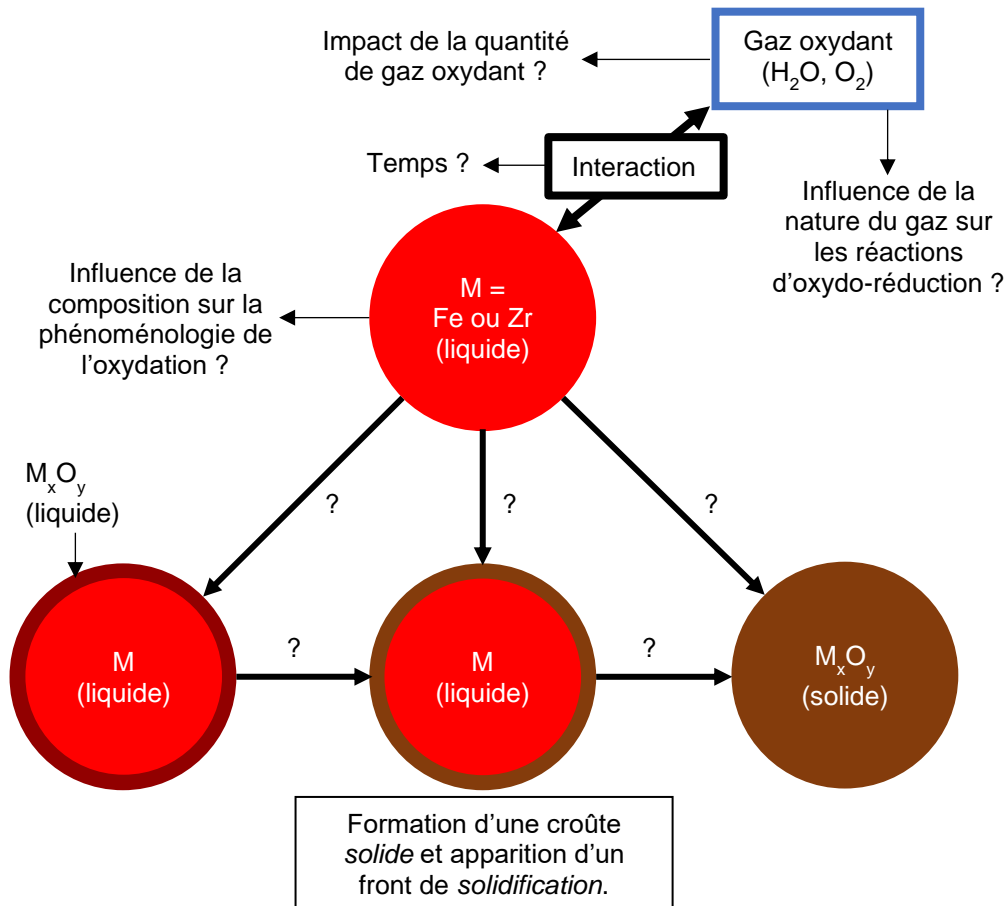


Figure 4 : Objectifs et problématiques du travail de thèse.

### • Structure du mémoire

Le premier chapitre reviendra sur l'état de l'art pour les accidents graves de réacteurs nucléaires. Il s'agira de décrire la phénoménologie d'un accident grave. L'impact du phénomène d'oxydation du corium lors d'un accident sera plus précisément détaillé. Les limitations des expériences intégrales quant à l'étude de l'oxydation du corium liquide seront analysées. L'état des connaissances et une revue critique de l'oxydation du fer liquide et de systèmes chimiques analogues au zirconium liquide seront présentés. De plus, afin de mieux appréhender les phénomènes d'oxydation, notamment lors de la formation d'une couche solide, le chapitre 1 présentera l'état de l'art sur la phénoménologie de l'oxydation à l'état solide ainsi que la cinétique et les mécanismes d'oxydation du fer et du zirconium à l'état solide.

Le second chapitre décrira le dispositif expérimental VITOX développé, qualifié et mis en œuvre durant ce travail de thèse. Il s'agira notamment de présenter les éléments constitutifs de VITOX, les matériaux utilisés, le protocole expérimental ainsi que les méthodes de post-traitement des données de sortie du dispositif expérimental.

Les résultats des essais d'oxydation menés sur le fer liquide (chapitre 3) et sur le zirconium liquide (chapitre 4) sous oxygène et vapeur d'eau seront ensuite détaillés notamment les cinétiques d'oxydation déduites des essais VITOX ainsi que les analyses post-mortem associées. Les phénoménologies de l'oxydation du fer liquide et du zirconium seront également explicitées. La discussion portera également sur l'impact de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation du fer liquide et du zirconium liquide.

Une conclusion générale contenant les résultats des essais VITOX ainsi que les perspectives envisagées clôturera ce mémoire de thèse.

## **Chapitre I- État de l'art : Les accidents graves en centrales nucléaires et l'oxydation à haute température**

**Résumé :** *Le chapitre 1 revient sur la notion d'accident grave nucléaire et présente un rapide historique des accidents graves nucléaires survenus ces 45 dernières années. Une description des différents phénomènes pouvant se produire lors d'un accident. À cette occasion, l'impact de l'oxydation du corium sur le déroulement de l'accident est présenté. Afin de quantifier l'impact du phénomène d'oxydation du corium durant un accident, plusieurs études à l'aide de dispositifs expérimentaux intégraux ont été menées et les résultats de ces études sont présentés et les limites de ces dernières sont exposées. Par la suite, des études d'oxydation menées sur des métaux liquides et notamment le fer liquide sont présentées et discutées. Étant donné que la littérature, trouvée au cours de ce travail de thèse, traitant de l'oxydation de métaux est ténue, il a été décidé de s'intéresser à la phénoménologie de l'oxydation des métaux solides et plus particulièrement aux concepts pouvant être communs à l'oxydation de métaux solides et liquides. Pour finir, une étude bibliographique a été menée sur l'oxydation du fer et du zirconium à l'état solide sous dioxygène et vapeur d'eau afin de quantifier le potentiel impact de la vapeur d'eau sur les mécanismes et cinétiques d'oxydation.*

## I-1. Les accidents graves nucléaires

### I-1.1. Généralités sur les accidents graves en centrales nucléaires

#### I-1.1.1. Les accidents graves nucléaires dans l'histoire

##### I-1.1.1.1. Définition d'un accident grave nucléaire

Un accident grave nucléaire ou accident de fusion du cœur peut être défini comme une fusion plus ou moins étendue du cœur du réacteur [1, 2]. Ce type d'accident est rare et peut survenir après une série cumulée de dysfonctionnements (humains, matériels ou organisationnels) [1].

Les accidents (et plus largement les incidents) dans le domaine du nucléaire sont classés sur l'échelle INES. L'échelle INES est un outil permettant la qualification d'un évènement nucléaire et qui sert aux Autorités de Sûreté Nucléaires nationales pour définir les mesures à prendre en fonction de l'évènement. Cette échelle sert également à communiquer vers le public pour expliquer le degré de gravité de l'évènement [3]. Cette échelle comprend 8 niveaux allant de 0 à 7 et sont représentés sur la figure I-1.

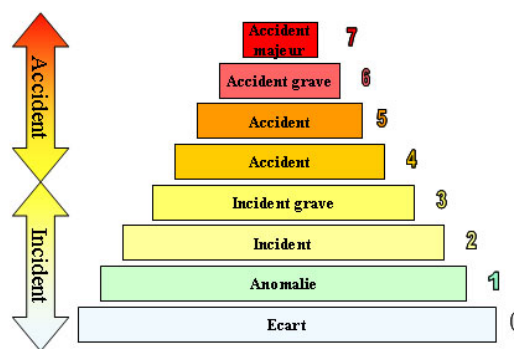


Figure I-1 : Représentation de l'échelle INES ([www.irsn.fr](http://www.irsn.fr)).

Le classement des accidents et incidents dans le domaine nucléaire repose sur trois critères [3] :

- l'impact des rejets radioactifs à l'extérieur du site nucléaire sur la population et l'environnement,
- l'impact de l'évènement à l'intérieur du site nucléaire sur les travailleurs et l'installation en elle-même,
- l'impact sur la défense en profondeur du réacteur, c'est-à-dire les diverses mesures mises en place pour éviter l'accident (ou l'incident) et n'ayant pas fonctionné.

Deux accidents graves ont été catégorisés niveau 7 : l'accident de Tchernobyl en 1986 et plus récemment l'accident de Fukushima en 2011. Un accident de niveau 5 est également survenu en 1979, il s'agit de l'accident de Three Mile Island (classé a posteriori). Ces trois accidents font figure de *référence* dans le domaine des accidents graves de réacteurs nucléaires industriels et sont à présent brièvement décrits.

##### I-1.1.1.2. Three Mile Island

La centrale nucléaire de Three Mile Island située aux États-Unis est composée de deux réacteurs type REP (Réacteur à Eau Pressurisée). Le 28 mars 1979, le cœur du réacteur numéro 2 (TMI-2) entre en fusion et deviendra le premier accident nucléaire industriel [4].

L'accident TMI-2 a été un choc considérable car à cette époque, les acteurs du domaine nucléaire n'avaient pas envisagé que le cœur d'un réacteur puisse fondre [1]. La fusion du cœur du réacteur est due à une série de défaillances techniques et d'erreurs humaines qui ont entraîné le dénoyage du cœur et la perte du refroidissement avec pour conséquence une montée en température rapide. Un magma liquide, formé au-delà de 2700°C et composé des différents éléments du cœur du réacteur (combustible UO<sub>2</sub>, gaines de zircaloy, structures en acier, ...), appelé corium, s'est alors formé et relocalisé en partie dans le fond de cuve. Le corium a pu être refroidi par injection d'eau environ 200 minutes après le début de l'accident grave et le corium s'est arrêté au niveau de la deuxième barrière de confinement. Aucun dommage sur la cuve ou l'enceinte de confinement n'a été déploré. L'ouverture de la cuve en 1984 et les opérations de démantèlement jusqu'en 1990 permettront de constater que, lors de l'accident, 50% du cœur du réacteur ont été endommagés et que 20 tonnes de corium ont été formées (Figure I-2) [2].

L'accident de Three Miles Island a été le point de départ de nombreux programmes de recherche sur les accidents graves nucléaires [2].

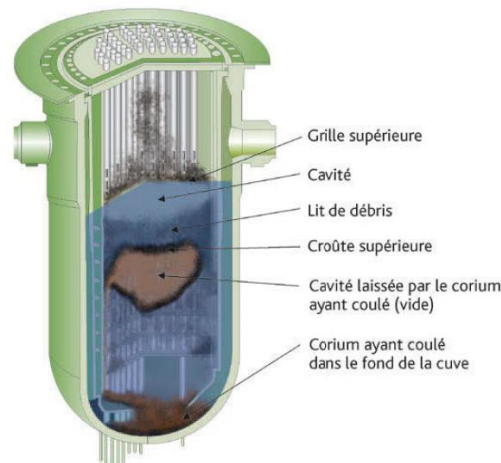


Figure I-2 : État final du cœur du cœur de TMI-2 [5].

#### I-1.1.1.3. Tchernobyl

La centrale de Tchernobyl, située en Ukraine, est composée de 4 tranches abritant 4 réacteurs RBMK (Réacteur de grande puissance à tube de forces) [6]. Le 26 avril 1986, le réacteur numéro 4 explose à la suite d'un essai de sûreté visant à vérifier le fonctionnement du groupe de turbo-alternateur en cas de perte du réseau électrique de la centrale [1]. Cet essai de sûreté non qualifié sur un réacteur échelle 1 a été effectué dans des conditions non optimales et au mépris des procédures de conduite du réacteur. Une succession d'événements et d'erreurs ont conduit à l'explosion du cœur du réacteur. L'explosion couplée à l'absence d'une enceinte de confinement autour du cœur du réacteur a mené au relâchement conséquent des produits de fission et d'une partie du cœur du réacteur sur le site de la centrale et dans l'atmosphère pendant plusieurs jours [5]. Des études effectuées après l'accident ont suggéré qu'une température de 2600°C a été atteinte au sein du cœur du réacteur [1]. En l'absence de moyens de refroidissement après l'explosion, sous l'effet de la puissance résiduelle et, à cause de l'oxydation fortement exothermique du zircaloy par l'oxygène de l'air ou l'eau, la température a augmenté de nouveau et provoqué la formation de corium liquide. Le corium liquide s'est propagé dans les étages inférieurs du réacteur et s'est arrêté au rez-de-chaussée (pied d'éléphant, Figure I-3).



Figure I-3 : Coulée de corium connue sous le nom de pied d'éléphant [2].

#### I-1.1.1.4. Fukushima Daiichi

La centrale de Fukushima Daiichi située au Japon est composée de 6 réacteurs de type REB (Réacteur à Eau Bouillante). Le jour du tremblement de terre et du tsunami, les réacteurs 1, 2 et 3 étaient en fonctionnement nominal et les réacteurs 4, 5 et 6 étaient à l'arrêt. Un séisme de magnitude 9 a provoqué la perte de l'alimentation électrique de la centrale ce qui a déclenché l'insertion des barres de contrôle dans les cœurs des réacteurs 1, 2 et 3 et le démarrage des groupes électrogènes de secours [7]. Cependant, un tsunami survenu au large des côtes du Japon a formé une vague importante atteignant

+14 m à Fukushima et noyant les groupes électrogènes au diesel de secours. La perte de ces groupes électrogènes a engendré l'arrêt du refroidissement des cœurs des réacteurs 1, 2 et 3 même si les batteries de secours ont pu sauvegarder les réacteurs pendant un certain temps. Le dénoyage a entraîné l'échauffement du combustible, la formation de vapeur, l'oxydation des gaines en zircaloy (tant que la quantité d'eau présente le permettait) ainsi que la perte de la première barrière avec relâchement des produits de fission. En l'absence de refroidissement, du corium se forme et se relocalise en fond de cuve. Durant ce processus, le corium peut s'oxyder si la quantité d'eau dans le réacteur n'est pas épuisée. Les cuves des réacteurs 1 et 3 ont été ensuite percées, et il est supposé que la totalité de l'inventaire combustible se soit déversée sur le béton (piédestal), alors que pour le réacteur 2, seule une partie de l'inventaire se serait déversée en dehors de la cuve [7]. Dans tous les cas, les différentes réactions d'oxydation par la vapeur d'eau du corium ou des gaines de zircaloy ont formé du dihydrogène en très grande quantité, provoquant des explosions dihydrogène à l'extérieur des enceintes de confinement des réacteurs 1, 3 et 4 [7].

## I-1.1.2. Déroulement général d'un accident grave

### I-1.1.2.1. Formation du corium et progression du corium

Les trois accidents graves de réacteurs nucléaires survenus depuis 1979 ont généré des programmes de R&D conséquents pour étudier et modéliser la phénoménologie de formation et de progression du corium dans les réacteurs à eau type REP, REB, CANDU (*CANada Deuterium Uranium*), RBMK. La phénoménologie ci-après décrit la progression d'un accident grave à la suite de la perte du réfrigérant (eau).

Dans ce cas de figure, le niveau d'eau dans la cuve du réacteur diminue et les assemblages de combustibles ne sont plus totalement plongés dans l'eau [1]. La puissance résiduelle (ou chaleur résiduelle) du combustible n'est plus évacuée ce qui entraîne un échauffement des crayons de combustibles. Cet échauffement engendre plusieurs conséquences. Tout d'abord, cela induit une déformation des gaines en zircaloy entre 700 et 900°C. Les gaines gonflent ou s'écrasent contre le combustible nucléaire. Dans un second temps des eutectiques  $UO_2-Zr$  se forment et résultent en une phase liquide entre 1200 et 1400°C [1]. En parallèle, la paroi externe de la gaine en Zircaloy subit une accélération de son oxydation par la vapeur d'eau surchauffée à partir de 1200°C. Ce phénomène d'oxydation est à l'origine d'un dégagement important de dihydrogène, d'un échauffement ainsi que d'une fragilisation de la gaine (transition monoclinique/tétraogonale de la zircone). La réaction d'oxydation du zirconium avec la vapeur d'eau est connue pour être fortement exothermique, de l'ordre de 600 à 700 kJ par mole de zirconium oxydé [1, 2]. La chaleur dégagée par la réaction d'oxydation chauffe l'assemblage combustible et conduit à un emballement de la réaction d'oxydation du zircaloy, ce terme de chaleur venant s'ajouter à la puissance résiduelle. Le dihydrogène produit par la réaction d'oxydation peut alors mener, dans certaines conditions, notamment de compositions, à une déflagration s'accompagnant parfois d'une détonation [1]. De manière plus générale, l'augmentation de la température provoque la fusion des éléments du cœur du réacteur tels que les structures en acier, les barres de commande, et le zircaloy non oxydé des gaines. Le combustible nucléaire vierge  $UO_2$  est caractérisé par une température de fusion à la pression atmosphérique de 2800°C. Mais, le combustible irradié aura une composition élémentaire différente (formations des produits de fission et des actinides mineurs), donc une température de liquidus différente. La formation d'eutectiques avec le zirconium contenu dans les gaines peut entraîner la formation de phases liquides à plus basse température [1]. La figure I-4 résume les phénomènes clés qui se produisent en début d'accident grave lorsque la température augmente.



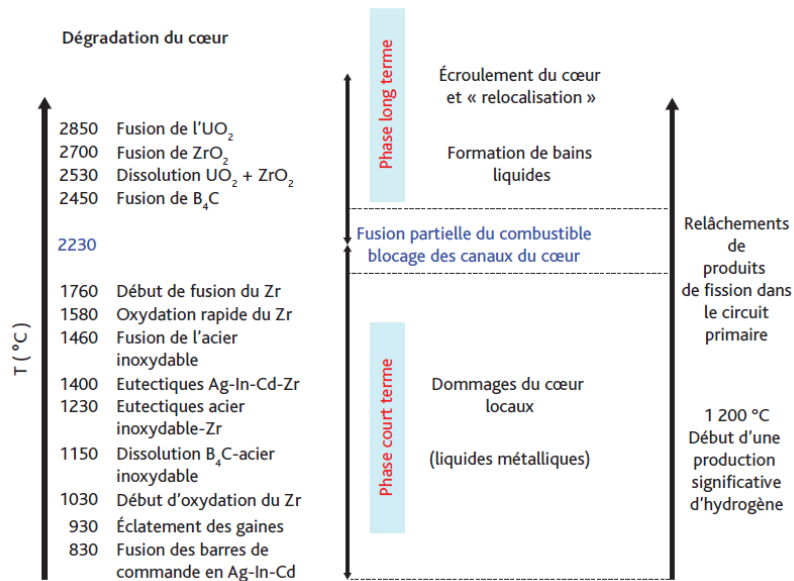


Figure I-4 : Températures des phénomènes se produisant dans un réacteur accidenté [1].

Les matériaux fondus forment le magma liquide appelé corium. Le cœur du réacteur peut alors s'effondrer partiellement ou totalement et s'écouler vers le fond de la cuve du réacteur jusqu'à la plaque de supportage des assemblages puis au-delà pour un REP [1]. Lors de sa relocalisation, le corium peut interagir avec l'eau résiduelle présente dans le fond de cuve : dans ce cas, une Interaction Corium Eau (ICE) peut se produire en cuve.

#### I-1.1.2.2. Interaction Corium Eau

Dans cette configuration, des jets de corium peuvent entrer en contact avec de l'eau liquide. Ceci entraîne la fragmentation du jet et la formation de gouttes de corium qui vont être entourées d'un mélange gazeux composé majoritairement de vapeur d'eau (Figure I-5).

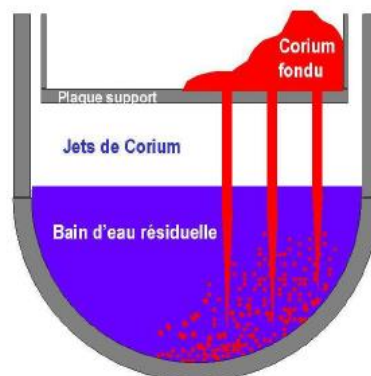


Figure I-5 : Interaction entre des jets de corium liquide et l'eau résiduelle (ICE) [8].

Le temps d'interaction entre une goutte de corium et la vapeur d'eau est de l'ordre de quelques secondes [8]. Si le système reste dans cet état, l'ICE est similaire à une trempe thermique. Mais ce type de phénomène peut également déboucher sur une explosion vapeur si le système est modifié par la déstabilisation du film vapeur entourant la goutte de corium. La déstabilisation du film vapeur entourant quelques gouttes de corium suffit à provoquer une onde de pression débouchant sur la propagation de l'onde et une explosion vapeur pouvant endommager la cuve du réacteur. Plusieurs mécanismes entrent en jeu durant une ICE comme l'état physique du corium solide ou liquide, ou constitué d'un mélange solide/liquide, les propriétés thermo physiques du corium comme la viscosité ou la tension de surface liquide/gaz, le taux de présence de la phase gazeuse ou taux de vide entre les gouttes de corium, la fragmentation des particules ainsi que l'oxydation par la vapeur d'eau et la

formation de dihydrogène. Ce dernier mécanisme qui joue pourtant un rôle clé dans la phénoménologie de l'Interaction Corium Eau et de l'Explosion vapeur n'est pas bien compris à ce jour, et nécessite des études pour pouvoir produire des modèles fiables d'oxydation de goutte de corium.

Par la suite, le corium peut former un lit de débris dans le fond de la cuve. Si ce lit de débris s'assèche par manque d'adjonction d'eau ou parce que le refroidissement n'est pas assez efficace, un bain de corium liquide peut se former en fond de cuve pouvant déboucher sur la rupture de la cuve [8].

### I-1.1.2.3. Refroidissement d'un bain de corium

Afin de refroidir le bain de corium, de l'eau peut être injectée dans le réacteur accidenté. En cas de stratégie de mitigation de rétention en cuve et de refroidissement externe, le bain de corium peut se stratifier par gravité en une série de couches immiscibles et de densité différente (Figure I-6). Des phénomènes de diffusion d'éléments se produisent alors dans ces conditions.

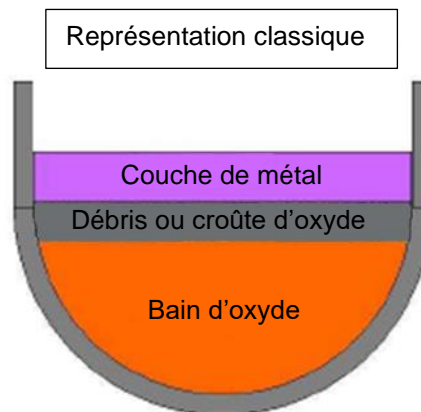


Figure I-6 : Configuration théorique d'un bain de corium [8].

Lorsque l'eau est injectée, le liquide métallique à la surface de bain se retrouve au contact d'un mélange majoritairement composé de vapeur d'eau. L'alliage métallique est initialement composé majoritairement de l'acier inoxydable provenant des internes de la cuve, mais il va ensuite s'enrichir en éléments du corium (uranium et zirconium) [9].

Dans ces conditions, les temps d'interaction entre la vapeur d'eau et cet alliage initialement liquide de corium (Fe, Zr, U) sont de l'ordre de la minute voire de l'heure. L'oxydation qui résulte de l'interaction entre la vapeur d'eau et la phase métallique liquide provoque un dégagement de dihydrogène conditionné à la cinétique d'oxydation du bain de corium liquide actuellement peu connue. Par ailleurs, il existe également une incertitude quant à la nature de la couche d'oxyde formée. En effet, il est possible que cette dernière soit perméable à la vapeur d'eau du fait de la présence de fissures, ou de porosités et cela aurait un impact sur la cinétique d'oxydation du corium et par extension sur le dégagement de dihydrogène. Comme dans le cas de l'ICE, l'impact de l'oxydation du corium sur le refroidissement d'un bain de corium ainsi que la production de dihydrogène est un domaine d'étude à compléter.

## I-1.2. Expériences intégrales et oxydation du corium

### I-1.2.1. Configuration ICE

Un des objectifs principaux des études expérimentales s'intéressant à l'Interaction Corium Eau est de comprendre et de modéliser de manière fiable les mécanismes mis en jeu afin d'anticiper au mieux les conséquences d'une explosion vapeur en cuve et de quantifier les paramètres d'influence.

Ces essais -à l'instar de ceux réalisés sur l'installation KROTOS de la plateforme PLINIUS du CEA-Cadarache- n'ont donc pas pour vocation l'étude isolée de la cinétique d'oxydation du corium, phénomène qui reste prépondérant, mais une étude couplée ayant un impact sur l'ensemble des mécanismes mis en jeu lors de l'ICE/Explosion vapeur.

De manière simplifiée, les essais ICE se déroulent généralement de la manière suivante :

- fusion d'un mélange représentatif d'un corium totalement oxydé  $UO_2-ZrO_2$  ou sous-oxydé  $UO_2-ZrO_2-Zr$  (parfois avec ajout d'acier inoxydable) à haute température et surchauffé ( $T_{liquidus}+200^\circ C$ ) [10],
- largage du mélange fondu dans une section verticale d'essai remplie d'eau,
- prémélange/fragmentation grossière du jet, par chute gravitaire,

- application d'un « trigger » artificiel (ou déclencheur) ou non pour déclencher l'explosion vapeur.

Les sections d'essais des essais ICE sont instrumentées à l'aide de divers capteurs afin de suivre en ligne l'évolution de la pression et de la température. Des caméras rapides sont également utilisées pour filmer l'arrivée du jet de corium avant son entrée dans l'eau. Une analyse des films de radioscopie X enregistrés durant les essais permettent de suivre en dynamique l'évolution des trois phases : corium, vapeur et eau [10]. L'utilisation d'un spectromètre de masse permet de suivre en ligne la production de dihydrogène durant les essais ICE [11].

Outre la production de dihydrogène par des réactions d'oxydation à haute température, il est important de tenir compte également du dégagement de H<sub>2</sub> produit lors de la dissociation thermique de l'eau (Réaction I-1).



La réaction de dissociation thermique de l'eau débute à 1500°C et devient non négligeable dans la gamme de température entre 2800 et 3000°C, domaine pouvant être atteint lors d'accidents graves (Figure I-7). Si le phénomène de dissociation thermique de la vapeur d'eau n'est pas pris en compte lors de l'interprétation des essais ICE, cela peut induire une surestimation de la cinétique d'oxydation du corium.

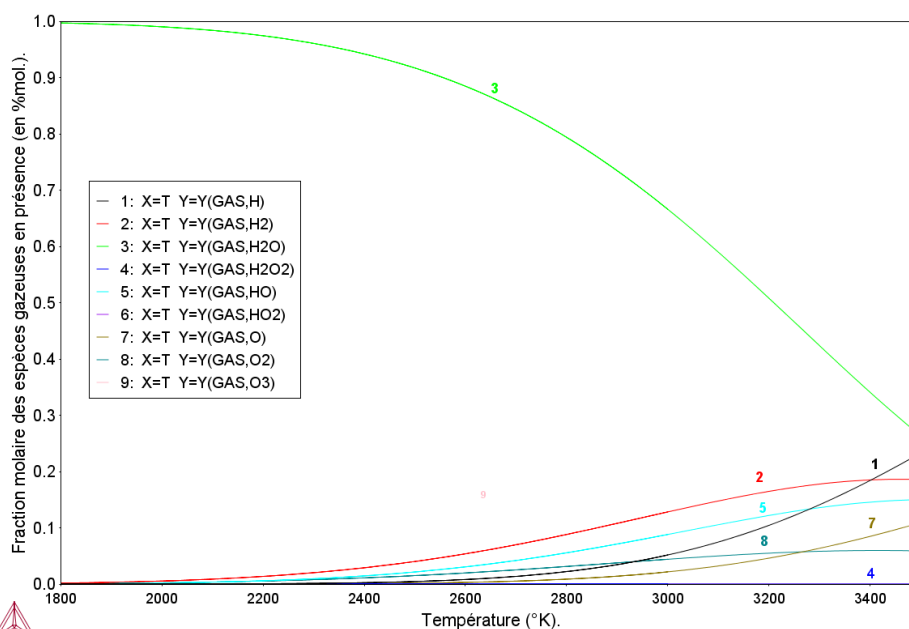


Figure I-7 : Évolution de la fraction molaire de H<sub>2</sub> en fonction de la température lors de la dissociation thermique de la vapeur d'eau (calculé avec le logiciel Thermo-Calc version 2019 [12] a et la base de données TAF-ID version 10 [13]).

Au-delà de cet aspect, les essais ICE sont des expériences intégrales, elles englobent de fait de multiples phénomènes physiques se produisant à différentes échelles et représentatifs d'un scénario accident grave dans un réacteur nucléaire. Il est délicat dans ces conditions d'isoler la cinétique d'oxydation du corium. Pour pouvoir déterminer la cinétique d'oxydation du corium de manière fine, il apparaît pertinent de mettre en place un dispositif expérimental analytique à l'échelle locale, et à haute température spécialement dédié.

### I-1.2.2. Configuration du bain de corium

Une fraction de la littérature traite d'expériences intégrales portant en partie sur l'oxydation d'un bain de corium liquide sous vapeur d'eau [14, 15, 16]. Les essais effectués s'intéressent en premier lieu à la stratification des bains de corium et au phénomène d'inversion des phases métalliques et oxydes.

L'introduction de gaz oxydant dans ces essais d'oxydation vise à quantifier l'impact de l'oxydation sur le phénomène de stratification et d'inversion de phase. Les auteurs ont toutefois pu déterminer que :

- la vitesse d'oxydation du corium serait contrôlée en partie par le transfert de masse de l'oxygène de la phase gaz vers la surface du bain liquide [15, 16],
- la présence d'une croûte d'oxyde formée, dans les tous premiers instants, agirait comme une barrière de diffusion si elle ne présente pas de fissures [14],

Cependant, la cinétique d'oxydation du corium n'a pas été déterminée [16].

Comme dans le cas des essais s'intéressant à l'ICE, ces conclusions sont à prendre avec précautions. En effet, comme mentionné dans [14, 15, 16], l'étude de l'oxydation de bain de corium fait intervenir de nombreux phénomènes physiques avec un couplage fort. Sur la base de ce constat, il est difficile de découpler la cinétique d'oxydation du corium tant les phénomènes physiques pouvant l'impacter sont multiples, en particulier en ce qui concerne le contrôle de la quantité de vapeur d'eau réellement en interaction avec la surface libre du corium à l'état liquide. Il convient également de noter que les compositions de corium utilisées ont été partiellement maîtrisées d'où une difficulté à établir une cinétique d'oxydation du corium.

De plus, dans le cadre de leurs tests d'oxydation, les auteurs mentionnent un état dit « *oxidant starvation* » c'est-à-dire limité par l'apport d'espèces oxydantes : cette notion sous-entend que les régimes utilisés pour l'apport de gaz oxydant restent toujours en deçà des capacités réelles de consommation d'oxygène du bain de corium.

Ce type de phénoménologie a été étudié dans d'autres domaines hors nucléaires. C'est notamment le cas des études sur l'oxydation du carbure de silicium menés par Zancanaro et al. [17] et Hun [18]. Les auteurs ont montré que selon la vitesse de consommation de l'oxygène par l'échantillon et de la pression partielle d'oxygène initialement injecté, il est possible que la réaction d'oxydation soit limitée par le transfert de masse de l'oxygène de la phase gazeuse vers la phase condensée (domaine diffusionnel Figure I-8).

Hun dans son travail de thèse conseille de ne pas travailler dans le domaine diffusionnel afin de ne pas apporter de biais durant les essais d'oxydation. En effet, dans le domaine diffusionnel ou en « *oxidant starvation* », les mesures effectuées sont représentatives de la cinétique du transfert de masse de l'oxygène de la phase gaz vers la surface de l'échantillon et non pas de la cinétique d'oxydation de l'échantillon.

Dans le cas des études accidents graves où plusieurs types de régimes peuvent exister suivant la progression de l'accident grave, il est important d'effectuer des essais d'oxydation avec une composition de gaz oxydant permettant de travailler également dans le domaine réactionnel au-delà du domaine d'« *oxidant starvation* »(Figure I-8) afin de déterminer la cinétique d'oxydation du corium.

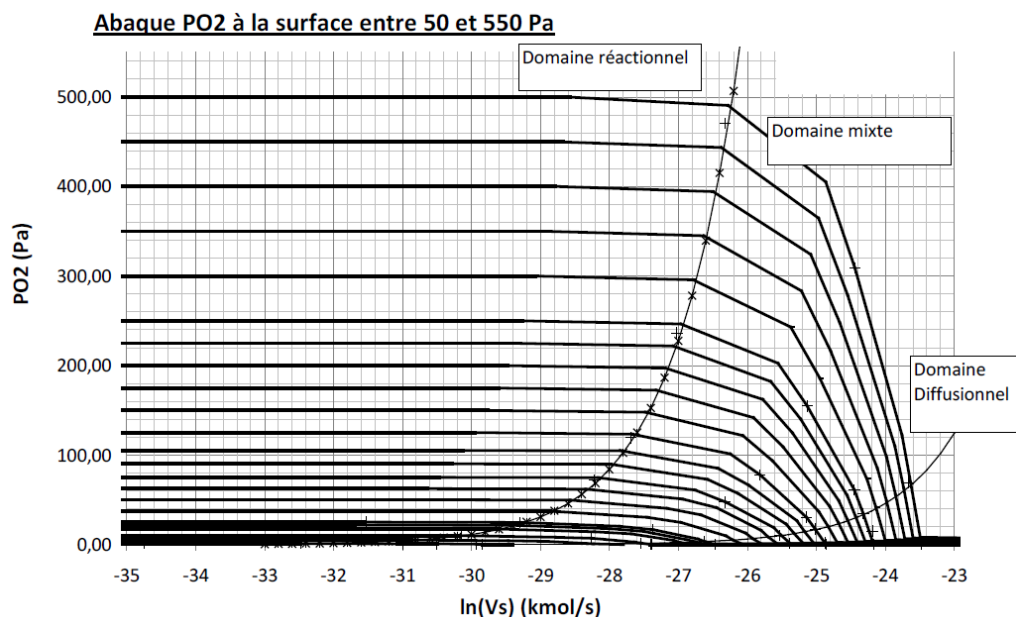


Figure I-8 : Évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction de la vitesse de consommation d'oxygène [18].

Il a été vu dans cette section que la majorité des essais s'intéressant à l'oxydation du corium ont été menés à l'aide de dispositifs expérimentaux caractéristiques d'un scénario ou d'une configuration pouvant survenir lors d'un accident grave. Le caractère multiphasique, multiphysique et multi échelle de ces essais rend complexe l'interprétation et la modélisation des lois cinétiques et des mécanismes d'oxydation du corium. Les compositions multiéléments et leur préparation ne permettent pas d'isoler des conditions d'entrée bien connues et définies pour établir des lois d'oxydation fiables.

Afin de décorrélérer ces effets pouvant induire des biais non négligeables dans l'établissement des lois de cinétique d'oxydation, il a été décidé, dans le cadre de cette thèse, de s'intéresser individuellement à certains éléments simples considérés comme majeurs dans le corium en cuve à savoir le zirconium et le fer. Par ailleurs, l'oxydation d'un matériau étant un phénomène complexe, la simplification des systèmes chimiques étudiés dans le cadre de cette thèse permettra de mieux appréhender les mécanismes fondamentaux et à terme des mécanismes clés d'oxydation du corium liquide en contact avec un milieu oxydant. De plus, au regard de l'état de l'art présenté dans cette section du manuscrit, aucune étude ne s'est intéressée spécifiquement à l'oxydation de corium liquide.

### I-1.3. Oxydation des métaux liquides d'intérêts

#### I-1.3.1. Formation de l'oxyde : approche thermodynamique

##### I-1.3.1.1. État d'équilibre et modélisation thermodynamique

Il convient à présent d'introduire la notion d'état d'équilibre thermodynamique lors de l'étude de réactions chimiques et notamment de réactions d'oxydation. L'état d'équilibre est atteint lorsque la valeur de l'enthalpie libre est minimale pour une pression, une température et une composition du système chimique données. À l'état d'équilibre, les constituants composant le système chimique sont considérés comme étant thermodynamiquement stables. Cette notion d'équilibre thermodynamique est utilisée pour effectuer la modélisation thermodynamique de systèmes chimiques plus ou moins complexes.

Ce type de modélisation s'appuie sur un minimiseur d'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) utilisée par la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) [12]. Cette méthode consiste à calculer des équilibres thermodynamiques de systèmes chimiques en minimisant l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs c'est-à-dire  $dG=0$  à pression, température et quantité de matière données. Dans le cadre de ce travail de thèse, le logiciel Thermo-Calc, qui fonctionne sur la base de la méthode CALPHAD, ainsi que la base de données thermodynamiques TAF-ID version 10 [13] dédiée au domaine du nucléaire est utilisée. Grâce à ce logiciel, il est possible de calculer des équilibres thermodynamiques de systèmes chimiques complexes, de déterminer la valeur des grandeurs thermodynamiques associées au système chimique défini et de tracer des diagrammes de phases binaire, ternaire ou quaternaire à l'aide du minimiseur d'énergie de Gibbs. Cette méthode est notamment utilisée pour calculer les diagrammes de phase Fe-O (Figure I-12) et Zr-O (Figure I-13). Cependant, une approche strictement à l'équilibre thermodynamique ne permet pas de déterminer la cinétique et les mécanismes d'oxydation d'un métal. Pour cela, des expériences dédiées ainsi qu'une analyse approfondie des données expérimentales sont nécessaires.

##### I-1.3.1.2. Notion de l'enthalpie libre

Soit la réaction d'oxydation d'un métal M rapportée à une mole d'oxygène donnée par la réaction I-2 :



Cet équilibre chimique peut être décrit à l'aide de plusieurs grandeurs thermodynamiques comme :

- l'enthalpie standard de réaction  $\Delta H_r^0$  qui va quantifier la quantité de chaleur libérée ou captée par le système chimique lors de la réaction I-2,
- l'entropie standard de réaction  $\Delta S_r^0$  qui quantifie le désordre (ou l'ordre) du système chimique,
- l'enthalpie libre de réaction  $\Delta G_r^0$  qui permet de déterminer le sens d'une réaction chimique et si elle atteint un équilibre.

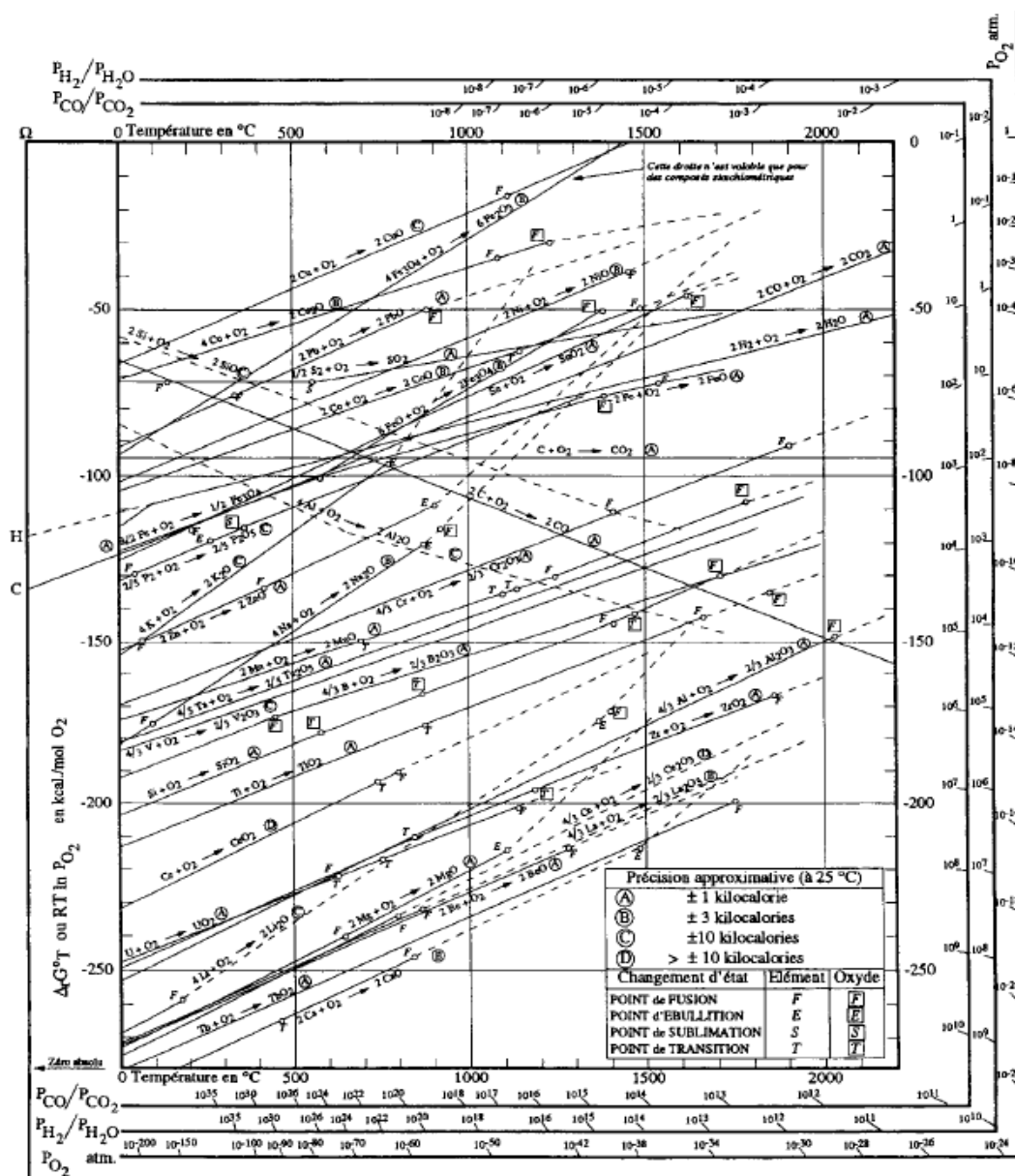
Ces grandeurs sont définies pour des conditions de pression, de température et de composition données.

La relation d'Ellingham (ou approximation d'Ellingham) exprime l'enthalpie libre de réaction à température donnée  $\Delta_r G_T^0$  en fonction de l'enthalpie standard de réaction à 298 °K  $\Delta H_{298}^0$ , l'entropie standard de réaction à 298 °K  $\Delta S_{298}^0$  et la température T (Équation I-1).

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

Équation I-1

Le tracé de la courbe d'Ellingham à partir de l'équation I-1 permet de visualiser l'évolution de l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation en fonction de la température. Les valeurs de  $\Delta H_{298}^0$  et de  $\Delta S_{298}^0$  sont disponibles dans des bases de données thermodynamiques ou dans la bibliographie. Il est alors possible de calculer l'enthalpie libre de réaction et de déterminer la pression partielle d'oxygène nécessaire pour oxyder un métal. La relation d'Ellingham s'applique à toute relation d'oxydation d'un métal ramenée à une mole d'oxygène (Figure I-9).



Cependant, le plus souvent, des écarts existent entre les estimations fournies par les diagrammes d'Ellingham et les cas réels expérimentaux. Ces écarts s'expliquent par le fait que l'enthalpie libre d'une réaction d'oxydation est calculée à l'état standard et que cela ne prend pas en compte :

- l'état réel du système défini par les activités des constituants à l'équilibre thermodynamique,
- les phénomènes cinétiques propres au système étudié.

### I-1.3.2. Formation d'un film oxyde à l'état liquide et exemple du fer liquide

Les travaux de références accessibles concernant l'oxydation du fer liquide à haute température sont peu nombreux. Néanmoins, Emi et al. [20] se sont intéressés à ce phénomène. Ces derniers ont effectué des études d'oxydation sous 1 bar d'oxygène à des températures comprises entre 1560 et 1650°C. L'oxydation du bain de fer liquide est réalisée dans une enceinte où est introduit initialement un volume d'oxygène donné. La mesure de la pression dans l'enceinte permet d'accéder à la cinétique d'oxydation du bain de fer. Les auteurs ont observé deux régimes d'oxydation distincts. Dans un premier temps, il y a une diminution rapide et importante de la pression d'oxygène suivie d'une diminution plus lente et continue (Figure I-10).

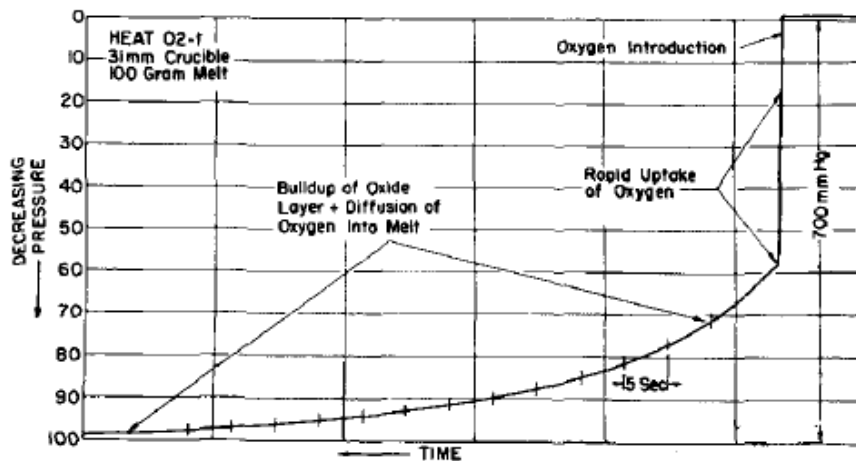


Figure I-10 : Diminution de la pression partielle d'oxygène durant l'oxydation d'un bain de fer liquide [20].

L'utilisation d'un pyromètre vidéo a permis aux auteurs d'observer la surface de l'échantillon au cours de l'essai (Figure I-11). Les auteurs estiment la température du bain à 2000°C à  $t = 0$  après injection de l'oxygène. Après trois secondes d'interaction, les auteurs disent observer une troisième phase sur la surface du bain liquide ce qui est confirmé par les photographies prises 30 et 80 secondes après l'introduction de l'oxygène. Ils indiquent également que la température décroît au fur et à mesure de l'expérience [20]. Les phases formées sont présentées comme étant liquides.

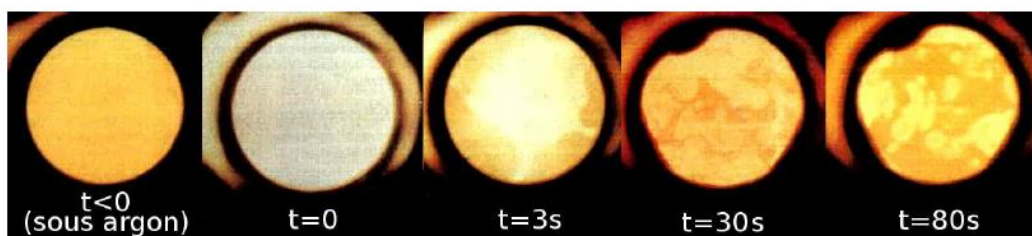


Figure I-11 : Image de la surface du bain de fer liquide pendant l'oxydation tiré de la thèse de Muller [21] d'après Emi et al [20].

D'après Emi et al. [20], la rapide diminution de pression d'oxygène dans les premiers instants de l'oxydation serait due à l'absorption de l'oxygène par le bain de fer liquide qui formerait une couche d'oxyde liquide. Les auteurs ont déterminé que le volume d'oxygène absorbé dans les premiers instants serait de  $195 \text{ cm}^3$  pour une surface de fer liquide de  $8,2 \text{ cm}^2$  à  $1600^\circ\text{C}$ . La température du bain ne

semble pas avoir d'impact significatif sur le volume d'oxygène absorbé durant le premier régime d'oxydation.

Dès que la couche d'oxyde liquide est formée, plusieurs mécanismes successifs entrent en jeu [20]:

- l'absorption de l'oxygène par la couche d'oxyde,
- la croissance de la couche d'oxyde,
- l'interaction entre la couche d'oxyde et le bain de fer.

Emi et al. [20] ont déterminé par le biais de modèles théoriques que le mécanisme limitant de l'oxydation du fer liquide durant le deuxième régime est l'absorption de l'oxygène en surface de la couche d'oxyde. Cependant cette conclusion se base sur l'hypothèse que la croissance de la couche d'oxyde est limitée par la diffusion des cations de fer à travers la couche d'oxyde formé. Il est alors délicat de conclure quant au mécanisme limitant de l'oxydation du fer liquide. Emi et al. ne tiennent pas compte dans leur interprétation du fait que l'atmosphère oxydante n'est pas renouvelée au cours de l'essai (régime d'*oxydant starvation*). Il y a alors un appauvrissement en oxygène et la cinétique d'oxydation du fer peut être limitée par le transfert de masse de l'oxygène (Figure I-8) [17, 18]. Il semble donc pertinent de proposer des essais d'oxydation avec un apport constant d'oxygène afin de ne pas limiter la réaction d'oxydation du fer liquide par l'apport de gaz oxydant et maîtriser la pression partielle d'oxygène en contact avec la surface de l'échantillon les conditions aux limites en continu. Ce constat met également en exergue l'impact des paramètres expérimentaux sur la cinétique d'oxydation d'un matériau et la nécessité absolue de connaître la pression d'oxygène utilisée durant des essais d'oxydation.

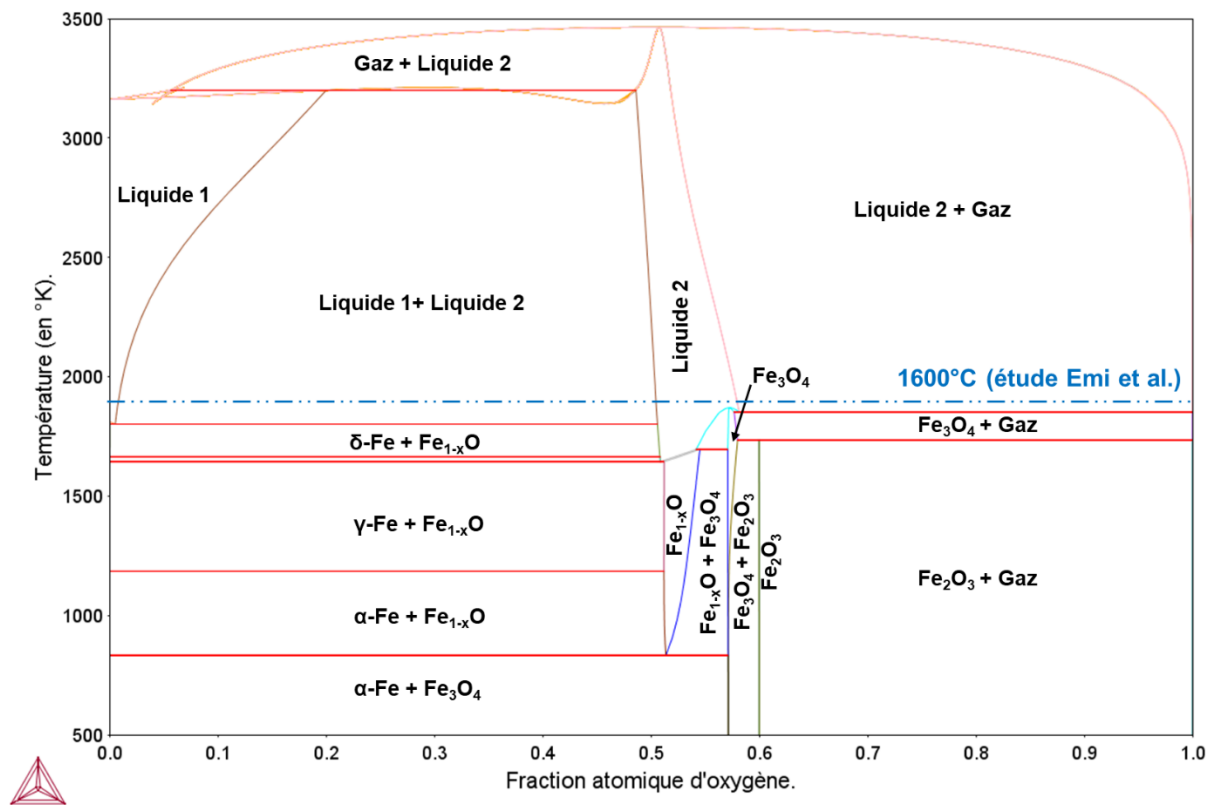


Figure I-12 : Diagramme de phase Fe-O à pression atmosphérique calculé avec le logiciel Thermo-Calc version 2019 a [12] et la base de données TAF-IF version 10 [13].

Sans avoir effectué d'analyses matériaux post-mortem sur les échantillons de fer oxydé, Emi et al. [20] mentionnent la formation probable d'un oxyde liquide à la surface du métal liquide. Cette hypothèse, en l'absence d'analyse post-mortem, s'avère confirmée par le diagramme de phase Fe-O et la présence de deux phases liquides à une température supérieure à 1538°C. Le liquide 1 est essentiellement composé de fer liquide (Figure I-12). Le liquide 2 est composé de fer et d'oxygène (Figure I-12). Steinberg et al [22] constatent également la formation d'un oxyde de fer liquide lors d'essais de combustion de barreaux de fer. Ils mettent en évidence que les billes de fer oxydées refroidies par trempe thermique sont composées d'un cœur de fer métallique entouré de magnétite  $Fe_3O_4$  et d'hématite  $Fe_2O_3$ . D'après les auteurs, la présence de  $Fe_3O_4$  et  $Fe_2O_3$  dans les échantillons oxydés semble montrer que la phase liquide oxyde formée à haute température est plus riche en oxygène que



ce qui est prévu par la thermodynamique. Dans une étude plus récente, Steinberg et al [23], précisent que la quantité d'oxygène solubilisée dans le liquide 2 (Figure I-12) est également plus importante que la quantité d'oxygène nécessaire pour former  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  au refroidissement. Les auteurs indiquent également que la combustion du fer liquide en présence d'oxygène serait limitée par la diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde liquide.

Si l'oxydation du fer mène à la formation d'une couche d'oxyde liquide [20, 21, 22, 23], il existe d'autres cas où l'oxydation d'un métal liquide peut être à l'origine de la formation d'un oxyde solide en surface. Cette distinction est importante à considérer : dans ce cas, la nature de la couche d'oxyde -liquide ou solide- aura un impact sur les mécanismes d'oxydation et la cinétique et du métal liquide.

### I-1.3.3. Formation d'un oxyde solide et exemple du zirconium

La formation d'un oxyde solide à la suite de l'oxydation d'un métal liquide devrait se produire lors de l'oxydation du zirconium liquide. En effet, l'étude du diagramme de phase montre que la température de fusion du zirconium est de  $1855\text{ }^\circ\text{C}$  alors que la température de fusion de la zircone est de  $2715\text{ }^\circ\text{C}$ . L'étude du diagramme de phase de zirconium-oxygène indique également qu'à la température de fusion du zirconium ( $T_f=1855\text{ }^\circ\text{C}$ ) en présence d'oxygène, une solution solide de zirconium et d'oxygène ( $\alpha\text{-Zr(O)}$  et  $\beta\text{-Zr(O)}$ ) solide peut être formée (Figure I-13). La température de fusion de cette solution solide varie entre  $1855$  et  $2127\text{ }^\circ\text{C}$  et dépend de son taux d'oxygène (entre 0 et 30%at.).

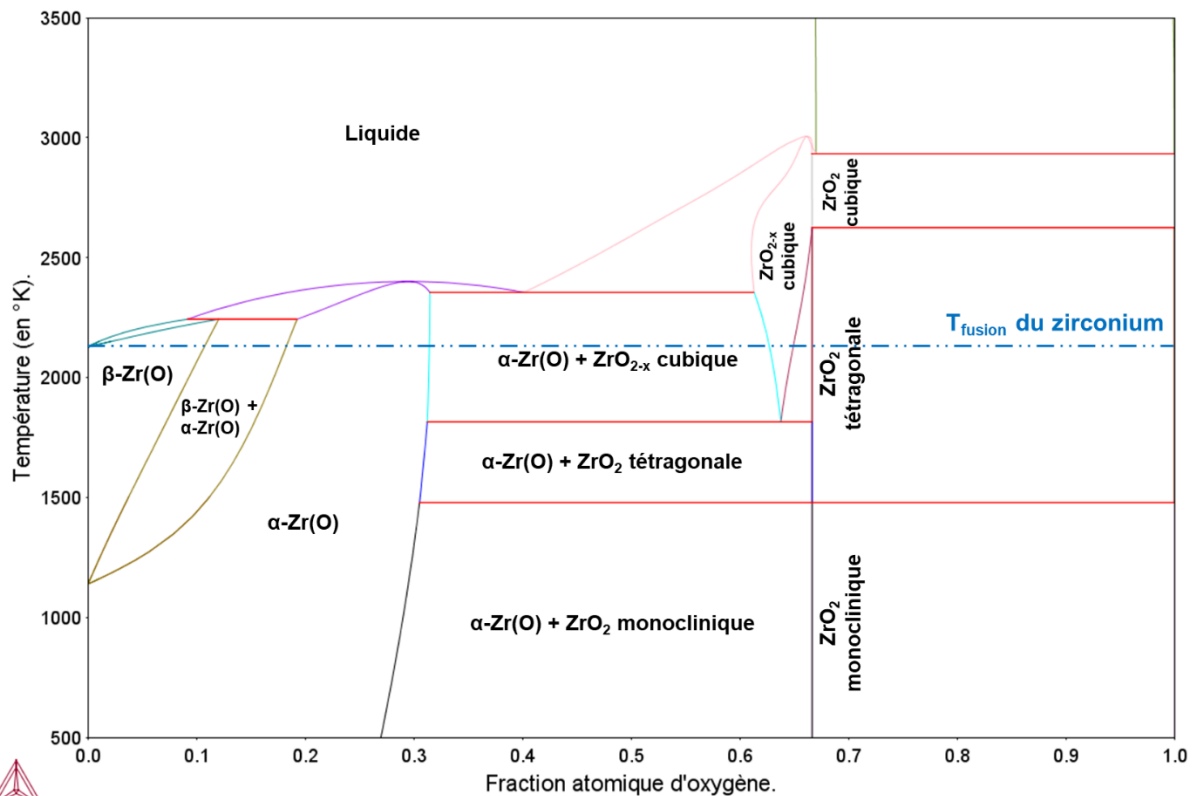


Figure I-13 : Diagramme de phase Zr-O à pression atmosphérique calculé avec le logiciel de Thermo-Calc version 2019a [12] et la base de données TAF-ID version 10 [13].

Dans le cadre de ce travail de thèse, aucune étude ouverte de référence traitant de l'oxydation du zirconium à l'état liquide n'a pu être trouvée.

La formation d'un oxyde solide à la surface d'un métal liquide a été étudiée hors nucléaire dans le cas de l'oxydation de l'étain, du zinc et de l'aluminium purs [24, 25].

Dans son travail de thèse, Dah-Wei s'est intéressé à l'oxydation de l'étain et du zinc à l'état liquide sous différentes températures et sous 1 bar d'oxygène par thermogravimétrie [24]. Dans le cas de l'étain, l'auteur observe une augmentation importante de la cinétique d'oxydation entre  $600$  et  $700\text{ }^\circ\text{C}$  et entre  $700$  et  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (Figure I-14). L'auteur n'explique pas l'évolution originale de la courbe cinétique à  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Il semble que la cinétique d'oxydation soit linéaire au début suivi par un régime exponentiel et enfin parabolique. Il est possible que des fissures dans la couche d'oxyde  $\text{SnO}_2$  [24] entraîne une brusque

augmentation de la cinétique. Cependant, au regard de la figure I-14, il semble que ce phénomène ne soit pas systématique.

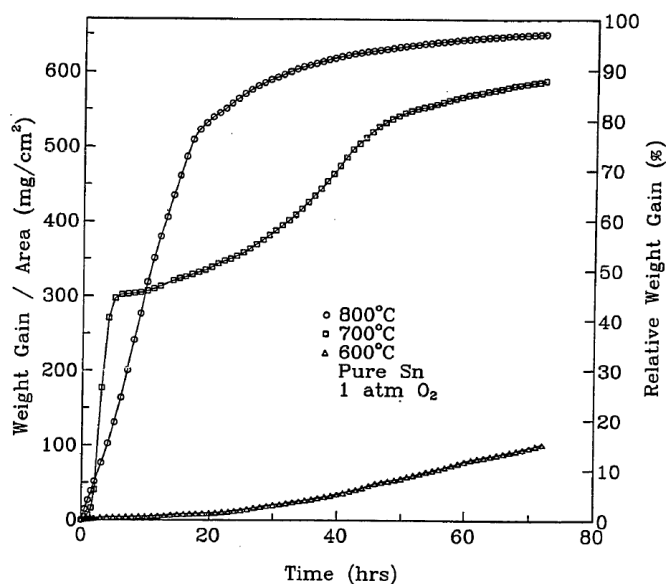


Figure I-14 : Cinétique d'oxydation de l'étain entre 600 et 800°C sous 1 bar d'oxygène [24].

Dah-Wei a également étudié l'oxydation du zinc à l'état liquide [24]. Selon l'auteur, l'oxydation du zinc à l'état liquide sous 1 bar d'oxygène serait limitée par la diffusion des cations de zinc par le biais de défauts interstitiels présents dans la couche de ZnO solide.

L'oxydation de l'aluminium à l'état liquide présente un comportement différent de celui observé lors de l'oxydation du zinc et de l'étain liquide. Bergsmark et al. [25] ont constaté qu'entre 800 et 950°C sous 1 bar d'oxygène la cinétique d'oxydation est lente dans les premiers instants puis accélère et enfin décroît (Figure I-15).

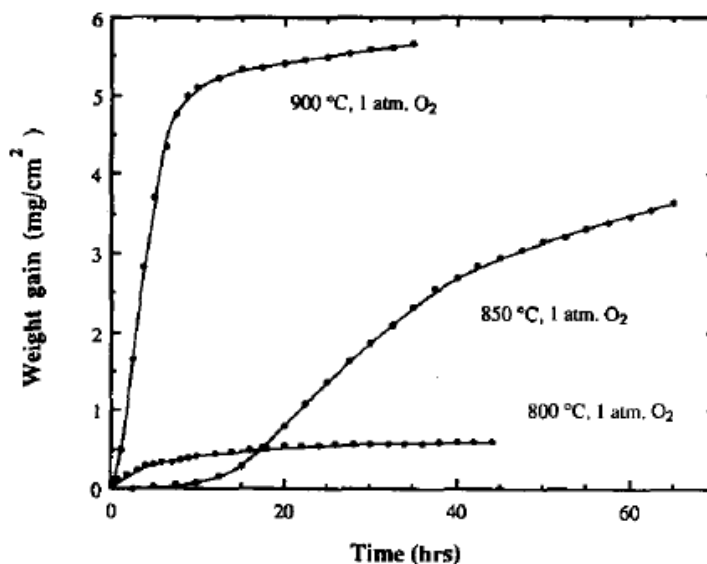


Figure I-15 : Cinétique d'oxydation de l'aluminium entre 800 et 900°C sous 1 bar d'oxygène [25].

Les auteurs établissent que la cinétique lente caractérise la formation d'une couche d'oxyde solide  $Al_2O_3$  dense et continue. La croissance de la couche d'oxyde serait limitée par la diffusion d'espèces chimiques au travers de la couche d'oxyde par l'intermédiaire des joints de grains [25]. L'augmentation de la cinétique d'oxydation à plus long terme pourrait être due à la fracturation de la couche d'oxyde ou la formation d'une couche d'oxyde poreuse. La couche n'agirait plus comme une barrière de diffusion.

La littérature traitant de l'oxydation des métaux à l'état liquide sous oxygène est limitée et peu de références s'intéressent à l'oxydation du fer et du zirconium à l'état liquide.

Afin de mieux comprendre les phénomènes et les mécanismes pouvant intervenir lors de l'oxydation de métaux liquides, l'oxydation des métaux à l'état solide peut représenter une première approche simplifiée.

En effet, l'oxydation d'un solide, tout comme l'oxydation d'un liquide, peut être décrite comme une réaction hétérogène. Une réaction hétérogène est décrite comme une réaction entre deux milieux non miscibles [26]. Dans ces conditions, certains mécanismes d'oxydation de l'état solide pourraient être transposés au cas de l'oxydation d'un métal liquide. Cette démarche pourrait également permettre de mieux comprendre l'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation d'un métal.

## I-2. Généralités et phénoménologie de l'oxydation à haute température à l'état solide

### I-2.1. Phénomène de sorption

Durant une interaction entre un solide et un gaz, des molécules de gaz peuvent être adsorbées à la surface d'un métal solide. La notion d'adsorption est importante dans l'étude de l'oxydation de matériaux solides car celle-ci décrit les premiers instants d'une interaction entre une phase gazeuse et un solide. Il existe deux types de phénomènes d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

Dans ce travail de thèse, seul le phénomène de chimisorption est considéré car il s'apparente à une réaction chimique, ce qui correspond au cas de l'oxydation d'un métal [19]. La chimisorption d'une espèce gazeuse à la surface d'un métal solide se produit sur des sites préférentiels ou spécifiques. Dans le cas de l'oxydation d'un métal par du dioxygène, ce dernier peut se chimisorber sous forme diatomique O<sub>2</sub> (chimisorption non-dissociative) ou sous forme monoatomique O (chimisorption dissociative). Dans les deux cas de figure, la surface du métal est à terme recouverte d'une couche d'espèces gazeuses chimisorbées (O<sub>2</sub> ou O). Le taux de recouvrement de la surface d'un solide peut être exprimée en fonction de la pression partielle du gaz considéré P ainsi que de la constante d'équilibre de la réaction de chimisorption.

Il est à noter que la notion de chimisorption peut également être appliquée à l'oxydation d'un métal par de la vapeur d'eau [19].

### I-2.2. Réactions d'oxydation

#### I-2.2.1. Avec oxygène

Lorsqu'un métal, ou un alliage, réagit avec du dioxygène, il se forme une couche d'oxyde plus ou moins uniforme et plus ou moins protectrice sur la surface du métal M selon la réaction décrite par la réaction I-3 :



Une couche protectrice est définie comme une couche d'oxyde compacte, continue, adhérente au métal et non poreuse. Ce type de couche d'oxyde ne présente pas de défaut macroscopique tel que des fissures ou un décollement de la couche d'oxyde.

#### I-2.2.2. Avec vapeur d'eau

La réaction d'oxydation par la vapeur d'eau est exprimée selon la réaction I-4 :



Cette réaction mène à la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins protectrice selon la nature du métal. Les mécanismes d'oxydation avec la vapeur d'eau sont mal connus. Le dihydrogène gazeux dégagé lors de la réaction d'oxydation est un fort réducteur. Il peut alors y avoir une modification locale de la réaction d'oxydation.

### I-2.3. Étude de la cinétique d'oxydation d'un matériau

L'étude de la cinétique d'oxydation est un point critique dans l'analyse de la phénoménologie d'oxydation d'un matériau en vue d'identifier les mécanismes prépondérants.

#### I-2.3.1. Courbe cinétique, degré d'avancement et vitesse de réaction

Une courbe cinétique d'oxydation représente la variation d'une grandeur expérimentale mesurable telle que la masse d'un échantillon, la pression d'oxygène ou l'épaisseur d'une couche d'oxyde en fonction du temps  $t$  à une température initiale donnée. Ces paramètres expérimentaux peuvent être traduits en taux d'oxydation appelé  $\alpha$ . Le taux d'oxydation est un paramètre sans dimension compris entre 0 et 1. Khawam et al. [27] proposent un formalisme du taux d'oxydation basé sur la prise de masse d'un échantillon donné par l'équation I-2

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_\infty} \quad \text{Équation I-2 [27]}$$

- $m_i$  est la masse initiale du matériau étudié,
- $m(t)$  la masse du matériau à  $t$  donné,
- $m_\infty$  la masse finale théorique de l'échantillon totalement oxydé.

La courbe cinétique relative à une réaction d'oxydation peut alors être représentée comme l'évolution du taux d'oxydation  $\alpha$  en fonction du temps.

La vitesse d'oxydation d'un matériau est alors définie comme la dérivée première du taux d'avancement par rapport au temps :  $\frac{d\alpha}{dt}$ . La vitesse d'oxydation est exprimée en fonction du temps  $t$ .

Afin de déterminer la vitesse d'une réaction d'oxydation il est important de déterminer quel(s) type(s) de loi(s) cinétique(s) peu(ven)t être représentative(s) de la cinétique. La détermination des lois cinétiques apporte des informations sur les mécanismes d'oxydation qui contrôlent le processus d'oxydation d'un matériau.

Plusieurs types de lois cinétiques décrivent l'oxydation des métaux et peuvent être divisées en deux familles : les cas limites et les cas complexes.

#### I-2.3.2. Cas limites

##### I-2.3.2.1. Loi linéaire

La courbe cinétique d'oxydation à haute température peut être représentée pour une loi linéaire définie par l'équation I-3 :

$$\alpha = k_l t \quad \text{Équation I-3}$$

où  $k_l$  la constante de vitesse d'oxydation linéaire (en  $s^{-1}$ ).

Cette loi cinétique est représentative de plusieurs mécanismes d'oxydation. La loi linéaire peut être caractéristique de réactions chimiques localisées à l'interface gaz/solide également appelé chimisorption d'espèces gazeuses. Ce mécanisme sera limitant et la cinétique d'oxydation sera représentative de la cinétique d'adsorption d'espèces gazeuses à la surface du solide.

Ce type de loi décrit également le comportement d'une couche d'oxyde non protectrice vis à vis du métal dont elle est issue. Dans ce cas de figure, ce sont les réactions chimiques localisées à l'interface oxyde/métal qui sont limitantes et non la diffusion des espèces contrairement à une oxydation représentée par une loi parabolique, comme décrit ci-après.

##### I-2.3.2.2. Loi parabolique

Ce type de loi cinétique caractérise une oxydation et une croissance des couches d'oxydes protectrices et compactes pilotées par l'autodiffusion des espèces anioniques et/ou cationiques par le biais de

défauts cristallins (lacunes ou interstitiel) dans le solide oxyde formé. La loi cinétique parabolique s'exprime suivant l'équation I-4 :

$$\alpha^2 = k_p t \quad \text{Équation I-4}$$

où  $k_p$  la constante de vitesse parabolique (en  $s^{-1}$ ).

Il est possible de déterminer le coefficient d'autodiffusion de l'espèce qui diffuse le plus lentement au travers de la couche d'oxyde à partir de la constante de vitesse parabolique  $k_p$ . Khawam et al. [27] proposent une relation mathématique basée sur la loi de Fick (Équation I-5).

$$k_p = 2D_X \frac{M_{MO}(C_1 - C_2)}{M_M \rho} \quad \text{Équation I-5}$$

- $D_X$  est le coefficient d'autodiffusion de l'espèce X qui diffuse le plus lentement (en  $cm^2.s^{-1}$ ),
- $M_{MO}$  et  $M_M$  représente la masse molaire respective de l'oxyde MO et du métal d'origine M (en  $g.mol^{-1}$ ),
- $\rho$  la densité de l'oxyde MO,
- $C_1$  et  $C_2$  les concentrations de l'espèce X respectivement à l'interface métal/oxyde et oxyde/gaz.

#### I-2.3.2.3. Loi cubique

La loi cinétique cubique est définie par l'équation I-6.

$$\alpha^3 = k_c t \quad \text{Équation I-6}$$

où  $k_c$  la constante de vitesse cubique (en  $s^{-1}$ ).

La loi cubique est similaire à une loi parabolique. D'après Soustelle et al [26], la constante de vitesse cubique va varier avec la température et la pression partielle d'oxygène.

#### I-2.3.3. Cas complexes

Les lois cinétiques présentées ci-dessus sont des cas idéaux où il est supposé que pour un système donné (métal-oxygène) dans des conditions contrôlées de température et de pression, un seul mécanisme va contrôler le régime d'oxydation sur l'ensemble du champ temporel.

Cependant, ce cas idéal existe rarement pour les cas réels d'oxydation de métaux, où des déviations par rapport à ces lois simples sont observées. Il est alors nécessaire d'utiliser des lois plus complexes qui prennent en compte l'existence de plusieurs mécanismes limitants successifs lors de l'oxydation d'un métal.

##### I-2.3.3.1. Loi paralinéaire

La loi paralinéaire est représentative d'une cinétique qui suit une loi parabolique ou pseudo parabolique dans les premiers instants de l'oxydation puis une loi linéaire sur le plus long terme [26] (Figure I-16).

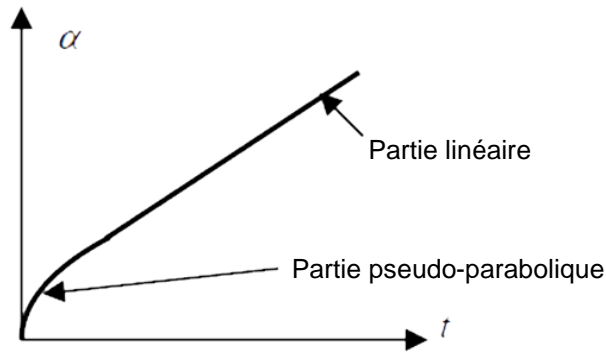


Figure I-16 : Représentation schématique d'une loi paralinéaire [26].

D'après Sarrazin et al [19] ce type de loi peut traduire la formation d'une couche d'oxyde compacte et protectrice surmontée d'une couche poreuse non protectrice. À court terme, l'oxydation va être régie par la diffusion d'espèces chimiques au travers de la couche d'oxyde protectrice. Lorsque le régime d'oxydation permanent est établi, ce sont les mécanismes interfaciaux qui imposeront la cinétique d'oxydation.

La loi paralinéaire ne doit pas être confondue avec le cas d'une oxydation catastrophique (ou « *breakaway* »). Une oxydation catastrophique survient lorsque qu'une couche d'oxyde perd son caractère protecteur (fissuration, décollement ou formation de porosités). Le gaz oxydant peut alors réagir avec le métal par le biais de fissures par exemple et la cinétique d'oxydation accélère (Figure I-17).

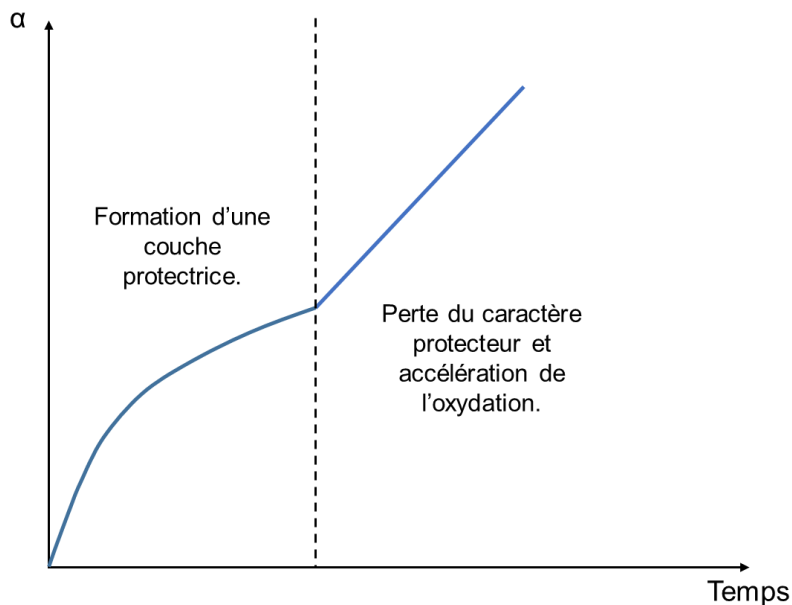


Figure I-17 : Représentation schématique d'une oxydation catastrophique d'après Sarrazin et al. [19].

### I-2.3.3.2. Loi parabolique générale

D'après Soustelle [26], une loi parabolique générale peut être décrite par l'équation I-7 :

$$c_1\alpha^2 + c_2\alpha = kt$$

Équation I-7 [26]

- $c_1$  et  $c_2$  sont des constantes,
- $k$  une constante de vitesse d'oxydation.

Ce type de loi est utilisé pour décrire une cinétique d'oxydation qui présente une évolution parabolique mais qui n'est pas linéaire lorsque  $\alpha^2$  est tracé en fonction du temps (Équation I-4). Soustelle [26] précise également que si un des coefficients  $c_1$  ou  $c_2$  est nul, cela reviendrait évidemment à une loi parabolique

ou linéaire. Cette loi serait donc représentative d'une oxydation limitée par des mécanismes interfaciaux et des mécanismes de diffusion au sein de la couche d'oxyde formée. Les coefficients  $c_1$  et  $c_2$  permettraient dans ce cas d'exprimer la prépondérance d'un des deux mécanismes suivant le régime temporel sans supposer que c'est lui seul qui limite la réaction d'oxydation.

Monceau et al. [28] et Pieraggi [29] ont également travaillé sur cette problématique. Pour les auteurs, il est important de considérer deux périodes durant un essai d'oxydation : une période transitoire (à  $t < t_i$ ) suivi d'un régime parabolique (à  $t > t_i$ ) (Figure I-18).

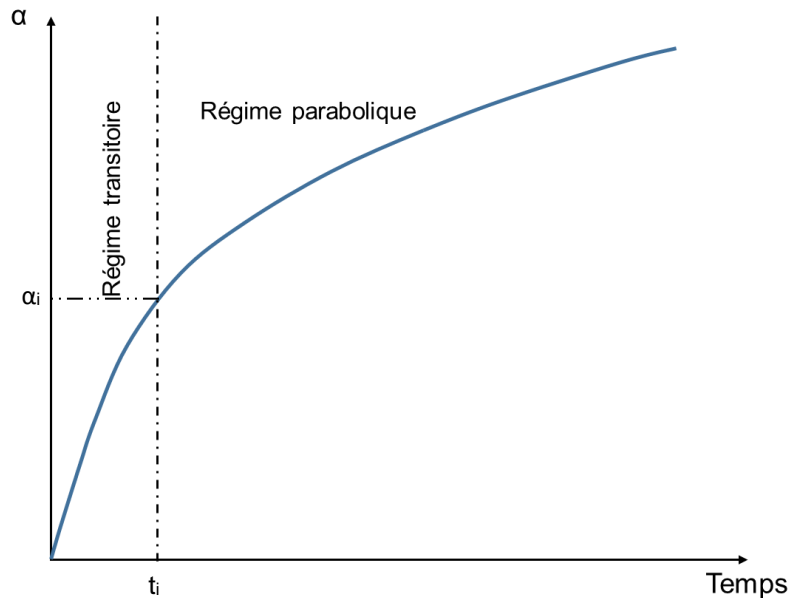


Figure I-18 : Représentation simplifiée d'une loi parabolique générale et des différents régimes qui la composent.

Pieraggi [29] distingue deux cas de figures :

- l'oxyde formé durant le régime transitoire est protecteur,
- l'oxyde formé durant le régime transitoire n'est pas protecteur.

Dans le premier cas, cela signifie que l'oxyde durant le régime transitoire va participer à l'établissement du régime permanent. Dans le second cas, cela sous-entend que l'établissement du régime permanent est dû à la formation d'un second oxyde protecteur. Ce constat est repris dans l'étude de Monceau et al. [28]. Ces derniers préconisent de corréliser un polynôme du second degré tel que décrit par l'équation I-8 aux données expérimentales pour déterminer  $k_p$ ,  $t_i$  et  $\alpha_i$  (Figure I-18).

$$t = A + B\alpha + C\alpha^2 \quad \text{Équation I-8 [28]}$$

où A, B et C sont des coefficients.

Les auteurs définissent les coefficients A, B et C en fonction de la nature du premier oxyde formé (protecteur ou non) et de la loi cinétique décrivant le régime transitoire avant établissement du régime parabolique [28]. Dans tous les cas considérés par les auteurs, il s'avère que l'inverse du coefficient C correspond à la constante de vitesse d'oxydation parabolique  $k_p$  [28].

L'utilisation d'une loi parabolique générale (Équations I-7 et I-8) présente plusieurs avantages. Tout d'abord, il n'est pas nécessaire de supposer que l'oxydation est strictement limitée par la diffusion d'espèce dans la couche d'oxyde ou qu'il n'existe pas de régime transitoire en début d'oxydation. Ces hypothèses peuvent en effet mener à une mauvaise interprétation de la cinétique d'oxydation et une détermination faussée de la constante de vitesse d'oxydation parabolique  $k_p$  et du coefficient de diffusion associé (Équation I-5). De plus, l'utilisation d'une loi parabolique générale, contrairement à une loi parabolique classique (Équation I-4), permet de décrire l'ensemble d'une courbe d'oxydation tout en prenant en compte les différents régimes (transitoire et parabolique) qui la composent.

Monceau et al. [28] montrent également que la loi générale parabolique peut être utilisée pour calculer la constante  $k_p$  au cours du temps. Cet aspect est important car la variation de la constante  $k_p$  au cours

du temps peut indiquer un changement de mécanisme de croissance ou de diffusion des espèces dans la couche d'oxyde.

Cependant, l'oxydation de métaux à haute température ne peut pas toujours être décrite par une loi parabolique générale. C'est notamment le cas de l'oxydation du tungstène [26] qui peut être décrite par une courbe cinétique en forme de S appelée loi sigmoïde.

#### I-2.3.3.3. Loi sigmoïde ou « courbe en S »

De manière générale, ce type de loi est représentatif d'un mécanisme de nucléation et de croissance d'une nouvelle espèce sur la surface d'un solide [26]. La figure I-19 présente la forme générale d'une courbe cinétique de type sigmoïde et l'évolution de la vitesse associée.

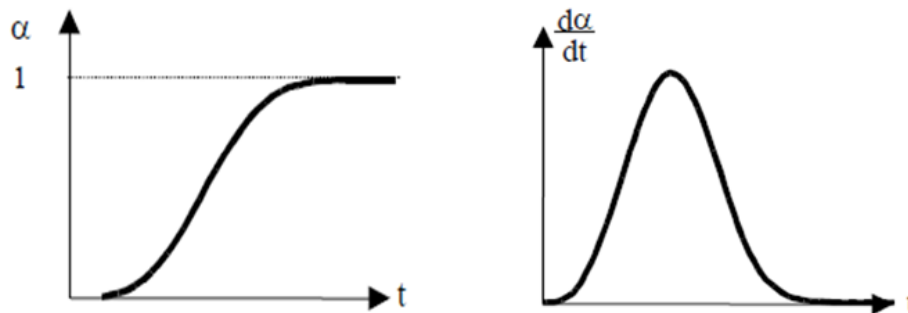


Figure I-19 : Forme générale d'une courbe cinétique sigmoïde et évolution de la vitesse associée [26].

Une courbe sigmoïde présente un point d'inflexion qui correspond à la vitesse maximale de la réaction. Ce type de courbe est représentatif de la compétition entre deux mécanismes, dans ce cas la nucléation et la croissance de germes. Ce type de loi peut également être désigné sous le terme de lois JMAEK (Johnson, Melh, Avrami, Erofeyev, Kholmogorov). Mais les courbes JMAEK font intervenir l'hypothèse que les mécanismes de nucléation et croissance s'effectuent dans le volume des échantillons ce qui n'est pas le cas des réactions d'oxydation qui sont habituellement localisées sur la surface des échantillons. Soustelle [26] précise également que dans certains cas, une loi sigmoïde peut être confondue avec une succession de lois cinétiques. Cette succession serait due à des changements de mécanismes d'oxydation. Ce type de loi peut être utilisée pour décrire l'oxydation du tungstène [26].

### I-3. Étude cinétique et mécanismes d'oxydation associés : cas du fer et du zirconium

#### I-3.1. Le fer

##### I-3.1.1. Oxydation sous oxygène

Païdassa a étudié l'oxydation du fer solide entre 700 et 1250°C sous une pression partielle d'oxygène de 1 bar. Après examen micrographique, il remarque que la couche formée est composée de trois oxydes : de l'hématite en surface, suivi de magnétite et enfin de wüstite  $Fe_{1-x}O$  selon un ratio 1 : 4 : 95 (Figure I-20).

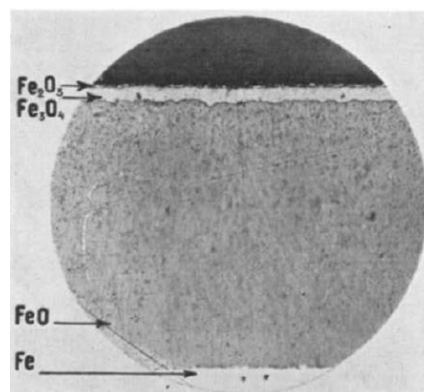


Figure I-20 : Micrographie de couches successives d'oxydes, tirée de l'étude de Païdassa [30].



Après mesure des épaisseurs des différentes couches d'oxydes, il observe que dans des conditions isothermes et sur la gamme de température étudiée, l'oxydation suit une loi parabolique (Équation I-4). Ce constat indique que le mécanisme limitant du processus d'oxydation est la diffusion d'espèces au travers des couches d'oxydes (Figure I-21). Les auteurs ne précisent pas si les espèces diffusantes sont les cations  $Fe^{2+}$  ou les anions  $O^{2-}$ . Il semble que plus la température est élevée, plus la croissance des couches d'oxydes s'effectue rapidement.

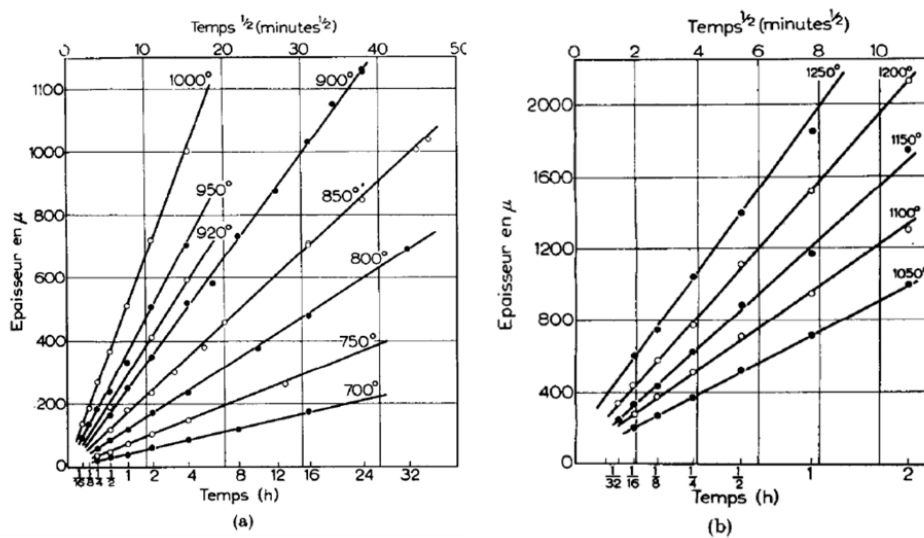


Figure I-21 : Épaisseur de la couche totale d'oxyde formée en fonction de  $t^{1/2}$  pour des températures comprises entre 700 et 1250 °C [30].

Gousat et al. [31] ont également étudié l'oxydation du fer entre 800 et 1000°C sous des pressions partielles d'oxygène comprises entre  $4 \cdot 10^{-4}$  bar et 1 bar par thermogravimétrie. Les auteurs ont également identifié trois couches d'oxydes successives :  $Fe_2O_3$  en surface suivie d'une couche de magnétite et enfin une couche de wüstite  $Fe_{1-x}O$  côté métal. Les ratios des épaisseurs des couches d'oxydes sont similaires à ceux évoqués par Padaïssa [30]. Gousat et al. [31] déterminent également que l'oxydation du fer suit une loi parabolique sur la gamme de température et de pressions partielles étudiées (Figure I-22).

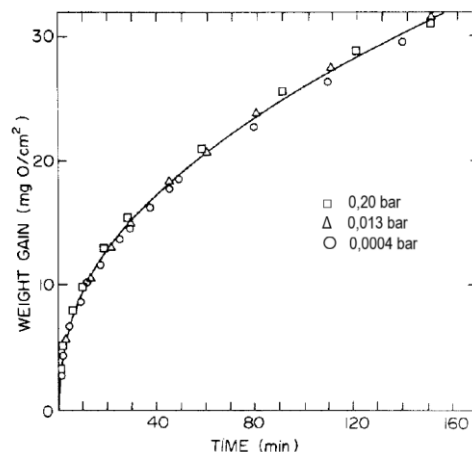


Figure I-22 : Prise de masse du fer en fonction du temps à 800°C pour différentes pressions partielles d'oxygène [31].

Les auteurs remarquent également que la valeur de la pression partielle d'oxygène n'influe pas sur la cinétique d'oxydation du fer. Il est à noter que Jansson et al. [32] ont fait le même constat lors d'essais d'oxydation sur le fer à 625°C sous des pressions partielles d'oxygène de 1, 0,2 et 0,02 bars. Le mécanisme de croissance de l'hématite est encore soumis à controverse [33]. La proportion des différentes couches d'oxyde semble indiquer que la diffusion des cations de fer est plus rapide dans la

wüstite que dans la magnétite. Cette hypothèse peut être validée par des études [34, 35, 36] qui ont confirmé que le coefficient d'autodiffusion du fer dans la wüstite est plus élevé que le coefficient d'autodiffusion du fer dans la magnétite et dans l'hématite. Mais il est à noter que ces études ne prennent pas en compte la possible présence de chemins de diffusion préférentiels tels que des joints de grains.

### I-3.1.2. Oxydation sous vapeur d'eau

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation d'échantillons de fer solide pur. Tuck et al. [37] ont étudié l'oxydation du fer pur à 950°C sous des atmosphères composées d'oxygène, de vapeur ou d'un mélange de 88% d'oxygène et de 12% de vapeur d'eau. La figure I-23 montre que la cinétique d'oxydation est parabolique sous oxygène et en présence de vapeur d'eau. Il apparaît également que les cinétiques d'oxydation sont plus élevées lorsqu'un échantillon est oxydé en présence de vapeur d'eau.

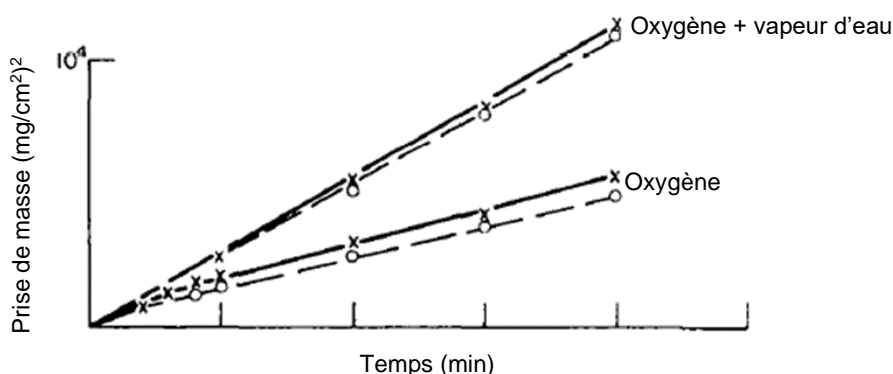


Figure I-23 : Gain de masse d'échantillons de fer pur solide en fonction du temps sous différentes atmosphères à 950°C, les courbes en trait plein représentent les échantillons sous forme de barre et celles en trait en pointillé représentent les échantillons sous forme de feuille [37].

Ce constat est également partagé par Rhamel et al. [38]. Plus précisément, à 750°C la présence de vapeur d'eau ne modifie pas la vitesse d'oxydation. À 850°C, la présence de vapeur d'eau augmente la vitesse d'oxydation d'un facteur 1,2 et à 950°C la vitesse d'oxydation augmente d'un facteur 1,6. Le tableau I-1 reporte les valeurs de constantes de vitesse parabolique calculées par Rhamel et al. [38] pour l'oxydation du fer sous différentes compositions d'atmosphère oxydante et à différentes températures. Dans le tableau I-1, la constante de vitesse d'oxydation parabolique  $k_p$  est exprimée en  $g^2.cm^{-4}.min^{-1}$  car les essais d'oxydation ont été effectués avec un appareil thermogravimétrique et la prise de masse mesurée est pondérée par la surface de l'échantillon.

Température (en °C)	Composition de l'atmosphère oxydante	Constante de vitesse d'oxydation parabolique $k_p$ ( $g^2.cm^{-4}.min^{-1}$ ).
750	100%O <sub>2</sub>	1,64.10 <sup>-6</sup>
	69%O <sub>2</sub> +31%H <sub>2</sub> O	1,51.10 <sup>-6</sup>
	31%O <sub>2</sub> +69%H <sub>2</sub> O	1,6.10 <sup>-6</sup>
850	100%O <sub>2</sub>	7,6.10 <sup>-6</sup>
	69%O <sub>2</sub> +31%H <sub>2</sub> O	8,7.10 <sup>-6</sup>
	31%O <sub>2</sub> +69%H <sub>2</sub> O	1.10 <sup>-5</sup>
950	100%O <sub>2</sub>	2,95.10 <sup>-5</sup>
	88%O <sub>2</sub> +12%H <sub>2</sub> O	4,62.10 <sup>-5</sup>
	31%O <sub>2</sub> +69%H <sub>2</sub> O	4,96.10 <sup>-5</sup>

Tableau I-1: Résumé des constantes de vitesse paraboliques calculées à différentes températures et pour différentes atmosphères oxydantes [38].

Il apparaît qu'à 850 et 950°C, les constantes de vitesse d'oxydation parabolique augmentent lorsque la concentration de vapeur d'eau dans l'atmosphère gazeuse augmente. D'après les auteurs, l'augmentation des constantes de vitesse  $k_p$  pourrait être due à la formation d'une couche d'oxydes poreuse et plus particulièrement à l'interface wüstite/fer en présence de vapeur d'eau [38]. Tuck et al. [37] remarquent également que les couches d'oxyde formées sont poreuses quelle que soit la géométrie de l'échantillon. Pour expliquer le phénomène d'accélération de la cinétique d'oxydation sous un mélange oxygène/vapeur d'eau, les auteurs reprennent une hypothèse avancée par Rhamel et al. [38]. Ces derniers postulent que l'accélération de la cinétique d'oxydation sous un mélange d'oxygène et de vapeur d'eau provient du fait que les pores présents dans la couche d'oxyde contiennent un mélange de  $H_2O$  et de  $H_2$ . Cette atmosphère gazeuse va permettre de transporter l'oxygène jusqu'au fer par le biais de réactions successives de réduction de l'oxyde sur le bord supérieur de la porosité et d'oxydation du métal (ou de l'oxyde) sur le bord inférieur de la porosité. Selon Rhamel et al. [38] ce mécanisme peut créer des « ponts » qui permettent de transporter l'oxygène sous forme de vapeur d'eau et de pénétrer au travers de la couche d'oxyde jusqu'à la surface du métal. La figure I-24 représente un schéma du processus décrit par Rhamel et al. [38] repris par une étude de Ehlers et al. [39] sur l'oxydation des aciers P91 sous vapeur d'eau à haute température.

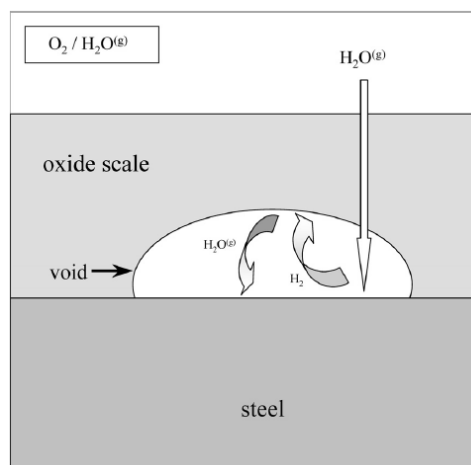


Figure I-24 : Schéma explicatif du phénomène décrit par Rhamel tiré d'une publication sur l'oxydation de l'acier P91 sous vapeur d'eau [39].

## I-3.2. Le zirconium

### I-3.2.1. Oxydation sous oxygène

De nombreuses études portent sur la cinétique d'oxydation du zirconium métallique dans une large gamme de température du fait de l'utilisation de métal dans le domaine du nucléaire. En effet, le zirconium est le principal composant de l'alliage en zircaloy des gaines qui entourent les pastilles de combustible nucléaire dans les centrales nucléaires.

Cependant la description de la cinétique d'oxydation du zirconium sous oxygène, synthétisée dans le tableau I-2, ne fait pas consensus dans la communauté scientifique.

Référence bibliographique	Gamme de température (°C)	Gamme de pression partielle d'oxygène (en bar).	Loi cinétique	« Breakaway »
Wallwork et al. [40]	850	0,53 et 0,93	Parabolique	Non
Madeyski et al. [41]	750 à 950	Non renseigné	Parabolique	Non
Wallwork et al. [42]	850 et 950	0,53	Parabolique	Oui
Cubicciotti [43]	593 à 920	0,001 à 0,28	Parabolique	Non
Hussey et al. [44]	400 à 600	0,003 à 0,66	Parabolique	Non
Hussey et al. [45]	400 à 850	Non renseigné	Parabolique	Non
Koneska et al. [46]	500 à 900	20%O <sub>2</sub> -80%N <sub>2</sub>	Parabolique	Oui
Yoo et al. [47]	400 à 800	20%O <sub>2</sub> -80%N <sub>2</sub>	Linéaire-parabolique-cubique-	Oui
Östhagen et al. [48]	800	1 bar O <sub>2</sub>	Cubique	Oui
Pemsler et al. [49]	840-1100	Non renseigné	Parabolique et cubique	Non
Porte et al. [50]	400-900	0,067 à 1,07	Cubique	Dans certaines conditions
Belle et al [51]	575-950	1 bar O <sub>2</sub>	Cubique	Non
Sense [52]	400 et 500	Non renseigné	Mixte linéaire/parabolique-parabolique-cubique	Non

Tableau I-2 : Cinétique d'oxydation du zirconium sous oxygène selon différentes études.

Les différences de cinétique d'oxydation entre les études et l'apparition ou non d'un « breakaway » pourraient s'expliquer par des protocoles de préparation d'échantillon qui diffèrent d'une étude à l'autre. L'article de Hussey et al. [44] montre un effet non négligeable de la préparation et du traitement de surface des échantillons sur les cinétiques d'oxydation du zirconium solide à 400°C (Figure I-25). En effet, la prise de masse finale des échantillons peut varier d'un facteur 3 selon la méthode de préparation de l'échantillon (courbe A et D sur la Figure I-25).

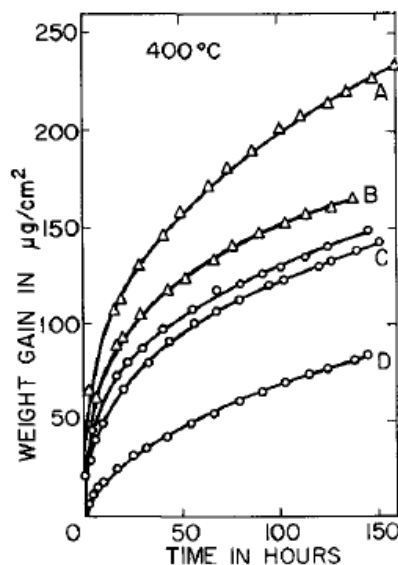


Figure I-25 : oxydation du zirconium à 400°C sous 0,13 bars d'oxygène pour différentes préparations d'échantillons A : polissage mécanique et recuit, B : polissage mécanique, C : polissage chimique et recuit et D : polissage chimique) [44].

Sense et al. [52] ont également effectué des essais d'oxydation avec différentes géométries d'échantillons et différents traitements de surface. Les auteurs constatent qu'à composition, température et pression partielle d'oxygène égale, la cinétique d'oxydation des échantillons peut être parabolique ou cubique ou mixte selon la géométrie et le traitement de surface appliqué. Porte et al. [50] constatent également un impact du traitement de surface sur la cinétique d'oxydation, qui dévie plus ou moins d'une loi cubique, mais aussi sur les constantes de vitesse d'oxydation cubique. Malgré les différentes interprétations des cinétiques d'oxydation (parabolique, cubique, « *breakaway* », ...), les auteurs sont toutefois d'accord pour admettre que l'oxydation du zirconium est limitée par la diffusion de l'oxygène au travers de la couche de  $ZrO_2$ . L'apparition du caractère cubique de la cinétique d'oxydation est attribuée à la capacité du zirconium à solubiliser une grande quantité d'oxygène dans son réseau cristallin [50]. D'autres études suggèrent que le caractère cubique de la cinétique d'oxydation serait dû à la présence de contraintes dans la couche d'oxyde qui limiterait la diffusion de l'oxygène [47, 53]. Les études qui mentionnent l'apparition d'un « *breakaway* », mettent en évidence l'apparition de fissures dues aux contraintes dans la couche d'oxyde et dans la solution solide de zirconium et d'oxygène [42, 46].

### I-3.2.2. Influence de la vapeur d'eau

Des auteurs se sont également intéressés à l'oxydation du zirconium solide sous vapeur d'eau. Mallett et al. [54] ont étudié ce phénomène entre 300 et 600°C sous une pression de vapeur d'eau de 0,044 bar. Il apparaît que la cinétique d'oxydation du zirconium suit une loi cubique sur la gamme de température étudiée. L'augmentation de la température semble accélérer la cinétique d'oxydation du zirconium. Les auteurs concluent que le mécanisme d'oxydation du zirconium sous vapeur d'eau est similaire au mécanisme d'oxydation sous oxygène. Entre 600 et 800°C, la cinétique d'oxydation du zirconium peut également être décrite par une loi cinétique cubique [55]. Une déviation par rapport à la loi cubique peut tout de même être observée et spécifiquement à 600 et 650°C (Figure I-26).

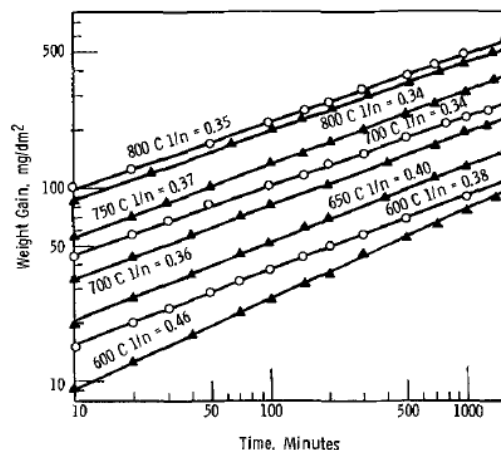


Figure I-26 : Cinétique d'oxydation du zirconium sous 0,033 bar d'oxygène (○) et sous 0,033 bar de vapeur d'eau (Δ) [55].

Les auteurs ont également remarqué que les cinétiques d'oxydation obtenues sous oxygène sont plus rapides que celles obtenues sous vapeur d'eau. Les auteurs ne proposent pas d'explications à ce phénomène. À plus haute température, entre 1000 et 1416°C, Pawel et al. [56] observent que la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique.

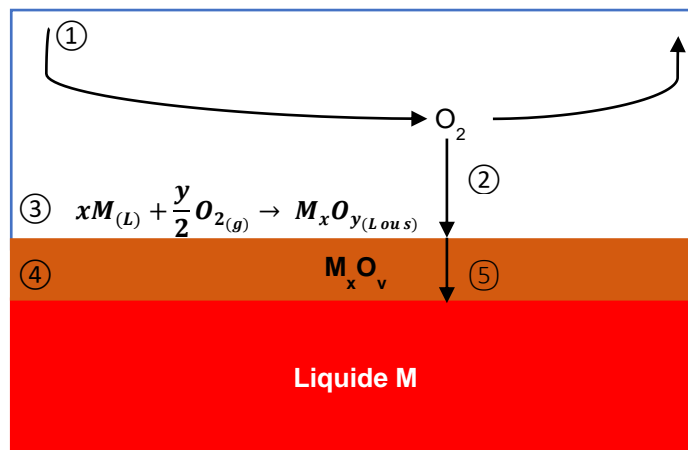
Il est compliqué de conclure sur l'effet de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation du zirconium. D'une part, les résultats obtenus sous oxygène sont disparates et peuvent varier fortement d'une étude à l'autre. Il a été mis en exergue que cela pouvait provenir de la méthode de préparation des échantillons et de l'état de surface qui en résulte, de la géométrie des échantillons ainsi que de la bonne maîtrise des conditions aux limites à l'interface gaz-solide. Il est donc difficile de comparer qualitativement les résultats des études sous oxygène et vapeur d'eau et d'en déduire une tendance globale.

#### I-4. Synthèse et Conclusion

Ce premier chapitre établit le concept d'accident grave et les principaux phénomènes pouvant survenir lors d'un accident grave nucléaire. Le corium, composé principalement de combustible nucléaire  $UO_2$ , de zircaloy provenant des gaines ainsi que l'acier des structures internes de la cuve, réagit avec l'eau présente tout au long de la progression de l'accident. L'oxydation du corium peut survenir sur des temps courts de l'ordre de la seconde (ICE), ou longs, entre la minute et l'heure (refroidissement d'un bain liquide). Dans les deux configurations, l'oxydation va provoquer un dégagement de dihydrogène accompagné d'un dégagement de chaleur. Le dégagement de dihydrogène peut mener à une explosion menaçant l'intégrité de la cuve du réacteur. La cinétique de dégagement du dihydrogène est conditionnée par la cinétique d'oxydation du corium, or cette dernière est actuellement partiellement connue. Au-delà de l'enjeu de sûreté, le phénomène d'oxydation joue au premier rôle sur des caractéristiques intrinsèques du corium, tant du point de vue des propriétés thermodynamiques (e.g. transition de phase, phases en présence, ...) que des propriétés thermo physiques (e.g. masse volumique, tension de surface, viscosité...). Le phénomène d'oxydation peut donc modifier significativement le déroulement de la séquence accident grave investiguée.

Dans la littérature, des études expérimentales intégrales traitent de l'oxydation du corium par la vapeur d'eau. Cependant, les résultats expérimentaux inhérents à l'oxydation du corium exprimés dans ces études proviennent de dispositifs expérimentaux simulant une seule configuration ou un scénario spécifique, l'étude de l'oxydation n'étant pas l'objectif principal. Ces essais sont ainsi représentatifs d'un ensemble de phénomènes physiques couplés pouvant se produire durant un accident, et ne se concentrent pas spécifiquement sur l'oxydation du corium en tant que telle. Dans ces conditions, il est délicat de déterminer des lois de cinétique d'oxydation du corium extrapolable sur l'ensemble des champs possibles. Les compositions des coriums utilisés dans ces essais sont multiéléments et les conditions aux limites en gaz difficilement contrôlables, rendant l'interprétation et la détermination des mécanismes d'oxydation du corium difficiles.

La littérature traitant de l'oxydation des métaux à l'état liquide reste limitée. La couche d'oxyde formée à la surface d'un métal liquide peut être soit liquide (cas du fer), soit solide (possible cas du zirconium). Les études sur l'oxydation des métaux liquides ont permis de proposer une phénoménologie globale décrivant l'oxydation d'un métal liquide et les principaux mécanismes qui la composent (Figure I-27). Il est à noter qu'aucune étude d'oxydation sur les métaux liquides d'intérêt n'a été effectuée, à notre connaissance, avec de la vapeur d'eau ce qui rend difficilement quantifiable l'impact de la nature du gaz sur la cinétique et les mécanismes d'oxydation d'un matériau à l'état liquide.



- ① Transfert de masse de l'oxygène depuis le réservoir vers la surface du liquide M.
- ② Chimisorption de l'oxygène à la surface du liquide M.
- ③ Oxydation du liquide M.
- ④ Formation et croissance d'une phase oxyde
- ⑤ Diffusion de l'oxygène.

Figure I-27 : Phénoménologie supposée de l'oxydation d'un métal liquide M sous oxygène d'après Muller [21].

Certains mécanismes utilisés pour décrire l'oxydation des métaux à l'état liquide proviennent également de l'appréhension des phénomènes à l'état solide. En effet, l'oxydation d'un métal solide, au même titre que l'oxydation d'un métal liquide, peut être considérée avant tout comme une réaction hétérogène. Il est alors possible que certains mécanismes propres à l'oxydation des solides puissent être extrapolés et adaptés au cas de l'oxydation des métaux liquides. Un résumé des différents mécanismes pouvant être extrapolés de l'état solide vers l'état liquide a été effectué dans ce premier chapitre.

Une revue de la littérature traitant de l'oxydation du fer et zirconium à haute température, à l'état solide, sous oxygène et vapeur d'eau a ensuite permis de qualifier l'impact de la nature du gaz sur la cinétique d'oxydation. Dans le cas du fer solide, il semble que la cinétique d'oxydation soit parabolique, ce qui signifie que le mécanisme limitant est la diffusion d'espèces au travers de la couche d'oxyde. À haute température, il semble que la vitesse d'oxydation augmente. Il a pu être remarqué dans cette revue bibliographique que l'ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante augmente la vitesse d'oxydation des échantillons de fer. Selon les auteurs [37, 38], l'augmentation de la cinétique d'oxydation serait due à une modification du mécanisme de transport des espèces gazeuses jusqu'à l'interface métal.

L'influence de la vapeur d'eau est difficilement quantifiable dans le cas de l'oxydation du zirconium. En effet, les conclusions des études traitant de l'oxydation du zirconium sont disparates et il en est de même pour les études d'oxydation sous vapeur d'eau. Il est difficile de conclure quant à l'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique et les mécanismes d'oxydation du zirconium. Des différences majeures identifiées seraient attribuées à la préparation de l'échantillon, à son état de surface ainsi que sa géométrie.





## **Chapitre II- Matériaux et méthodes expérimentales**

**Résumé :** *Il a été vu au chapitre 1 que les données existantes sur l'oxydation du corium proviennent de dispositifs expérimentaux intégraux caractéristiques d'un scénario ou d'une configuration accident grave. Les compositions utilisées de corium sont complexes (multi-éléments) et les phénomènes (multi-échelles et multi-physiques) présents dans ce type d'essais sont fortement couplés. Il est alors difficile d'isoler le phénomène d'oxydation du corium liquide des autres phénomènes physiques mis en jeu dans ces expériences intégrales. De plus, dans ces essais intégraux, le régime d'apport du gaz oxydant n'est pas suffisant au regard de la capacité d'absorption du bain de corium. Il en résulte un état d'« oxidant starvation » où la cinétique d'oxydation du corium est contrôlée et limitée par le transfert de masse de l'espèce oxydante de l'atmosphère vers la surface du bain. Cela montre qu'il est important et nécessaire de bien maîtriser les conditions d'entrée du gaz oxydant pour pouvoir définir de manière fiable les cinétiques et les mécanismes d'oxydation du corium liquide.*

*Afin de répondre aux problématiques des essais intégraux, un dispositif analytique expérimental nommé VITOX a été spécifiquement développé, qualifié et mis en œuvre lors de ce travail de thèse pour l'étude de l'oxydation du corium liquide et des métaux liquides sous oxygène et vapeur d'eau. Le chapitre 2 de ce mémoire présente le dispositif VITOX ainsi que les différents éléments qui le composent. La démarche scientifique ainsi que les méthodes de post-traitement des données sont également développées.*

## II-1. Matériaux

### II-1.1. Gaz

Les essais d'oxydation ont été effectués avec un mélange d'argon et de dioxygène de qualité Alphagaz 2 provenant de l'entreprise Air Liquide. Les gaz ont été provisionnés sous forme de bouteilles de gaz d'une pression de 200 bars. Les compositions sont données tableaux II-1 et II-2.

Espèce	CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	Oxyde d'azote	O <sub>2</sub>
Concentration	< 100 ppb	< 100 ppb	< 100 ppb	< 4 ppm	< 500 ppb	< 100 ppb	= 15 ppb	Balance

Tableau II-1 : Composition du dioxygène utilisé durant les essais d'oxydation sous oxygène

Espèce	CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	Ar
Concentration	< 100 ppb	< 100 ppb	< 100 ppb	< 100 ppb	< 500 ppb	< 100 ppb	Balance

Tableau II-2 : Composition de l'argon utilisé durant les essais d'oxydation.

### II-1.2. Échantillons de fer et de zirconium

Les échantillons de fer ont été fournis par l'entreprise Goodfellow. Le fer se présente sous forme de barreaux de 5 mm de diamètre et d'une longueur de 50 mm. Les barreaux ont une pureté de 99,99% massique.

Les échantillons de zirconium ont été fournis par Sigma Aldrich sous forme de barreaux de 6,5 mm de diamètre et d'une longueur de 100 mm. Le fournisseur garantit une pureté des barreaux de zirconium supérieure à 99% massique. Le certificat matière des échantillons est donné en annexe 1.

### II-1.3. Préparation des échantillons

Avant les essais, les échantillons ont été tronçonnés et, dans le cas du zirconium, rectifiés afin d'obtenir les dimensions adéquates. Dans le cas du fer, les échantillons ont un diamètre de 5 mm et une hauteur de 5 mm (Figure II-1-a)). Les échantillons de zirconium ont un diamètre de 6 mm et une hauteur de 5 mm (Figure II-1-b)). Dans le cas d'études d'oxydation sur des métaux liquides, l'état de surface des échantillons (rugosité), contrairement à l'état solide, n'affecte pas la cinétique d'oxydation et n'a donc pas été caractérisé.



a) Échantillon de fer



b) Échantillon de zirconium

Figure II-1 : a) échantillon de fer et b) échantillon de zirconium.

Après la mise en forme des échantillons, un polissage mécanique à l'aide de papier abrasif de carbure de silicium avec une granulométrie de 125 µm est réalisé afin d'enlever la potentielle couche d'oxyde présente à la surface des échantillons. Afin d'éviter qu'une couche d'oxyde se forme à nouveau, les échantillons sont stockés dans l'acétone.

## II-2. Description générale de l'installation VITI

L'installation VITI (Viscometer Temperature Installation) est une installation versatile où plusieurs types de montage peuvent être utilisés :

- mesures de propriétés thermo-physiques de matériaux [57],
- développements technologiques [58],
- études de comportement en conditions d'accidents graves [59],
- expériences analytiques à effets séparés.

L'installation expérimentale VITI se trouve sur la plateforme expérimentale accidents graves PLINIUS du CEA Cadarache. VITI est un four à induction avec une enceinte en acier d'environ 70 litres (Figure II-2). La cuve est refroidie par une circulation d'eau de 3 m<sup>3</sup>/h durant les essais.

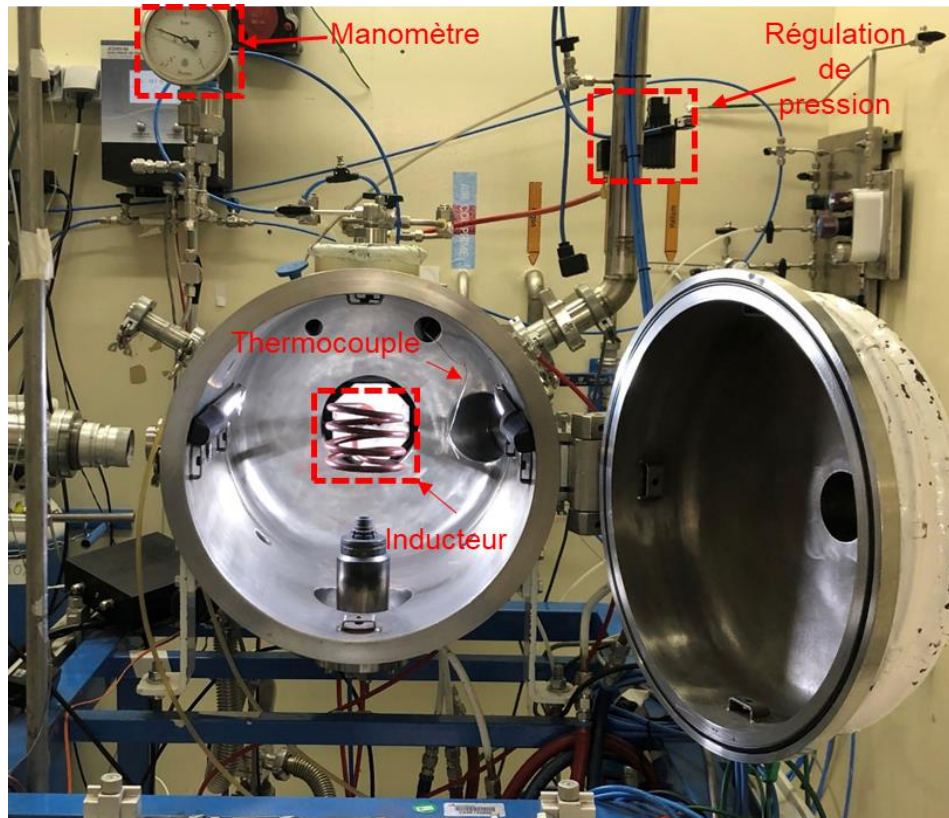


Figure II-2 : Installation VITI.

Durant les essais, le four VITI est sous atmosphère neutre composée d'argon avant injection de gaz réactif. Des cycles de pompage et d'inertage à l'argon sont effectués avant chaque essai afin d'avoir une atmosphère neutre satisfaisante, c'est-à-dire avec une teneur en oxygène inférieure à 30 ppm mesurée avec un oxymètre. En effet, malgré la qualité de l'argon Alphagaz 2, une source polluante d'oxygène peut provenir de la désorption des parois métalliques de VITI ainsi que des lignes de gaz connectées à l'enceinte du four. Trois cycles de pompage et d'inertage permettent d'éliminer la majeure partie de cette pollution. Un suivi de la pression à l'intérieur de l'enceinte est effectué durant les essais à l'aide d'un capteur de pression, qui communique avec une vanne de régulation garantissant ainsi une pression stable durant les essais. La pression maximale de l'enceinte est fixée à 0,4 bar relatif.

Le chauffage par induction est assuré par un inducteur de quatre spires en cuivre refroidi par circulation d'eau. L'inducteur, alimenté par un générateur de 50 kW, est recouvert d'une peinture isolante permettant d'éviter la formation d'arcs électriques entre deux spires. Il est à noter que le chauffage par induction s'effectue de manière indirecte. Un suscepteur (tube en tungstène, conducteur électrique) est utilisé comme élément chauffant. Le champ électromagnétique généré par l'inducteur couple sur le suscepteur, générant des courants de Foucault qui par effet Joule échauffent le suscepteur. Le rayonnement thermique généré par ce dernier échauffe à son tour le creuset et l'échantillon, comme montré figure II-3.

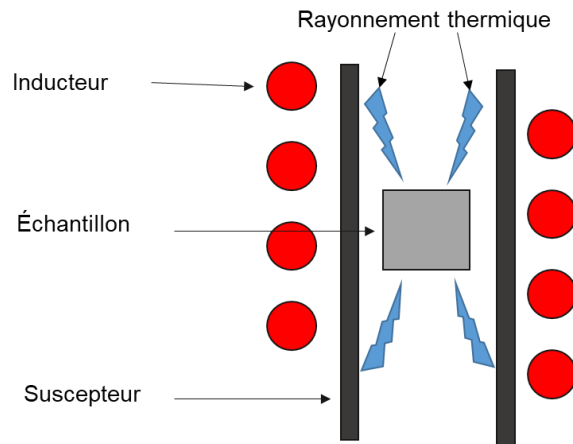


Figure II-3 : Configuration VITI- chauffage indirect.

Le four VITI est piloté par un contrôle commande qui permet d'appliquer le cycle de température visé et d'imposer les débits de gaz entrants dans l'enceinte. Le contrôle commande est également doté d'un système d'acquisition d'une fréquence de 5 Hz qui enregistre en temps réel toutes les données de sortie des appareils de mesure instrumentant le four ainsi que les vidéos des pyromètres.

Après cette présentation générale du four VITI, les éléments constitutifs du montage VITOX, spécifiquement développé, mise en service et qualifié durant ce travail de thèse sont détaillés dans la suite du manuscrit.

## II-3. Configuration générale du banc d'essai VITOX

### II-3.1. Description du banc d'essai

Le banc d'oxydation VITOX (*VITI-OXidation*) permet d'étudier l'oxydation d'échantillon métallique à haute température sous atmosphère oxydante contrôlée. La figure II-4 présente un schéma générique du montage VITOX.

Le principe global du montage s'appuie sur un assemblage d'éléments imbriqués afin de confiner le gaz oxydant dans une section centrale. Le système de chauffage indirect utilise un suscepteur en tungstène. Un isolant thermique en Calcarb (composite base graphite) permet de limiter les pertes thermiques. Le tube séparateur assure le confinement du gaz oxydant injecté vis-à-vis du suscepteur durant l'essai. Un confinement dynamique du gaz oxydant est également effectué par un balayage en argon entre le suscepteur et le tube séparateur représenté par des flèches bleues sur la figure II-4.

Les températures du dispositif sont mesurées par deux pyromètres bi-chromatiques vidéo. Le pyromètre vidéo 1 mesure la température de la surface de l'échantillon et le pyromètre vidéo 2 mesure la température du suscepteur.

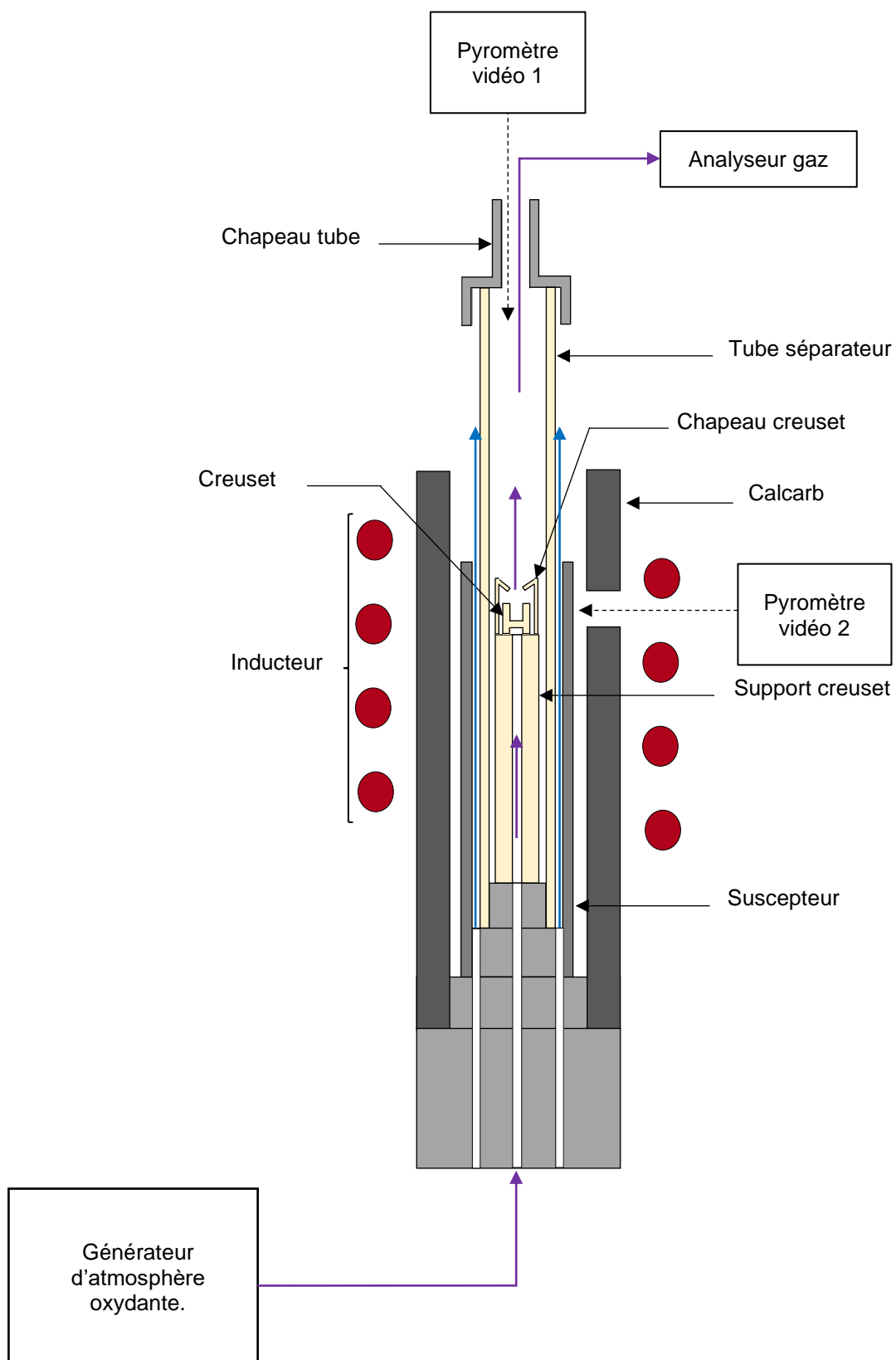


Figure II-4 : Vue schématique en coupe du montage VITOX, les flèches violettes correspondent au trajet du gaz oxydant et les flèches bleues représentent le balayage en argon.

Le gaz oxydant est transporté par un passage prévu à cet effet au centre du support creuset (Figure II-5). Le creuset, dans lequel est placé l'échantillon, est positionné sur le support creuset. Le creuset possède trois pieds à 120° permettant au gaz de circuler. La géométrie des pièces du montage a été conçue pour guider le gaz oxydant vers la surface de l'échantillon (Annexe 2). Le gaz oxydant est ensuite évacué par le haut du montage et analysé par l'analyseur de gaz. Deux sortes de gaz oxydant peuvent être générés : un mélange argon-oxygène (VITOX mode oxygène) ou une mélange argon-vapeur d'eau (VITOX mode vapeur d'eau). Il est à noter que le changement de gaz oxydant nécessite des modifications du dispositif expérimental, notamment au niveau de l'analyseur de gaz utilisé, qui sont détaillées dans la suite de ce manuscrit.

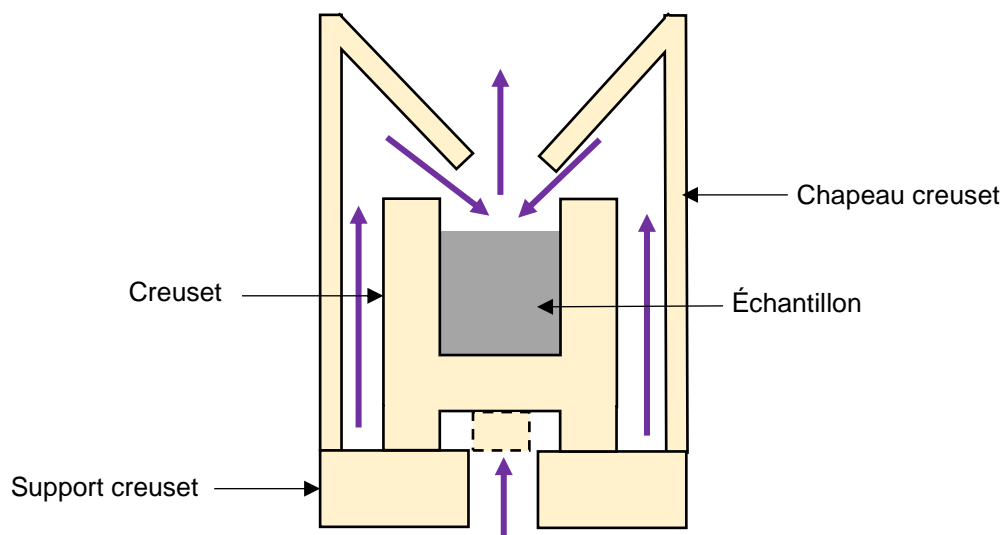


Figure II-5 : Circulation du gaz oxydant dans la chambre d'oxydation, les flèches violettes représentent le trajet du gaz oxydant.

### II-3.2. Éléments céramiques du montage

Le tube séparateur, le chapeau du creuset, le creuset et le support creuset (Figure II-4) sont des éléments en céramique oxyde. L'utilisation de céramique oxyde est motivée par trois raisons :

- leur caractère oxyde,
- leur caractère réfractaire,
- leur inertie chimique.

Le caractère oxyde permet l'emploi de gaz oxydant.

Le caractère réfractaire des céramiques est nécessaire durant les essais VITOX car il permet de mener des essais à haute température jusqu'à 2000°C.

Leur inertie chimique ou a-minima leur plus grande résistance vis-à-vis du bain métallique puis oxyde à haute température est également un critère important. De plus, les céramiques étant sous forme d'oxyde, elles ne consomment pas d'oxygène durant un essai d'oxydation.

Durant les essais VITOX, deux types de céramiques sont utilisées : l'alumine AF997PY et la zircone Y-FSZ stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Annexe 3). Les compositions et les températures d'utilisation maximales des différentes céramiques sont renseignées dans le tableau II-3.

	Alumine AF997PY	Zircone Y-FSZ
Composition massique (%)	99,7% (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	92% (ZrO <sub>2</sub> ) + 8% (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Température maximale d'utilisation (°C)	1700	2300

Tableau II-3 : Composition et température d'utilisation maximale des céramiques utilisées.

### II-3.3. Paramètres des essais VITOX

Le tableau II-4 récapitule les principaux paramètres d'entrée et de sortie des essais VITOX ainsi que les moyens de mesure associés.

L'étude de l'oxydation de fer et du zirconium à l'état liquide par le dioxygène et la vapeur d'eau à une température donnée est conditionnée par deux variables :

- le temps d'interaction entre l'échantillon et l'atmosphère oxydante,
- la composition de l'atmosphère oxydante.

La mesure de la masse des échantillons avant et après essai permet d'apporter une première information sur la cinétique d'oxydation en fonction du temps. Des informations sur la nature des phases oxydes formées au cours du temps ainsi que leur localisation sont obtenues grâce aux analyses post-mortem par MEB-EDS et DRX. Ces analyses post-mortem complètent l'interprétation des mécanismes d'oxydation du fer ou de zirconium à l'état liquide.

En ce qui concerne la composition de l'atmosphère oxydante, seule la nature du gaz oxydant utilisé *i.e. oxygène ou vapeur d'eau* est modifiée, tous les autres paramètres gaz restent égaux par ailleurs notamment le débit total du mélange de gaz injecté dans VITOX *i.e. débit argon et débit de gaz oxydant*. Comme il a été vu au chapitre 1 section I-1.2.2, les conditions du gaz (débit, vitesse, composition) sont cruciales dans les études d'oxydation et peuvent apporter des biais conséquents quand elles ne sont pas maîtrisées notamment lorsque la quantité d'oxygène n'est pas suffisante dans le gaz oxydant. Cette approche garantit donc une bonne similitude pour la partie gaz employés pour les expériences en oxygène et en vapeur d'eau. De plus du point de vue de la réaction d'oxydation, la même quantité atomique d'oxygène est utilisée en vapeur d'eau et en oxygène

En mode oxygène	Paramètres entrée	Banc d'oxydation	Concentration volumique d'oxygène en entrée de VITOX (ppm volumique)
			Débit total du gaz oxydant (l.min <sup>-1</sup> )
	Paramètres sortie	Oxymètre	Concentration volumique d'oxygène en sortie de VITOX (ppm volumique)
En mode vapeur d'eau	Paramètres entrée	Banc générateur vapeur	Concentration de vapeur d'eau en entrée de VITOX (ppm volumique)
			Débit total du gaz oxydant (l.min <sup>-1</sup> )
	Paramètres sortie	Analyseur de gaz résiduel	Concentration de dihydrogène en sortie du montage VITOX (% molaire)
Commun aux deux modes	Paramètres entrée	Pyromètres bichromatiques vidéo	Température de l'échantillon et du susceptible avant oxydation (°C)
		Chronomètre	Temps d'interaction (s)
		Balance	Masse initiale de l'échantillon (g)
		Données fournisseur	Nature de l'échantillon
	Paramètres sortie	Pyromètres bichromatiques v	Température de l'échantillon et du susceptible pendant l'oxydation (°C)
		Balance	Masse finale de l'échantillon (g)
MEB-EDS et DRX		Nature et localisation des oxydes dans l'échantillon	

Tableau II-4 : Paramètres d'entrée et de sortie du banc d'essais VITOX et moyens expérimentaux associés.

Le tableau II-4 montre que des paramètres d'entrée et de sortie et les moyens expérimentaux associés sont communs aux modes oxygène et vapeur d'eau tels que :

- la mesure de température,
- le temps d'interaction,
- la nature et localisation des oxydes formés dans l'échantillon après essai d'oxydation.

Les moyens expérimentaux utilisés pour mesurer ou identifier ces paramètres communs sont décrits ci-après. Les céramiques techniques ainsi que leurs qualifications sous oxygène et vapeur d'eau sont également abordées. Les moyens expérimentaux spécifiques au mode oxygène ou vapeur d'eau sont présentés dans des sections dédiées.

### II-3.4. Mesure de la température

#### II-3.4.1. Pyromètres bichromatiques vidéo

La pyrométrie optique est une technique de mesure de température sans contact, à l'inverse des thermocouples (technique avec contact).

Les pyromètres bi-chromatiques vidéos utilisés pour les essais VITOX ont une plage de fonctionnement comprise entre 850 et 3000°C.

Les longueurs d'onde de travail des deux pyromètres sont de 0,95 et 1,05  $\mu\text{m}$ . L'incertitude de mesure relative fournie par le constructeur des deux appareils est de l'ordre de  $\pm 1\%$  de la mesure affichée. Sur le banc d'essai VITOX, deux pyromètres vidéo sont utilisés. L'un mesure la température de la surface de l'échantillon (Figure II-6) et l'autre mesure la température du suscepteur en tungstène (Figure II-7).

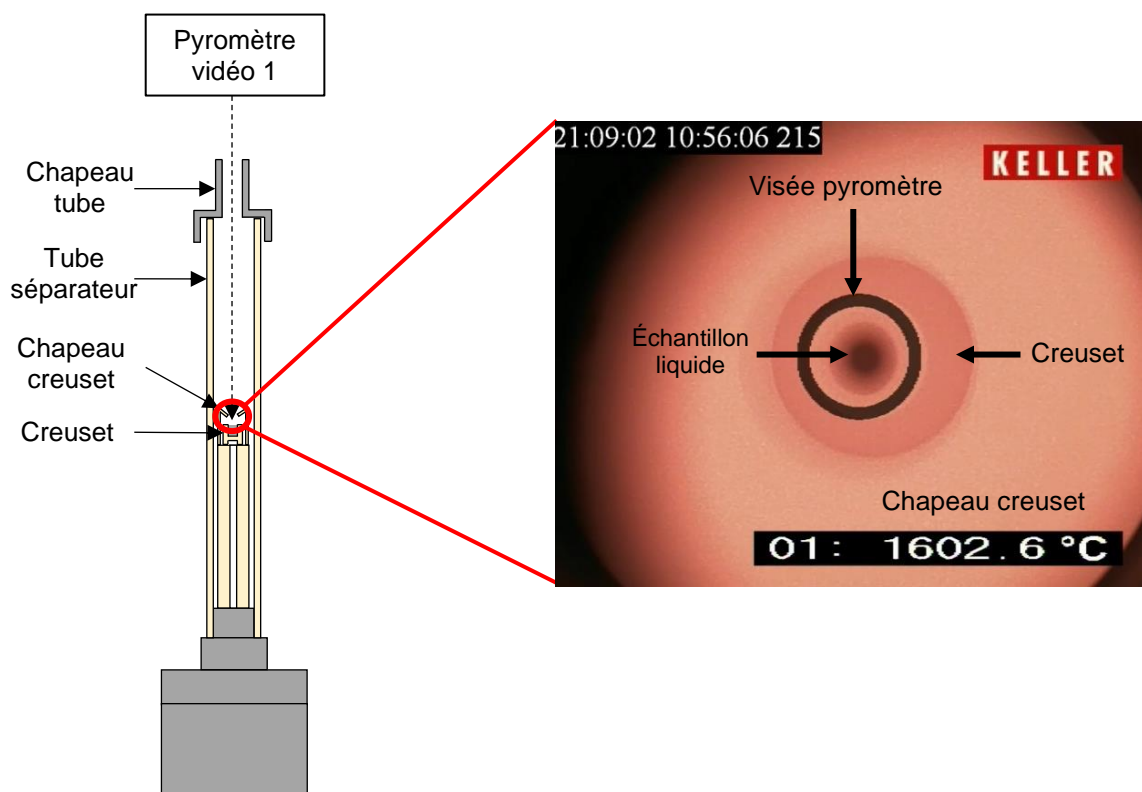


Figure II-6 : Visée et visuel du pyromètre vidéo 1 durant un essai.



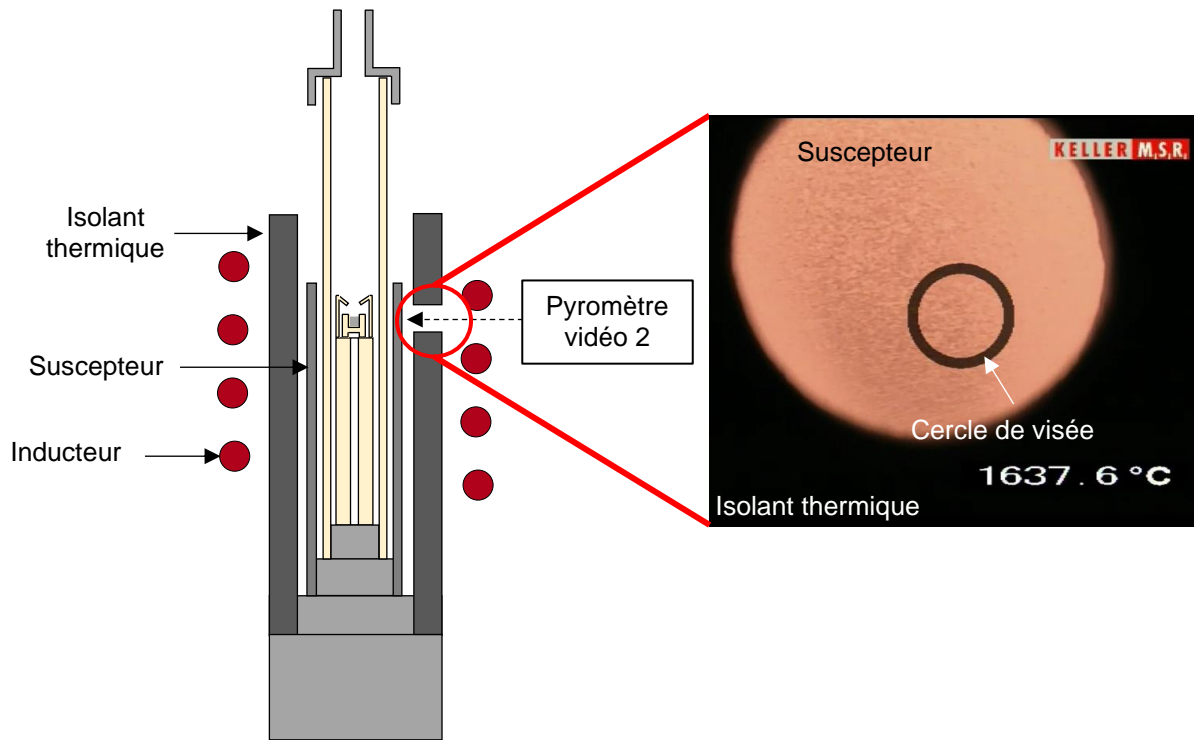


Figure II-7 : Visée et visuel du pyromètre vidéo 2 durant un essai.

La température estimée par le pyromètre 2 (suscepteur) sera dénommée  $T_{\text{sus}}$  et la température estimée par le pyromètre 1 sera dénommée (échantillon)  $T_{\text{éch}}$ .

### II-3.4.2. Correction des températures

Durant les essais d'oxydation, les surfaces de l'échantillon et du suscepteur évoluent avec la montée en température notamment lors du changement d'état solide/liquide des échantillons. Le changement d'état de surface et la montée en température modifient notamment l'émissivité des échantillons considérés, pouvant créer un biais dans l'estimation de la température.

L'utilisation de pyromètres bichromatiques atténue cette incertitude, en considérant que l'émissivité du matériau aux deux longueurs d'onde de travail est la même ou est relativement proche, et ce quelles que soient les conditions.

Toutefois, les températures des matériaux (suscepteur et échantillon) mesurées par les pyromètres vidéo peuvent être corrigées (Équation II-1).

$$\frac{1}{T_{\text{vraie}}} = \frac{1}{T_{\text{mesurée}}} - \frac{\lambda_1 \lambda_2}{c_2 (\lambda_1 - \lambda_2)} \ln \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right) \quad \text{Équation II-1 [60]}$$

- $T_{\text{vraie}}$  et  $T_{\text{mesurée}}$  : respectivement la température corrigée (en °K) et la température mesurée (en °K),
- $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  : longueurs d'onde du pyromètre (en m),
- $\varepsilon_1/\varepsilon_2$  : rapport des émissivités spectrales qui correspondent aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  du pyromètre [60],
- $c_2 = 1,4388 \cdot 10^{-2}$  m.°K (seconde constante de Planck de luminance).

L'équation II-1 a été utilisée pour corriger la température de surface des échantillons de fer et de zirconium liquide ainsi que leurs oxydes respectifs :  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{FeO}_x$ .

Les valeurs d'émissivité pour les différents matériaux considérés aux deux longueurs d'onde  $\lambda_1=0,95 \mu\text{m}$  et  $\lambda_2=1,05 \mu\text{m}$  des pyromètres vidéo sont renseignées dans le tableau II-5.

Matériau	Zr liquide [61]	Fe liquide [62]	ZrO <sub>2</sub> [63]	FeO <sub>x</sub> [63]
Émissivité 1 ( $\epsilon_1$ )	0,39	0,32	0,29	0,67
Émissivité 2 ( $\epsilon_2$ )	0,38	0,31	0,30	0,67

Tableau II-5 : Valeurs des émissivités spectrales  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  du fer liquide (1600°C), du zirconium liquide (1855°C), de ZrO<sub>2</sub> (1327°C) et de FeO<sub>x</sub> (1000°C).

Pour les essais en vapeur d'eau, il n'est pas possible de mesurer la température de l'échantillon car le milieu gazeux altère les signaux optiques.

### II-3.5. Protocole expérimental

#### II-3.5.1. Cycle thermique

Le bon fonctionnement d'un essai VITOX repose en partie sur le confinement du gaz oxydant dans le canal central via le tube en céramique. Ce dernier doit rester intègre lors de la montée et de la descente en température d'un essai VITOX afin de ne pas provoquer une fuite du gaz oxydant dans l'enceinte pouvant impacter la cinétique d'oxydation du matériau étudié. Des fissures peuvent notamment apparaître sur le tube séparateur à cause du gradient thermique entre le centre et les extrémités du tube. Les tubes en céramique technique sont des pièces coûteuses, avec un délai conséquent d'approvisionnement. Toutes ces conditions imposent un cycle thermique optimisé permettant leur réutilisation. Des essais ont été menés avec des réfractaires à base d'alumine AF997PY et de zircone Y-FSZ afin de mettre en place un protocole de chauffe pour les essais d'oxydation. Afin de limiter les risques de fissuration du tube séparateur lors de la phase de chauffe, une montée en température lente de 20°C/min a été appliquée.

Dans l'installation VITI, la rampe de température dépend de la puissance du générateur utilisée : elle est exprimée en pourcentage de la puissance maximale disponible soit 50 kW. Plus la puissance du générateur utilisée est importante et plus la montée lors d'un essai est rapide. Le générateur de VITI présente un talon de puissance de 2%, ce qui provoque une montée en température brusque et non adéquate à basse température pour la tenue des matériaux céramiques. Afin d'obtenir une montée en température plus progressive en début d'essai, un module sur le contrôle commande dit de basse puissance, basé sur le *hâchage* du signal de commande a été déployé. Ce module permet d'enchaîner des cycles de 30 s sur une durée totale de 20 minutes. Durant ces cycles, la puissance du générateur varie de 0 à 2 %. Le temps du palier de puissance à 2% ou Temps Haut (TH) varie entre 5 et 30 s et augmente au fur et à mesure de la montée (Figure II-8).

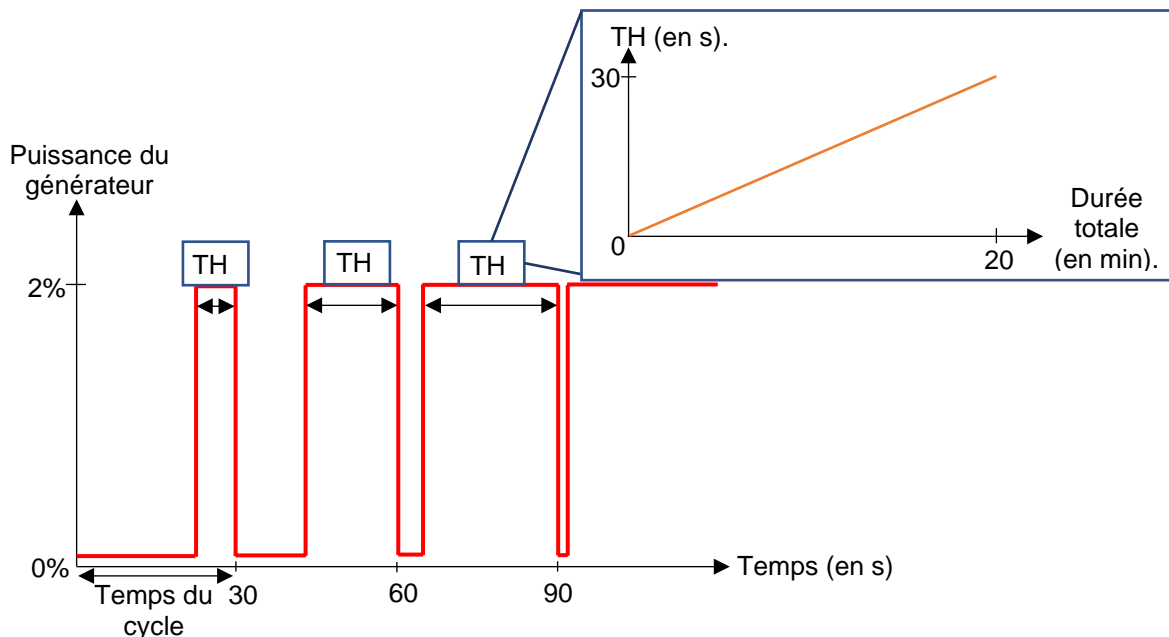


Figure II-8 : Représentation du mode « basse puissance » et évolution du Temps Haut (TH) en fonction de la durée totale.

À la fin du mode « basse puissance », la consigne est de 2%. Par la suite, le pilotage standard prend le relais, et la consigne de puissance est augmentée de 1% toutes les 2 minutes jusqu'à atteindre la température d'essai souhaitée. Cette rampe de puissance permet d'obtenir une montée en température de 20°C/min.

Lors de la descente en température, dans le cas d'un montage en alumine AF997PY, il est possible d'appliquer une diminution de la puissance de 1% toutes les 30 secondes ce qui correspond à une vitesse de descente en température de 50°C/min. Cette vitesse de descente en température permet de solidifier rapidement l'échantillon et de garder intact le tube séparateur en alumine. Cependant, dans le cas de l'utilisation d'éléments en zircone Y-FSZ stabilisée, une descente en température trop rapide engendre une fracturation du tube séparateur due à une moins bonne tenue au choc thermique (Figure II-9).

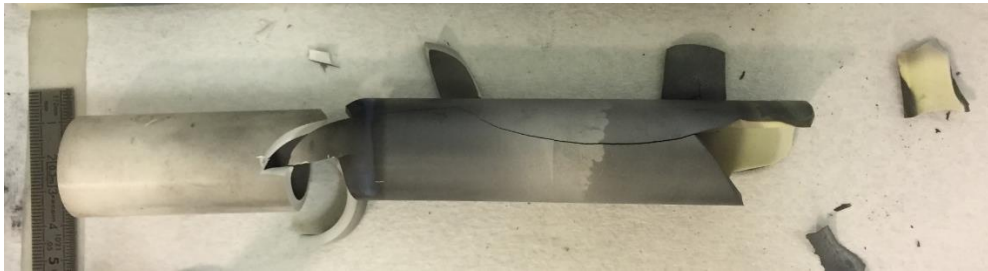


Figure II-9 : Tube séparateur en zircone Y-FSZ fracturé.

Afin d'éviter ce phénomène, il a été décidé d'appliquer une descente en température plus lente que celle appliquée pour le montage en alumine AF997PY. Une diminution de 1% par minute est retenue ce qui correspond à une descente en température de 20°C/min, en cohérence avec celle de la montée. Ce cycle thermique, déterminé de manière empirique, permet de préserver les éléments céramiques en alumine et en zircone stabilisée Y-FSZ et plus particulièrement le tube séparateur.

### II-3.5.2. Inertie chimique

L'inertie chimique des éléments céramiques en alumine AF997PY et en zircone stabilisée Y-FSZ a été testée lors des essais d'oxydation sous oxygène et vapeur d'eau. En effet, les éléments du montage VITOX au contact de l'atmosphère oxydante sont pesés avant et après essai afin de savoir si ces derniers ont capté de l'oxygène lors d'essais d'oxydation ou si une partie s'est détachée (oxyde non-adhérents).

Dans le cas des éléments VITOX en alumine AF997PY, les essais de qualification ont été menés à une température échantillon de 1620°C. Au contact de l'oxygène ou de la vapeur d'eau pendant 30 minutes, les éléments en alumine ont une prise de masse relative comprise entre 0,001 et 0,033 % massique.

Dans le cas des éléments en zircone Y-FSZ, des essais de qualification ont également été menés sous oxygène ainsi que sous vapeur d'eau pendant 30 minutes et à une température échantillon de 1900°C. La prise ou perte de masse relative mesurée est comprise entre -0,034 et 0,074 % massique (le signe négatif correspond à une perte de masse).

La faible variation de masse des éléments en alumine AF997PY et en zircone Y-FSZ avant et après essai, comparée aux prises de masse des échantillons qui sont comprises entre 0,2 et 35,7% massique, confirme l'inertie chimique à l'atmosphère oxydante des deux céramiques techniques utilisées en milieu oxydant (oxygène ou vapeur d'eau) et à haute température.

### II-3.5.3. Conduite type d'un essai d'oxydation

Un protocole d'essai a été mis en place et rigoureusement appliqué à tous les essais effectués dans le cadre de ces travaux de thèse. Tout d'abord, les éléments du montage ainsi que l'échantillon sont pesés à l'aide d'une balance Mettler Toledo® d'une précision de 0,001 g.

Une fois le montage VITOX mis en place dans le four VITI et les pyromètres vidéo installés et réglés, une série de cycle de pompage et d'inertage à l'argon est effectuée jusqu'à obtenir une concentration d'oxygène dans l'enceinte de VITI inférieure à 30 ppm. La pression dans la cuve est fixée à 0,2 bar relatif.

Le cycle thermique débute par une montée en température progressive d'environ 20°C/min qui s'accompagne d'un balayage en argon entre le suscepteur et le tube séparateur de 3 l.min<sup>-1</sup> et l'injection d'un débit d'argon dans le tube séparateur de 2,47 l/min. Lorsque la température visée de l'essai est atteinte et stabilisée, le gaz oxydant est injecté dans le tube séparateur avec une durée définie.

Le débit est de  $0,13 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le dioxygène et de  $0,26 \text{ l}/\text{min}$  dans le cas de la vapeur d'eau sèche. À la fin du temps d'injection, le débit de dioxygène est stoppé et une descente en température entre  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  (utilisation montage en zircon Y-FSZ) et  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  (montage en alumine AF997PY) est réalisée sous argon. La figure II-10 résume le cycle thermique ainsi que l'ordre d'injection des gaz lors d'un essai VITOX. Après essai, l'échantillon ainsi que l'ensemble des éléments du montage sont pesés pour évaluer le gain de masse.

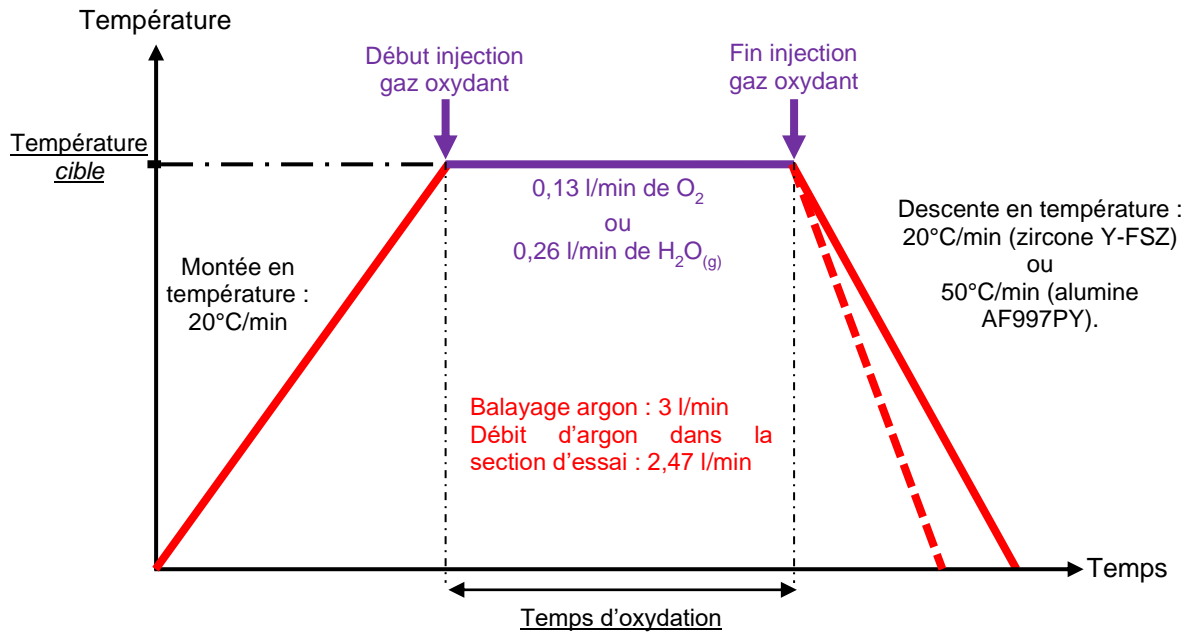


Figure II-10 : Cycle thermique et séquence d'injection du gaz oxydant typique d'un essai VITOX.

### II-3.6. Caractérisation métallographique et par Diffraction des Rayons X des échantillons oxydés

#### II-3.6.1. Préparation métallographique et préparation pour la diffraction des Rayons X des échantillons

Afin d'effectuer des analyses métallographiques par MEB-EDS et de l'analyse par DRX, les échantillons sont préparés suivant deux protocoles distincts (Figure II-11).

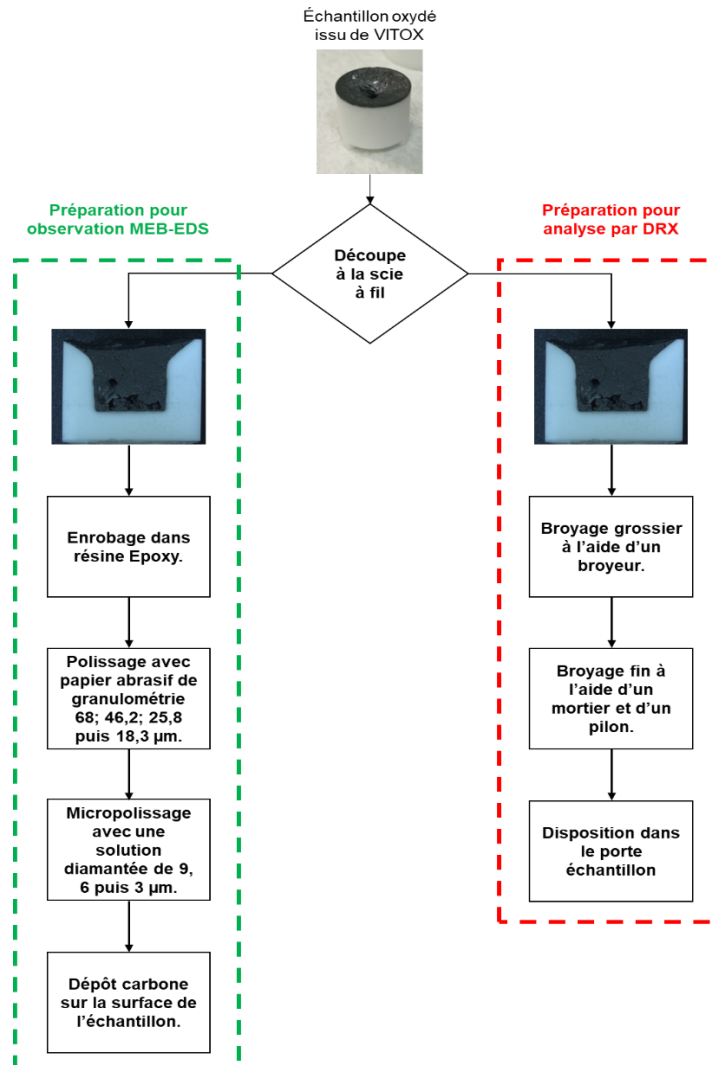


Figure II-11 : Étapes de préparation des échantillons pour l'observation MEB-EDS et pour l'analyse par DRX.

### II-3.6.2. Microscope Électronique à Balayage

Les analyses métallographiques ont été effectuées au sein du Laboratoire de Maîtrise de la contamination et de la chimie des Caloporteurs et du Tritium (LMCT). Le MEB utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse est le modèle EVO HD15MA de la marque Zeiss équipé d'un filament en LaB<sub>6</sub>. Le MEB est couplé à un détecteur EDS SDD XMAX 50 provenant de la marque Oxford Instrument. Le détecteur EDS permet d'effectuer des analyses élémentaires semi-quantitatives [64]. Les observations métallographiques effectuées dans ce travail de thèse sont réalisées en contraste chimique par analyse des électrons rétrodiffusés. Les images obtenues sont en nuances de gris. Les zones les plus sombres correspondent à des zones riches en éléments légers, telles que des phases oxydes. À l'inverse, les zones claires correspondent à des zones riches en éléments lourds, telles que des phases métalliques. Les paramètres de travail utilisés lors des analyses semi-quantitatives sont donnés tableau II-6.

Tension	Intensité	Vide dans la chambre d'analyse	Distance de travail
20 kV	1,875 A	< 10 <sup>-6</sup> torr	9,5 mm

Tableau II-6 : Paramètres de travail utilisés lors de l'analyses semi-quantitatives par EDS.

L'observation des échantillons par MEB-EDS en contraste chimique permet à partir des éléments l'identification des phases oxydes formées et leur localisation dans l'échantillon. Il est ainsi possible

d'indiquer si l'oxydation d'un échantillon est surfacique (présence d'une couche d'oxyde) ou volumique par exemple. Cependant, les mesures semi-quantitatives par EDS présentent une incertitude de mesure pouvant atteindre 20% pour la quantification d'éléments légers tel que l'oxygène [64]. Dans le cas de l'oxydation du zirconium cela ne pose pas de difficulté particulière étant donné que les domaines d'incertitude sur la mesure d'oxygène pour l'identification de  $ZrO_2$  et  $\alpha-Zr(O)$  ne se recouvrent pas (Figure II-12).

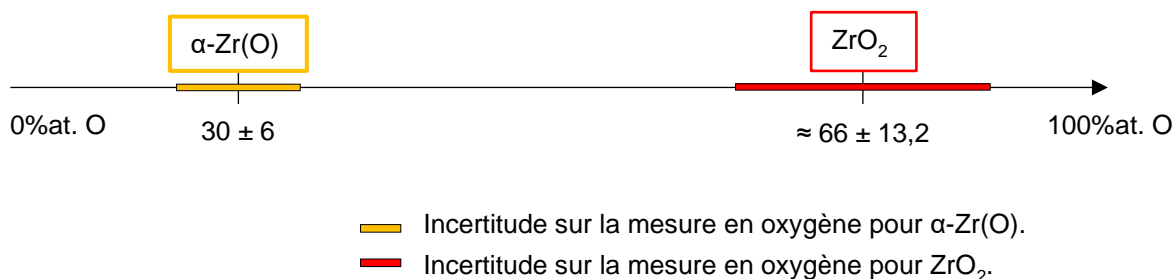


Figure II-12 : Incertitude sur la mesure en oxygène par analyse semi-quantitative EDS selon la composition des phases oxyde du zirconium pouvant être formées [64].

Cependant, dans le cas de l'oxydation du fer, l'incertitude liée à la mesure d'oxygène rend plus complexe l'identification des phases oxydes de fer formés (Figure II-13)

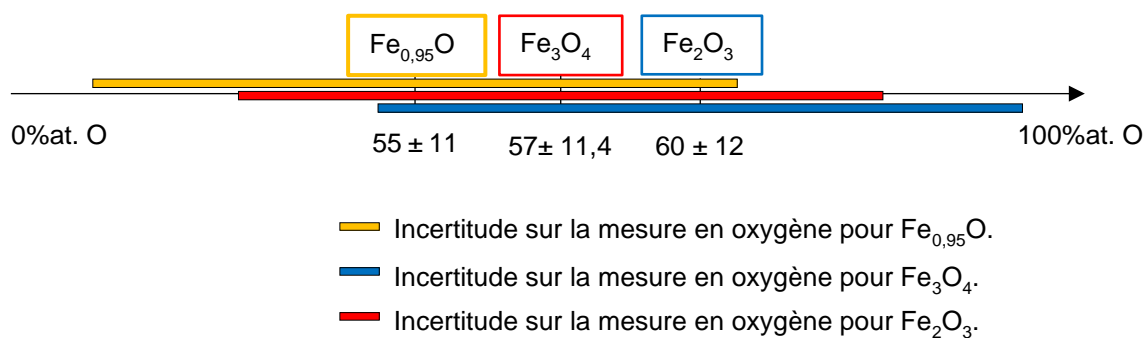


Figure II-13 : Incertitude sur la mesure en oxygène par analyse semi-quantitative EDS selon la composition des oxydes de fer pouvant être formés [64].

Les observations effectuées par MEB-EDS sont complétées par des analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) afin d'identifier plus précisément les oxydes de fer formés.

### II-3.6.3. Diffraction des Rayons X

La Diffraction des Rayons X est un moyen d'analyses qui permet de caractériser les phases cristallines présents dans un matériau [65]. Dans le cas de l'oxydation du fer, les oxydes formés, à savoir  $Fe_{0,95}O$ ,  $Fe_3O_4$  et  $Fe_2O_3$ , peuvent être différenciés par structure cristalline. L'appareil de DRX utilisé est le modèle ARL EQUINOX 1000 de la marque Thermo Fisher, toujours au LMCT. Un nombre limité d'analyses DRX ont été mené car le matériel à disposition ne permet pas de préparer des échantillons avec une forte proportion de métal.

#### II-4. Banc d'essai VITOX en mode oxygène.

Après cette présentation des éléments communs, la suite de ce manuscrit décrit les éléments spécifiques liés au mode oxygène. Cette section du manuscrit a pour objectif de décrire les moyens expérimentaux mis en œuvre pour les essais d'oxydation avec dioxygène ainsi que les paramètres d'entrée et de sortie (Tableau II-7).

En mode oxygène	Paramètres entrée	Banc d'oxydation	Concentration volumique d'oxygène en entrée de VITOX (ppm volumique)
			Débit total du gaz oxydant ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ )
	Paramètres sortie	Oxymètre	Concentration volumique d'oxygène en sortie de VITOX (ppm volumique)

Tableau II-7 : Paramètres d'entrée et de sortie spécifique au mode oxygène et moyens expérimentaux associés

Une première partie est dédiée à la description du banc d'oxydation et de l'oxymètre. Une seconde partie présente les essais de qualification de ces deux moyens expérimentaux en vue de la mise en service du dispositif.

##### II-4.1. Banc d'oxydation

Un banc d'oxydation a été conçu afin d'injecter un mélange argon-oxygène homogène et d'en contrôler précisément la composition et le débit massique afin de garantir un régime où la concentration d'oxygène est suffisante pour ne pas influencer sur le phénomène d'oxydation (hors régime « *oxidant starvation* »). Ce dernier est composé de deux régulateurs de débit massique à effet thermique. Un régulateur de débit est connecté au réseau d'argon de l'installation PLINIUS et le second régulateur de débit est connecté à une bouteille de dioxygène (Figure II-14).

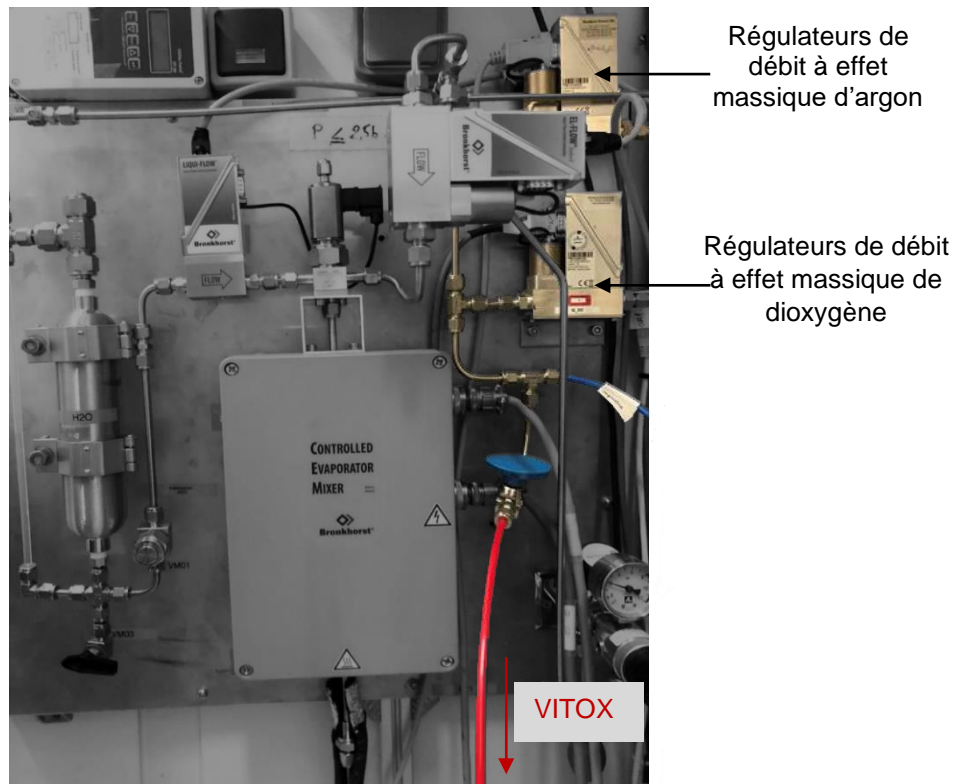


Figure II-14 : Schéma du banc d'oxydation utilisé durant les essais VITOX.

Les régulateurs de débits sont contrôlés indépendamment l'un de l'autre par le contrôle commande. La gamme de fonctionnement des deux appareils est comprise entre 0,08 et 4 l/min. L'incertitude des appareils est de  $\pm 0,5\%$  de la mesure et de  $\pm 0,6\%$  de la mesure affichée lorsque l'appareil fonctionne à pleine échelle.

#### II-4.2. Mesure de l'oxygène : oxymètre

L'oxymètre utilisé lors des essais VITOX permet de suivre en ligne la concentration de dioxygène tout au long de l'oxydation d'un matériau. L'oxymètre est connecté au contrôle commande par le biais d'une sortie analogique, ce qui permet d'acquérir la concentration volumique d'oxygène (ppmV) en temps réel durant un essai. L'incertitude de l'appareil donnée par le constructeur est de  $\pm 2\%$  de la mesure affichée. Cette précision de mesure est prise en compte lors de l'interprétation des données provenant de l'oxymètre. Cet appareil peut analyser jusqu'à 3 l/h de gaz oxydant. La sortie gaz de l'appareil est reliée à la ventilation nucléaire (Figure II-15).



Figure II-15 : Oxymètre utilisé durant les essais VITOX en mode oxygène.

Le fonctionnement de la cellule de mesure de l'appareil est similaire à celui d'une sonde à oxygène ou sonde *lambda* utilisée dans le domaine de l'automobile. Un doigt de gant en zircon d'une épaisseur de 3 mm est en contact avec l'atmosphère gazeuse à analyser et une référence (Figure II-16).

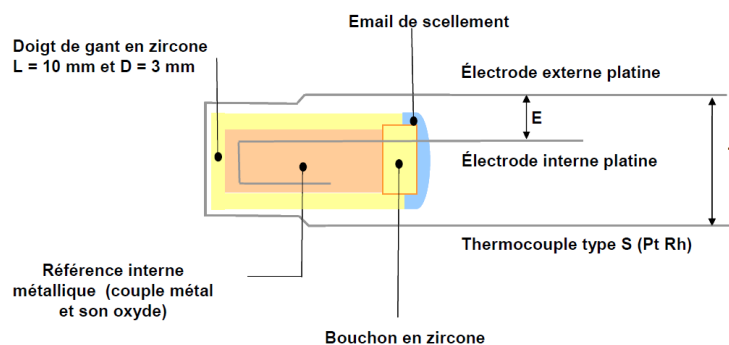


Figure II-16 : Schéma de fonctionnement de la sonde à oxygène utilisée dans l'analyseur à oxygène SETNAG.

Dans le cas de la sonde oxygène de l'oxymètre utilisé lors des essais VITOX, la référence est un mélange de palladium Pd et d'oxyde de palladium PdO. L'équilibre d'oxydo-réduction entre le métal et son oxyde fixe pression partielle d'oxygène d'équilibre  $P(O_2)$  qui est uniquement fonction de la température. Cette dernière est contrôlée par un four présent dans l'oxymètre. Deux électrodes en platine sont disposées de part et d'autre du doigt de gant en zircon et la tension mesurée entre les deux électrodes va permettre de déterminer la pression partielle d'oxygène dans le gaz à analyser grâce à l'application de la loi de Nernst-Einstein [66].



## II-4.3. Qualification en gaz du banc d'oxydation

### II-4.3.1. Qualification à température ambiante du banc d'oxydation

Des tests à température ambiante sont effectués afin de qualifier le fonctionnement visé des régulateurs de débit de dioxygène et d'argon. La concentration en dioxygène dans le gaz oxydant généré par le banc d'oxydation avec l'oxymètre est mesurée par l'oxymètre et comparée à la mesure visée.

Pour ce faire, un essai a été effectué à température ambiante et sans échantillon en raccordant la sortie du banc d'oxydation à l'oxymètre. La dilution de référence pour les essais est obtenue en mélangeant  $2,47 \text{ l.min}^{-1}$  d'argon et  $0,13 \text{ l.min}^{-1}$  de dioxygène afin de viser une concentration volumique de dioxygène dans le gaz oxydant de  $50\,000 \text{ ppmV}$ . Cette concentration volumique est utilisée pour l'oxydation des échantillons liquides métalliques. Cette valeur de concentration de dioxygène est assez élevée pour rester dans un régime où le dioxygène est en excès et assez faible pour permettre de suivre en ligne la consommation de dioxygène par l'échantillon.

La figure II-17 représente la mesure fournie par l'oxymètre ainsi que la mesure des débits d'argon et de dioxygène en fonction du temps.

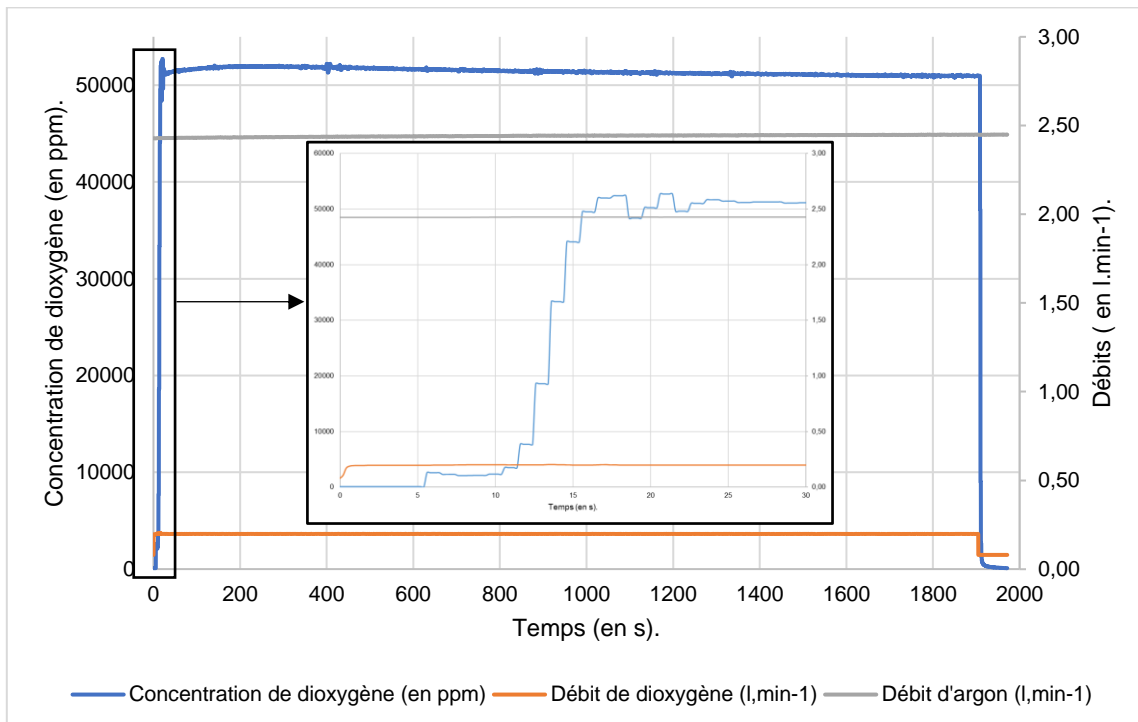


Figure II-17 : Évolution typique de la concentration de dioxygène, des débits d'argon et d'oxygène en fonction du temps.

La concentration de dioxygène mesurée par l'oxymètre est légèrement supérieure, entre 800 à 2000 ppm, à la concentration d'oxygène visée. Le décalage temporel entre l'injection de l'oxygène et la première mesure de l'oxymètre provient du temps de réponse de l'appareil et du temps de vol de l'oxygène entre la sortie du régulateur de débit et la cellule de mesure de l'oxymètre. Durant l'essai de qualification le décalage temporel est équivalent à 15 secondes. Il est possible que ce dernier soit plus important lors des essais d'oxydation étant donné que la distance entre la sortie du banc d'oxydation et l'oxymètre augmente. Il sera alors nécessaire de prendre en compte le décalage temporel entre l'injection de l'oxygène et la réponse de l'oxymètre lors de l'interprétation des résultats d'essai d'oxydation.

Ce test de qualification montre que le banc d'oxydation permet d'injecter un débit volumique de gaz oxydant avec une concentration en oxygène quasiment constante pendant 30 minutes.

Par ailleurs, il est important de comparer la mesure de concentration volumique de dioxygène en aval du montage VITOX à celle obtenue en amont du montage VITOX afin de vérifier que la totalité du dioxygène injecté est en contact avec l'échantillon.

### II-4.3.2. Qualification en température du banc d'oxydation

Des essais de qualification en température de la mesure de dioxygène en sortie de VITOX ont été menés avec les mêmes débits d'argon et de dioxygène que précédemment. Les essais ont été réalisés avec un montage en alumine AF997PY et à une température représentative d'un essai d'oxydation du fer à 1620°C sans échantillon. La figure II-18 représente l'évolution de la concentration d'oxygène en amont et en aval du montage VITOX.

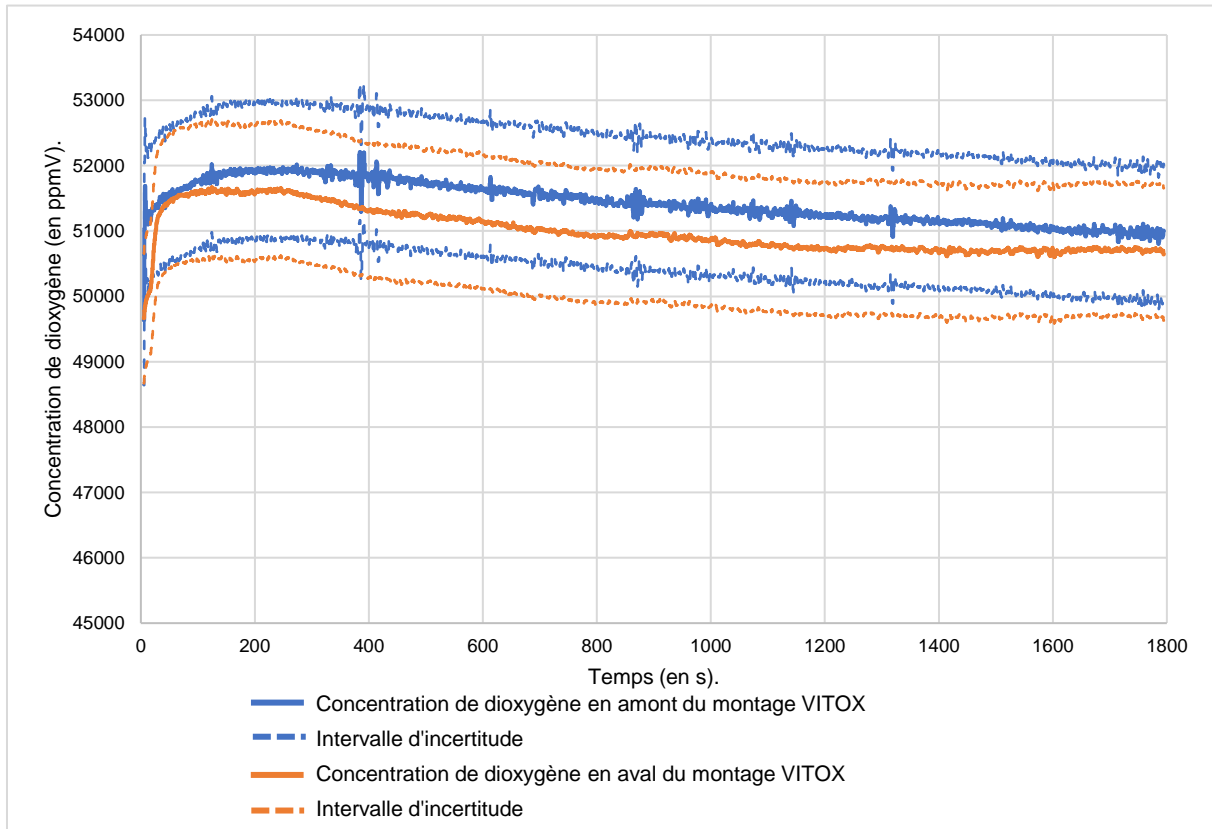


Figure II-18 : Évolution de la concentration de dioxygène en amont et en aval du montage VITOX en fonction du temps à 1620°C et sans échantillon.

Au regard de la figure II-18, il semble qu'il y ait une légère fuite de dioxygène de la section d'essai *i.e.* du tube séparateur vers l'enceinte du four. En ordre de grandeur, le niveau de fuite du dispositif est estimé à 1000 ppmV.

L'existence de la fuite de dioxygène est confirmée par la présence d'un dépôt bleu sur différents éléments du montage VITOX. En cas de mauvaise étanchéité, un dépôt de couleur bleu en partie composé d'oxydes tungstène (cercles verts sur la Figure I-19 a et b) peuvent se former lors d'un essai d'oxydation et la couleur du susceptible évolue (Figure II-20).

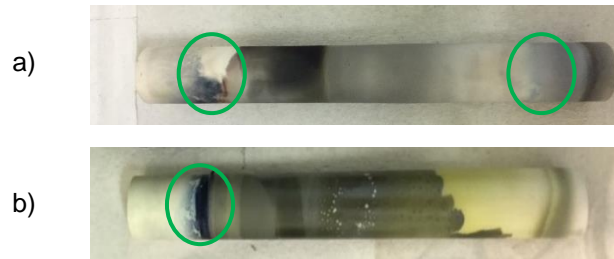


Figure II-19 : a) tube séparateur en alumine après essai et b) tube en zircone après essai.

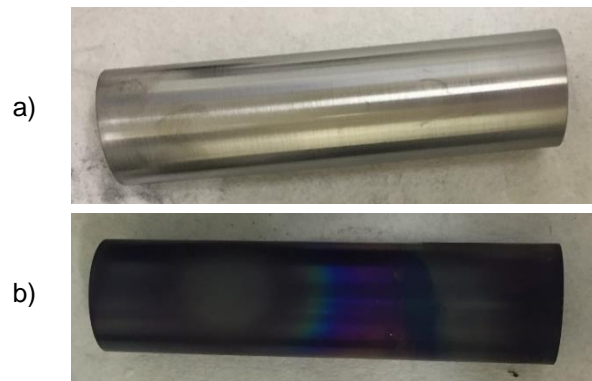


Figure II-20 : Suscepteur en tungstène a) avant l'essai et b) après l'essai.

La fuite de dioxygène semble provenir de la jonction du tube séparateur et du chapeau en inox qui repose sur ce dernier, donc après l'interaction gaz/échantillon (Figure II-21).

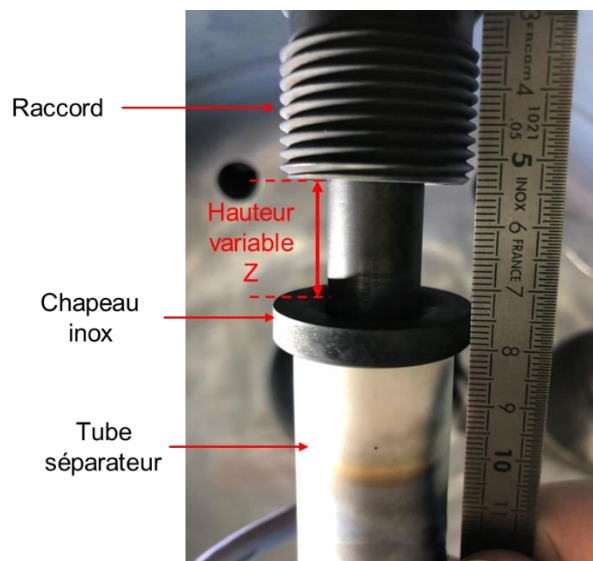


Figure II-21 : Raccord et jonction chapeau/tube séparateur, la hauteur  $z$  entre le haut du chapeau et le bas du raccord peut être modifiée.

En effet, le chapeau est simplement posé sur le tube séparateur (et non scellé) et la hauteur  $z$  entre le haut du chapeau du tube séparateur et le bas du raccord peut être modifiée.

Il semble que plus la hauteur  $z$  est importante, moins le confinement du gaz oxydant dans la section d'essai est efficace. Afin de confirmer cette hypothèse, deux essais de qualification ont été effectués en modifiant la hauteur  $z$  (Figure II-22).

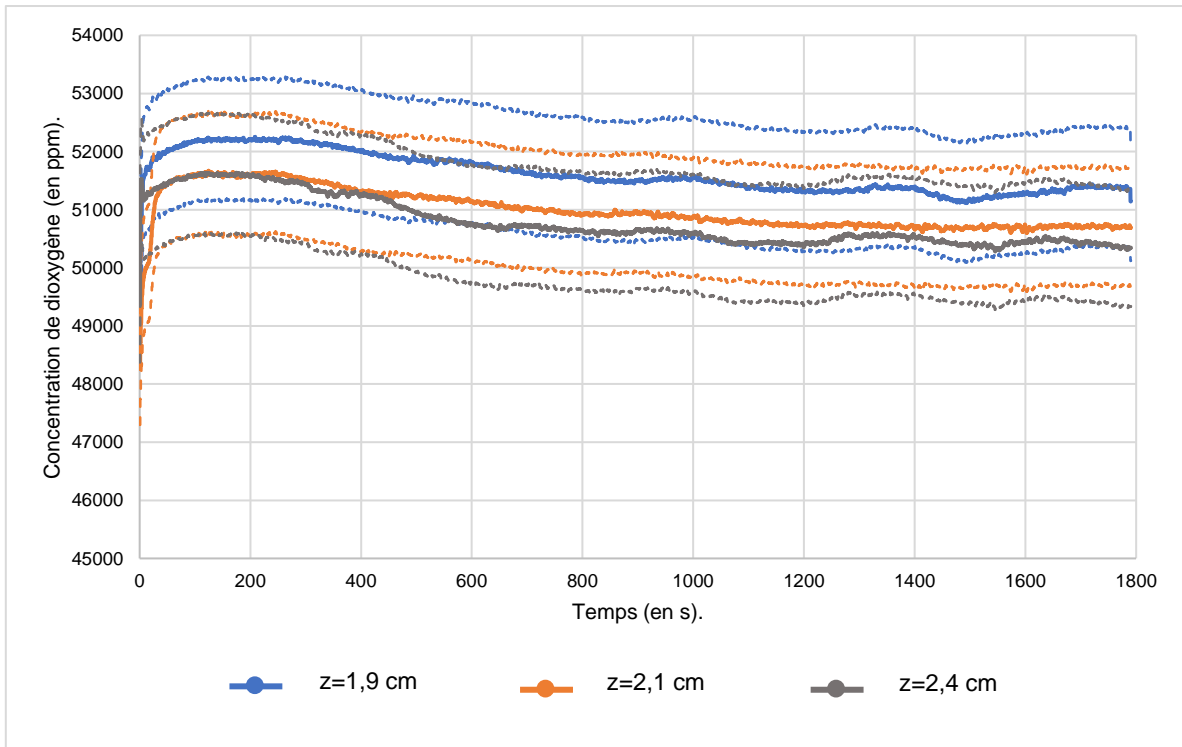


Figure II-22 : Évolution de la concentration de dioxygène en fonction de la hauteur  $z$  et du temps.

La mesure de la concentration de dioxygène varie légèrement avec la hauteur  $z$  : plus la hauteur  $z$  augmente plus la fuite de dioxygène est importante. Ces essais montrent que la fuite de dioxygène se situe en amont de la chambre d'oxydation au niveau de la jonction entre le tube séparateur et le chapeau en inox c'est à dire après la zone de réaction entre l'échantillon et l'atmosphère oxydante. Donc, l'échantillon est au contact de la quantité volumique de dioxygène visée en entrée soit  $C[O_2]_{bl.} = 50\ 000\ ppmV$ .

Pour l'exploitation des données en amont de VITOX fournies par l'oxymètre, il est nécessaire d'appliquer un coefficient de correction  $k$  afin de tenir compte de la fuite de dioxygène en se basant sur les valeurs de gain en masse des échantillons (pesées après essais).

La même méthodologie est appliquée pour l'exploitation des données en amont de VITOX fournies par l'analyseur de gaz durant les essais en vapeur en faisant l'hypothèse d'un comportement analogue entre l'oxygène et la vapeur d'eau (débit volumique, vitesse).

### II-5. Banc d'essai VITOX en mode vapeur d'eau

Pour les essais d'oxydation avec la vapeur d'eau, des modifications ont été apportées au montage VITOX. Le banc d'oxydation est remplacé par un banc générateur de vapeur afin de générer un mélange gazeux homogène d'argon et de vapeur d'eau sèche. L'oxymètre est remplacé par un analyseur de gaz résiduel afin de suivre la production de dihydrogène, en tant que marqueur de la réaction d'oxydation du matériau étudié. Les paramètres d'entrée et de sorties des essais ainsi que les moyens expérimentaux spécifiques au mode vapeur d'eau sont rappelés dans le tableau II-8.

En mode vapeur d'eau	Paramètres entrée	Banc générateur vapeur	Concentration de vapeur d'eau en entrée de VITOX (ppm volumique)
			Débit total du gaz oxydant ( $l \cdot min^{-1}$ )
	Paramètres sortie	Analyseur de gaz résiduel	Concentration de dihydrogène en sortie du montage VITOX (% molaire)

Tableau II-8 : Paramètres d'entrée et de sortie et moyens expérimentaux associés spécifiques au mode vapeur d'eau.

La mise en œuvre de vapeur d'eau sèche nécessite de calorifier la ligne d'injection du gaz oxydant et la sortie du montage VITOX pour que la vapeur d'eau sèche ne condense pas sur des points froids du montage. Les différentes modifications apportées sont détaillées dans la suite de ce mémoire.

### II-5.1. Banc générateur de vapeur sèche

Le banc générateur vapeur permet de produire un mélange homogène d'argon et de vapeur d'eau sèche et de contrôler la composition ainsi que le débit de ce mélange gazeux. Le banc générateur de vapeur sèche est composé de quatre appareils (Figure II-23) :

- un régulateur de débit à effet massique pour l'argon,
- un débitmètre massique à effet thermique pour l'eau liquide,
- un réservoir d'eau liquide de 33 cl,
- un évaporateur CEM (Controlled Evaporator Mixer).

Une unité de contrôle permet de contrôler les appareils cités ci-dessus.

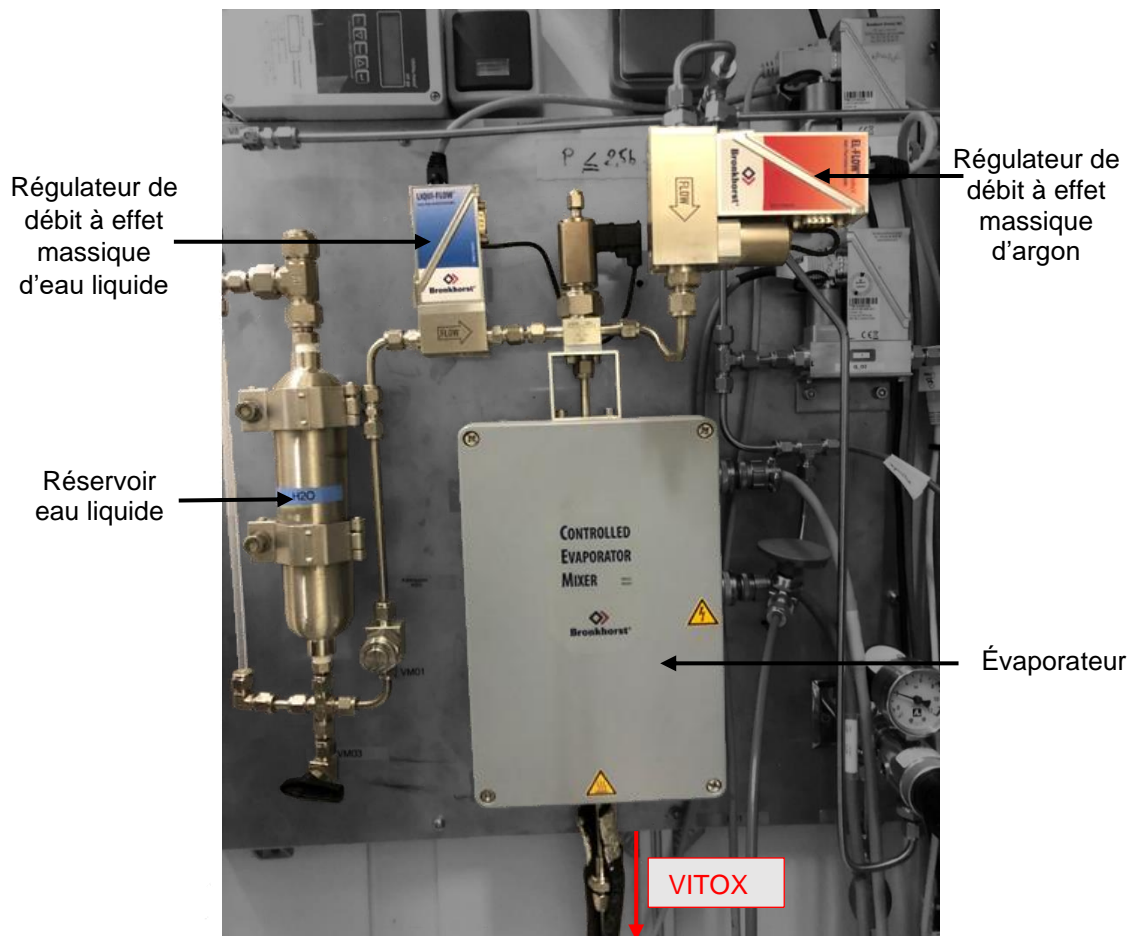


Figure II-23 : Schéma du banc générateur vapeur utilisé lors des essais VITOX.

Le régulateur de débit d'argon a une gamme de fonctionnement comprise entre 1,2 et 60 l/min. L'appareil possède une précision de  $\pm 0,5\%$  de la mesure ou  $\pm 0,6\%$  de la mesure à pleine échelle. Le débitmètre pour l'eau liquide possède une gamme de fonctionnement comprise entre 12 et 600 g/h soit entre 0,25 et 12,45 l/min de vapeur sèche et avec une précision de  $\pm 1\%$  de la mesure.

L'évaporateur CEM est un équipement chauffant permettant d'atteindre des températures comprises entre 20 et 200°C. Cet équipement doit être mis en chauffe avant le début d'un essai d'oxydation. Plus la quantité d'eau injectée est importante plus la température du CEM doit être élevée afin d'assurer le contrôle de la production de vapeur d'eau sèche et un bon mélange avec l'argon (Figure II-24). Cependant, il est nécessaire de surchauffer de 15 à 20°C le CEM afin que la vapeur d'eau ne se condense pas en sortie du CEM et d'obtenir une vapeur sèche.

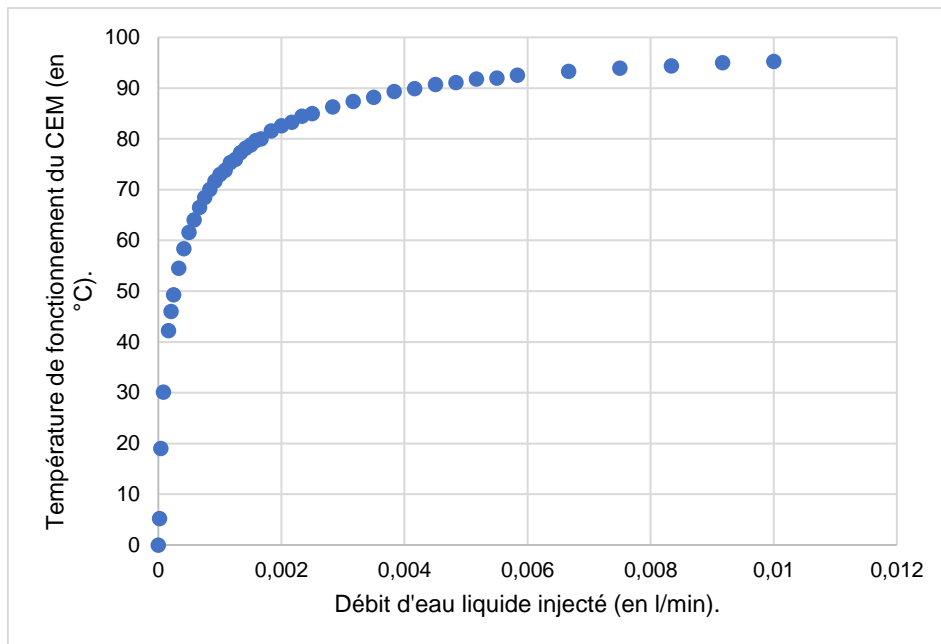


Figure II-24 : Température de fonctionnement du CEM en fonction du débit massique de vapeur d'eau liquide pour un débit d'argon de 2,34 l/min.

Le temps d'injection du mélange d'argon et de vapeur d'eau est à la main de l'utilisateur. Cependant, il est à noter que le débit d'eau liquide ainsi que le temps d'injection sont limités par la capacité du réservoir d'eau liquide. Tous les appareils composant le banc générateur vapeur sont commandés par l'unité de contrôle elle-même contrôlée par le contrôle commande VITI. Cependant, la mise en œuvre de vapeur d'eau est délicate car la vapeur d'eau peut condenser sur des surfaces froides ce qui peut amener des biais expérimentaux. Afin d'éviter ce phénomène, un travail de calorifugeage des lignes d'entrée et de sortie du montage VITOX a été réalisé.

### II-5.2. Calorifugeage des lignes d'entrée et de sortie

Afin de préserver un mélange gazeux d'argon/vapeur d'eau homogène, les lignes de gaz d'entrée et de sorties du montage sont chauffées jusqu'à 150°C afin d'empêcher que la vapeur d'eau sèche condense. Pour la partie injection du gaz oxydant, un flexible chauffant de 2,50 m équipé d'un thermostat est placé entre la sortie du CEM et l'entrée du montage VITOX. Le système du flexible chauffant a été fourni par l'entreprise Kenovel. Le flexible a une température de chauffe maximale de 150°C. Lors des essais d'oxydation, la consigne de température du tuyau flexible chauffant est de 130°C. La mise en route du tuyau flexible chauffant doit être effectuée avant le lancement de l'essai d'oxydation. En sortie, plusieurs manchons chauffant à 150°C ont été disposés sur la ligne de gaz reliant la sortie de VITOX et l'entrée de l'analyseur de gaz résiduel (Figure II-25). Un matériau isolant est placé entre chaque manchon chauffant afin de limiter les pertes thermiques.

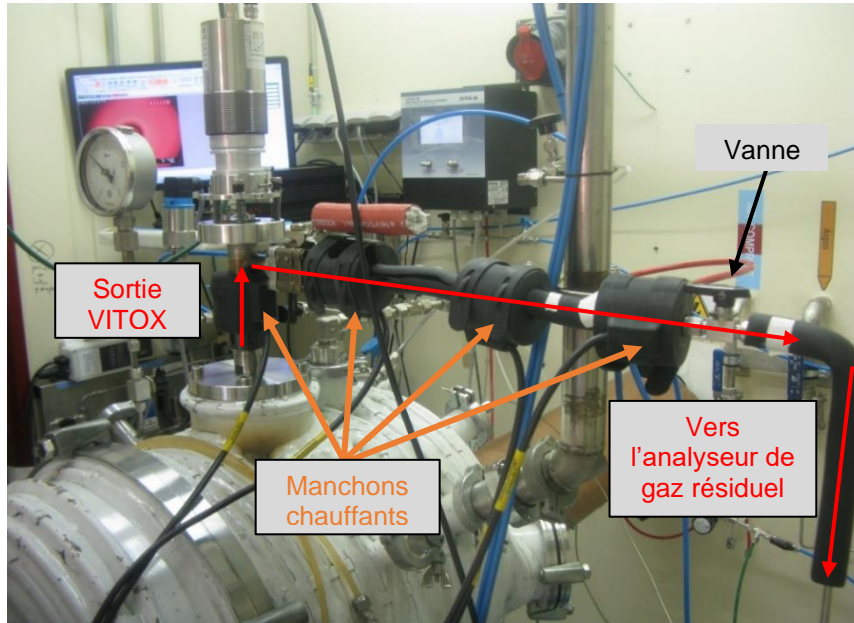


Figure II-25 : Sortie du banc d'essai VITOX en mode vapeur d'eau.

Le gaz oxydant est ensuite dirigé vers un piège froid placé avant l'analyseur de gaz résiduel.

### II-5.3. Mesure de l'hydrogène : analyseur de gaz résiduel

Lors de l'oxydation d'un matériau par de la vapeur d'eau, un dégagement de dihydrogène a lieu. Ce dégagement de dihydrogène est un marqueur de la réaction d'oxydation qu'il est possible de quantifier tout au long d'un essai d'oxydation VITOX avec un analyseur de gaz résiduel (Figure II-26). Cet appareil permet de mesurer les pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans un mélange gazeux et d'en déduire la concentration molaire de chaque espèce gazeuse. Le constructeur conseille l'utilisation d'une pression de 1 bar à l'entrée de l'appareil.

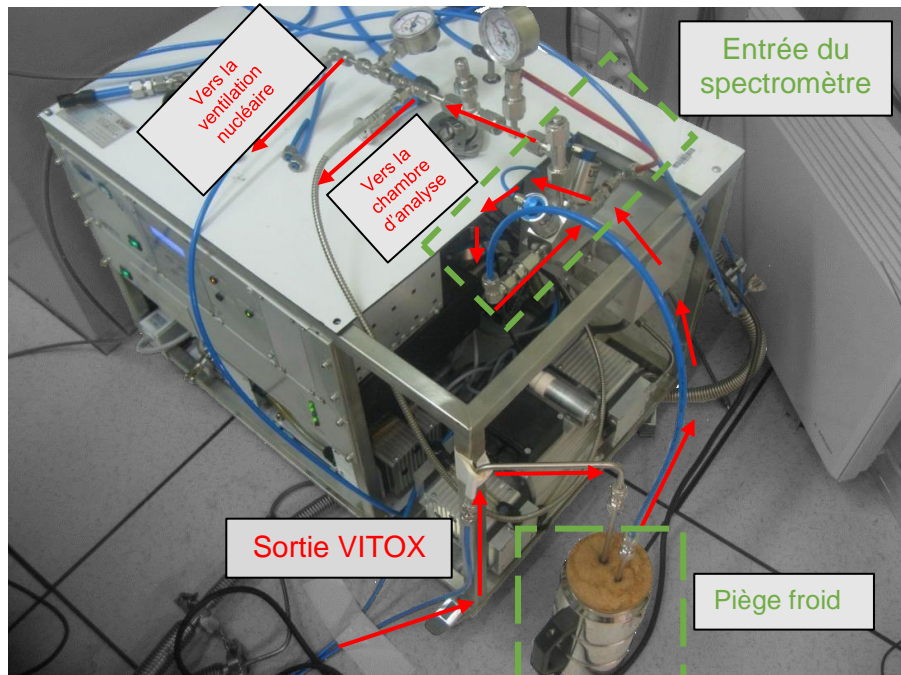


Figure II-26 : Entrée de l'analyseur de gaz résiduel et piège froid

Cette technique repose sur l'ionisation des composés chimiques présents dans la phase gazeuse qui sont triés par un analyseur selon leur rapport masse  $m$  /charge  $z$  [67]. Les ions séparés par l'analyseur sont ensuite être comptés par un détecteur [67] ce qui induit un courant ionique. Le système d'ionisation, l'analyseur et le détecteur sont maintenus en permanence sous vide. Les éléments constitutifs d'un analyseur de gaz résiduel sont schématisés sur la Figure II-27.

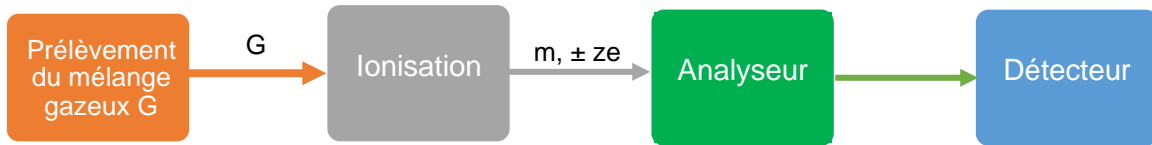


Figure II-27 : Éléments constitutifs d'un analyseur de gaz résiduel selon [67].

L'appareil utilisé pour les essais d'oxydation est doté d'un analyseur quadripôle et de deux types de détecteur :

- un collecteur de Faraday (sensibilité comprise entre  $1.10^{-4}$  et  $5.10^{-12}$  mbar),
- un multiplicateur d'électrons type *channelplate* (sensibilité comprise entre  $1.10^{-4}$  et  $5.10^{-13}$  mbar).

Le détecteur multiplicateur d'électrons a une sensibilité plus élevée que le collecteur de Faraday. Cependant, dans le cadre des essais d'oxydation, il n'a pas été possible d'utiliser le multiplicateur d'électrons car la pression dans la chambre d'analyse était trop élevée. L'ensemble des essais d'oxydation et de qualification ont donc été menés avec le collecteur de Faraday.

Les données de l'analyseur résiduel sont acquises avec un PC portable sous forme d'un histogramme qui décrit le courant ionique mesuré pour chaque rapport masse sur charge ( $m/z$ ). (Figure II-28)

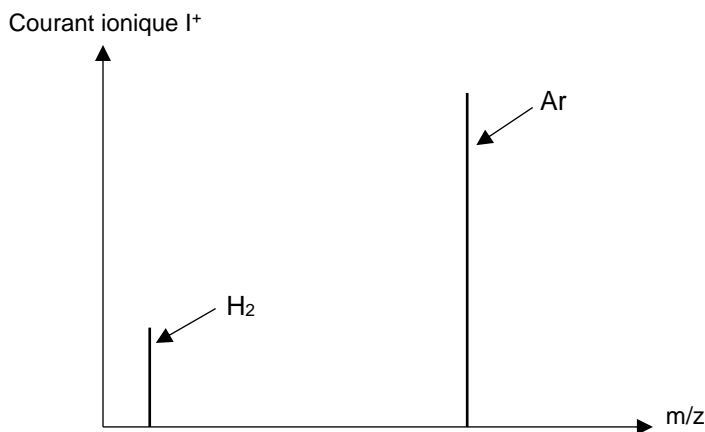


Figure II-28 : Exemple d'un spectre obtenu par l'analyseur de gaz résiduel pour un mélange de gaz composé de d'argon et de dihydrogène [68].

À partir de ces données, il est possible de déterminer la pression partielle de chaque composé gazeux ainsi que leur concentration molaire respective.

À partir des courants ioniques pour l'argon  $I_{Ar}^+$  et pour le dihydrogène  $I_{H_2}^+$  (en A), les pressions partielles respectives de l'argon  $P_{Ar}$  et du dihydrogène  $P_{H_2}$  (en mbar) sont obtenues [69] (Équations II-2, II-3 et II-4) :

$$P_{Ar} = \frac{I_{Ar}^+}{S_{Ar}} \quad \text{Équation II-2}$$

$$P_{H_2} = \frac{I_{H_2}^+}{S_{H_2}} \quad \text{Équation II-3}$$



$$P_{\text{tot}} = P_{\text{Ar}} + P_{\text{H}_2} = \frac{I_{\text{Ar}}^+}{s_{\text{Ar}}} + \frac{I_{\text{H}_2}^+}{s_{\text{H}_2}} \quad \text{Équation II-4}$$

- $s_{\text{Ar}}$  et  $s_{\text{H}_2}$  sont respectivement les coefficients de sensibilité pour l'argon et du dihydrogène (en A. mbar<sup>-1</sup>),
- $P_{\text{tot}}$  la pression totale du mélange gazeux (en mbar).

Il est alors possible d'exprimer la fraction molaire d'argon  $x_{\text{Ar}}$  (Équation II-5) et de dihydrogène  $x_{\text{H}_2}$  (Équation II-6) dans le mélange de gaz analysé.

$$x_{\text{Ar}} = \frac{\frac{I_{\text{Ar}}^+}{s_{\text{Ar}}}}{\frac{I_{\text{Ar}}^+}{s_{\text{Ar}}} + \frac{I_{\text{H}_2}^+}{s_{\text{H}_2}}} \quad \text{Équation II-5}$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{\frac{I_{\text{H}_2}^+}{s_{\text{H}_2}}}{\frac{I_{\text{Ar}}^+}{s_{\text{Ar}}} + \frac{I_{\text{H}_2}^+}{s_{\text{H}_2}}} \quad \text{Équation II-6}$$

Afin de pouvoir déterminer  $x_{\text{Ar}}$  et  $x_{\text{H}_2}$  il est nécessaire de déterminer  $s_{\text{Ar}}$  et  $s_{\text{H}_2}$  (compris entre 4 et 7x10<sup>-1</sup> A. mbar<sup>-1</sup>).

Pour cela, une étape de calibrage est réalisée avant chaque essai d'oxydation à l'aide d'un mélange gaz provenant de la société Air Liquid® dont la composition est résumée tableau II-9. Pour des raisons de sécurité, il n'a pas été possible d'utiliser un mélange de gaz avec une fraction molaire de dihydrogène plus élevée.

Nature du gaz	Fraction molaire x (en %mol.)
Dihydrogène	3
Argon	97

Tableau II-9 : Composition molaire du mélange gazeux utilisé pour le calibrage de l'analyseur de gaz résiduel.

## II-5.4. Mise en service

### II-5.4.1. Qualification du banc générateur vapeur.

Le bon fonctionnement de ce module a été validé grâce à la mise en place d'un protocole d'utilisation du banc générateur vapeur applicable au banc VITOX.

À la suite de différents essais de qualification intégrant les éléments de la chaîne instrumentale que sont les régulateurs massiques de débit d'argon et d'eau liquide ainsi que le CEM, un protocole expérimental a été établi (Figure II-29).

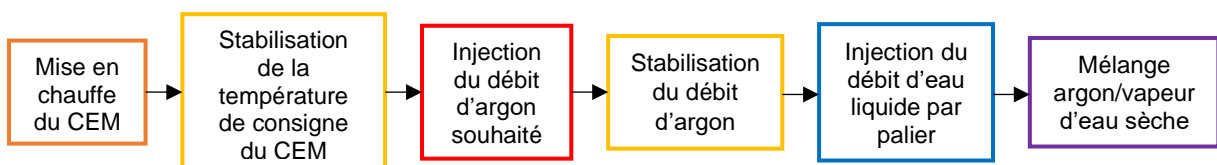


Figure II-29 : Protocole d'essai préconisé pour l'obtention d'un mélange argon/vapeur d'eau sèche homogène.

Pour effectuer le test de qualification, la sortie du banc générateur vapeur est reliée au flexible chauffant qui est lui-même connecté au piège froid. La sortie du piège froid donne directement dans la ventilation nucléaire de l'installation PLINIUS. Les températures du flexible chauffant et du CEM sont fixées à 130°C afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau.

Le piège froid est pesé avant et après le test de qualification pour déterminer si la masse d'eau en sortie du dispositif correspond bien au débit de vapeur d'eau injecté. Le débit d'argon injecté est fixé à 1,5 l/min et le débit d'eau liquide injectée est de 0,0017 l/min. Le gaz oxydant est injecté pendant 20 minutes et la masse d'eau liquide théorique condensée dans le piège froid devrait être de 33,3 g. Ce test a été effectué deux fois. Les résultats des deux essais sont résumés dans le tableau II-10.

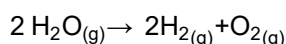
	Essai 1	Essai 2
Masse théorique d'eau condensée $m_t$ (en g)	33,3	33,3
Masse d'eau condensée mesurée $m_m$ (en g)	30,0	31,2
$m_t - m_m$ (en g)	3,3	2,1
Différence (en %)	9,9	6,3

Tableau II-10 : Résultats des tests de qualification en vapeur d'eau.

Des différences entre masse visée et masses mesurées sont identifiées. Une explication possible serait liée à l'efficacité variable au cours du temps du piège froid car au cours de l'essai, la température du piège froid augmente ce qui diminue son efficacité.

#### II-5.4.2. Corrections du bruit de fond et de la dissociation thermique de l'eau

Comme indiqué dans le chapitre 1 section 1.2.1, lorsque la vapeur d'eau est exposée à des hautes températures, elle peut se dissocier selon la réaction II-1.



Réaction II-1

A l'équilibre thermodynamique, la quantité de  $\text{H}_2$  dégagée par la réaction II-1 sera d'autant plus importante que la température est élevée. Il est estimé que le taux d'hydrogène produit par la réaction II-1 est de 0,3% molaire à  $T_{\text{éch}}=1620^\circ\text{C}$  et de 1,2% molaire à  $T_{\text{éch}}=1900^\circ\text{C}$  (Figure II-30).

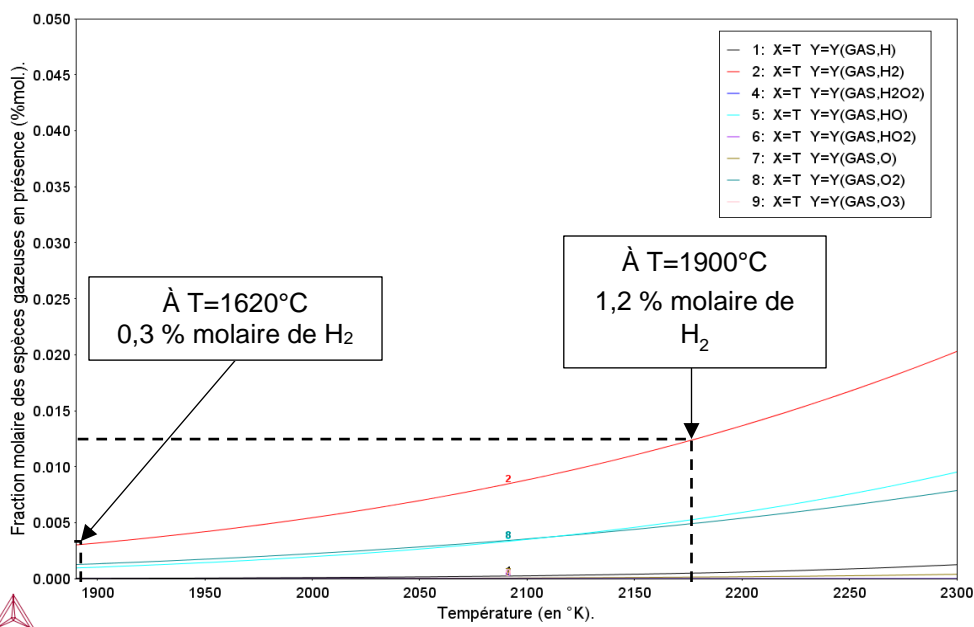


Figure II-30 : Fraction molaire des espèces gazeuses en fonction de la température via le logiciel Thermo-Calc version 2019a [12] avec la base de données TAF-ID version 10 [13].

Lors des essais d'oxydation sous vapeur d'eau, la valeur de dihydrogène mesurée est caractéristique du dégagement de dihydrogène provenant de l'oxydation du matériau et de la dissociation thermique de la vapeur d'eau. Afin de discriminer le dégagement de dihydrogène provenant de la dissociation

thermique, un essai sans échantillon dont la séquence est décrite figure II-31 a été réalisé. Entre chaque injection de vapeur d'eau, la section d'essai est balayée par un débit d'argon.

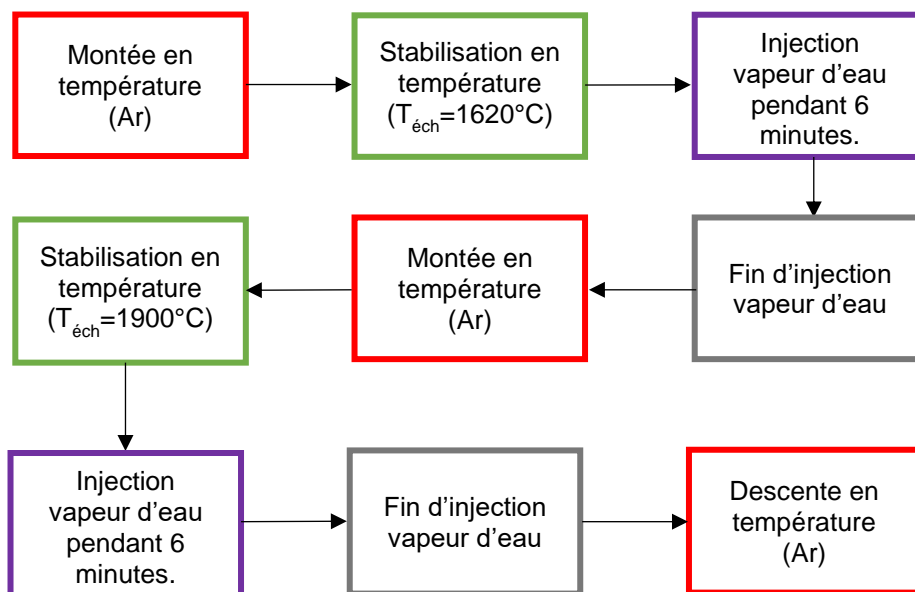


Figure II-31 : Séquence d'essai pour qualification du dégagement d'hydrogène en température.

La figure II-32 représente l'évolution de la fraction molaire de dihydrogène mesurée par l'analyseur gaz résiduel durant l'essai en fonction du temps.

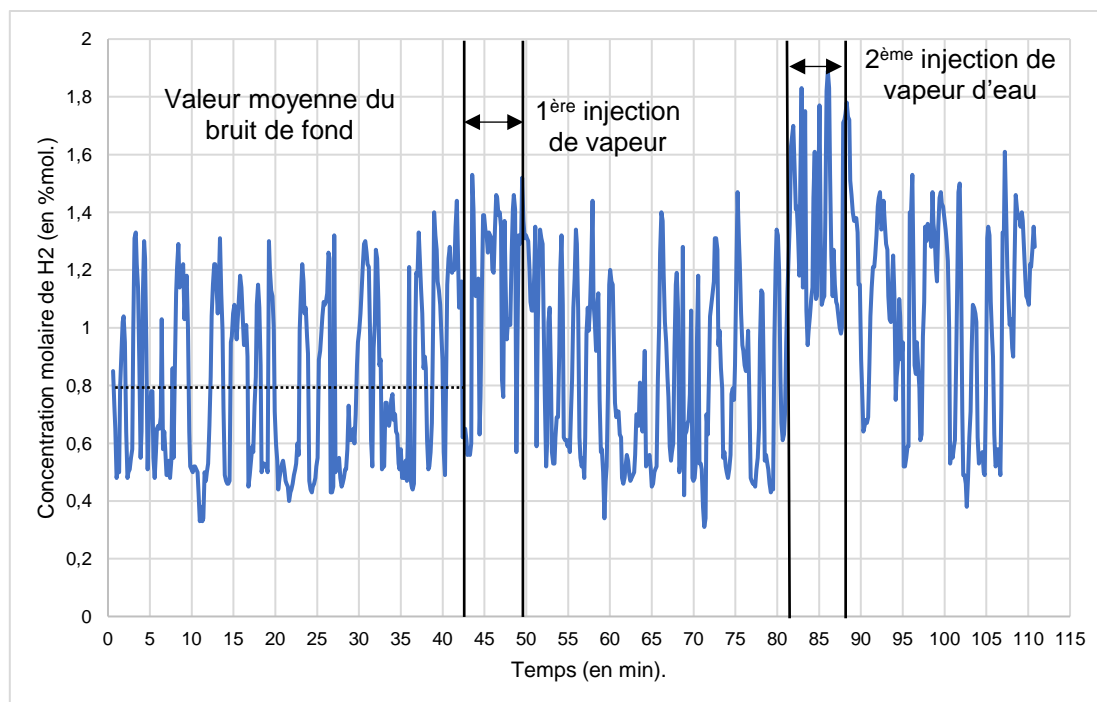


Figure II-32 : Évolution de la fraction molaire de dihydrogène en fonction du temps.

Avant toute chose, il est important de noter que la mesure de la fraction molaire du dihydrogène (en %mol.) est fortement bruitée entre 0 et 41 minutes sous argon sans présence de vapeur d'eau. Ce bruit de fond, est caractérisé par :

- une étendue comprise entre 0,33 et 1,40,
- une moyenne de 0,79,
- un écart type de 0,29.

Une méthode d'interprétation des données de l'analyseur de gaz résiduel a été mise en place afin de déterminer la fraction molaire de dihydrogène *réelle* dans la section d'essai. La valeur moyenne du bruit de fond a été prise comme valeur de correction du signal de l'analyseur de gaz résiduel.

L'équation II-7 permet de prendre en considération la valeur maximale du bruit de fond afin de pouvoir déterminer la fraction molaire de dihydrogène *réelle*.

$$C[H_2]_{\text{mesurée}} - C[H_2]_{\text{BDF}} = C[H_2] \quad \text{Équation II-7}$$

- $C[H_2]_{\text{mesurée}}$  est la mesure brute de la concentration molaire de dihydrogène,
- $C[H_2]_{\text{BDF}}$  est la valeur moyenne du Bruit De Fond (BDF),
- $C[H_2]$  la concentration molaire de dihydrogène réelle.

Lors de la première injection à  $T_{\text{éch}}=1620^\circ\text{C}$ , la mesure de dihydrogène (en %mol.) après correction (Équation II-7) est caractérisée par :

- une étendue comprise entre 0,03 et 0,74,
- une moyenne de 0,47,
- un écart type de 0,16.

Une faible dissociation thermique de la vapeur d'eau s'accompagnant d'un faible dégagement de dihydrogène est observée. L'équation II-8 permet de calculer la valeur réelle de la fraction de dihydrogène dans la section d'essai lors d'un essai d'oxydation à  $1620^\circ\text{C}$ .

$$C[H_2]_{\text{mesurée oxy } 1620} - C[H_2]_{\text{BDF oxy } 1620} - C[H_2]_{1620} = C[H_2] \quad \text{Équation II-8}$$

- $C[H_2]$  est la concentration molaire de dihydrogène *réelle* durant un essai d'oxydation à  $1620^\circ\text{C}$ ,
- $C[H_2]_{\text{mesurée oxy } 1620}$  est la mesure brute de la concentration molaire de dihydrogène mesurée durant un essai d'oxydation à  $1620^\circ\text{C}$ ,
- $C[H_2]_{\text{BDF oxy } 1620}$  est la valeur moyenne du BDF lors de l'essai d'oxydation à  $1620^\circ\text{C}$ ,
- $C[H_2]_{1620}$  est la valeur moyenne de dihydrogène produit par la réaction de dissociation thermique de la vapeur d'eau à  $1620^\circ\text{C}$ .

Lors de la seconde injection à  $T_{\text{éch}}=1900^\circ\text{C}$ , la mesure de dihydrogène (en %mol.) après correction (Équation II-7) est caractérisée par :

- une étendue comprise entre 0,15 et 1,10,
- une moyenne de 0,58,
- un écart type de 0,30.

Les fractions molaires de dihydrogène mesurées à cette température sont plus faibles que celles prédites par les calculs à l'équilibre la thermodynamique. L'équation II-9 permet de calculer la concentration molaire réelle de dihydrogène dégagé par la réaction d'oxydation à  $1900^\circ\text{C}$ .

$$C[H_2]_{\text{mesurée oxy } 1900} - C[H_2]_{\text{BDF oxy } 1900} - C[H_2]_{1900} = C[H_2] \quad \text{Équation II-9}$$

- $C[H_2]$  est la valeur moyenne de dihydrogène produit par la réaction de dissociation thermique de la vapeur d'eau à  $1900^\circ\text{C}$ ,
- $C[H_2]_{\text{mesurée oxy } 1900}$  est la mesure brute de la concentration molaire de dihydrogène mesurée durant un essai d'oxydation à  $1900^\circ\text{C}$ ,
- $C[H_2]_{\text{BDF oxy } 1900}$  est la valeur moyenne du BDF lors de l'essai d'oxydation à  $1900^\circ\text{C}$ ,
- $C[H_2]_{1900}$  est la valeur moyenne de dihydrogène produit par la réaction de dissociation thermique de la vapeur d'eau à  $1900^\circ\text{C}$ .

Durant l'essai de dissociation thermique, les concentrations molaires moyennes de dihydrogène mesurées à  $1620$  et  $1900^\circ\text{C}$  sont différentes de celles prédites par la thermodynamique (Tableau II-11). Lors de l'essai de dissociation thermique, l'équilibre thermodynamique est sans doute atteint seulement à un niveau local ce qui peut expliquer la différence entre les valeurs expérimentales et thermodynamiques. Il existe aussi un effet potentiel de recombinaison entre le dihydrogène et l'oxygène.

Température (°C)	Thermodynamique		Expérimental	
	1620	1900	1620	1900
Fraction molaire de dihydrogène (% molaire).	0,3	1,2	0,47	0,58

Tableau II-11 : Fractions molaires de dihydrogène prédites par la thermodynamique et fractions molaires moyennes de dihydrogène déterminées expérimentalement.

Lors de l'interprétation des essais d'oxydation sous vapeur d'eau, les équations II-8 et II-9 seront appliquées et les fractions molaires moyennes de dihydrogène déterminées expérimentalement à 1620°C et 1900°C seront utilisées afin de déterminer la concentration *réelle* de dihydrogène dans la section d'essai.

## II-6. Protocole d'analyses des essais en configuration VITOX

Plusieurs paramètres de mesure du banc d'essais VITOX en mode oxygène ou vapeur d'eau permettent d'établir les mécanismes et cinétiques d'oxydation des systèmes étudiés, à savoir :

- le suivi des prises de masse des échantillons avant et après essai d'oxydation (sous oxygène ou vapeur d'eau),
- les analyses des gaz par l'oxymètre (en mode oxygène),
- les analyses des gaz par de l'analyseur de gaz résiduel (en mode vapeur d'eau),
- les mesures de la température et vidéos des pyromètres K1 et K2,
- les analyses post-mortem.

Cette section du manuscrit présente les méthodes d'interprétation mises en place pour l'exploitation des différentes données de sortie du banc d'essai VITOX.

### II-6.1. Pesée des échantillons et définition du taux d'oxydation statique

Les pesées des échantillons avant et après essai donnent le taux d'oxydation statique  $\alpha_{stat}$  des différents échantillons. Cette méthode de post-traitement est commune aux essais sous oxygène et sous vapeur d'eau. Le taux d'oxydation statique  $\alpha_{stat}$  est défini par l'équation II-10 [27] et varie entre 0 et 1.

$$\alpha_{stat} = \frac{m_0 - m_{finale}}{m_0 - m_{infini}} \quad \text{Équation II-10}$$

- $m_0$  est la masse de l'échantillon et du creuset avant l'essai d'oxydation (en g),
- $m_{finale}$  est la masse finale de l'échantillon et du creuset après un essai d'oxydation (en g),
- $m_{infini}$  la masse finale théorique de l'échantillon et du creuset (en g).

La masse théorique de l'échantillon oxydé (fer ou zirconium), est déterminée à partir de grandeurs thermodynamiques des phases oxydes pouvant exister à la température de l'essai.

Des calculs thermodynamiques ont été effectués avec Thermo-Calc 2019a [12] et la base de données TAF-ID version 10 [13]. Ces calculs permettent de déterminer la prise de masse maximale théorique de l'échantillon c'est-à-dire la fraction massique maximale d'oxygène absorbée par l'échantillon (Figure II-33).

Output from POLY-3, equilibrium = 1, label A0 , database: USER

Conditions:																															
T=1893, P=1.2E5, B=100, W(O)=0.5	Conditions d'entrée du calcul																														
DEGREES OF FREEDOM 0																															
Temperature 1893.00 K ( 1619.85 C), Pressure 1.200000E+05																															
Number of moles of components 4.02050E+00, Mass in grams 1.00000E+02																															
Total Gibbs energy -9.60337E+05, Enthalpy -1.53846E+05, Volume 1.24016E-01																															
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Component</th> <th>Moles</th> <th>W-Fraction</th> <th>Activity</th> <th>Potential</th> <th>Ref.stat</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>FE</td> <td>8.9530E-01</td> <td>5.0000E-01</td> <td>8.3230E-09</td> <td>-2.9282E+05</td> <td>SER</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>3.1252E+00</td> <td>5.0000E-01</td> <td>6.8500E-07</td> <td>-2.2340E+05</td> <td>SER</td> </tr> </tbody> </table>		Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.stat	FE	8.9530E-01	5.0000E-01	8.3230E-09	-2.9282E+05	SER	O	3.1252E+00	5.0000E-01	6.8500E-07	-2.2340E+05	SER												
Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.stat																										
FE	8.9530E-01	5.0000E-01	8.3230E-09	-2.9282E+05	SER																										
O	3.1252E+00	5.0000E-01	6.8500E-07	-2.2340E+05	SER																										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>GAS</th> <th>Status</th> <th>ENTERED</th> <th>Driving force</th> <th>0.0000E+00</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="5">Moles 1.8908E+00, Mass 3.0251E+01, Volume fraction 1.0000E+00 Mass fractions:</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>9.99998E-01</td> <td>FE</td> <td>2.35101E-06</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="5">Constitution:</td> </tr> <tr> <td>O2</td> <td>9.99742E-01</td> <td>FE02</td> <td>1.25776E-06</td> <td>O3 3.94255E-08 FE2 1.74148E-21</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>2.56464E-04</td> <td>FE0</td> <td>8.77938E-08</td> <td>FE 1.30629E-09</td> </tr> </tbody> </table>		GAS	Status	ENTERED	Driving force	0.0000E+00	Moles 1.8908E+00, Mass 3.0251E+01, Volume fraction 1.0000E+00 Mass fractions:					O	9.99998E-01	FE	2.35101E-06		Constitution:					O2	9.99742E-01	FE02	1.25776E-06	O3 3.94255E-08 FE2 1.74148E-21	O	2.56464E-04	FE0	8.77938E-08	FE 1.30629E-09
GAS	Status	ENTERED	Driving force	0.0000E+00																											
Moles 1.8908E+00, Mass 3.0251E+01, Volume fraction 1.0000E+00 Mass fractions:																															
O	9.99998E-01	FE	2.35101E-06																												
Constitution:																															
O2	9.99742E-01	FE02	1.25776E-06	O3 3.94255E-08 FE2 1.74148E-21																											
O	2.56464E-04	FE0	8.77938E-08	FE 1.30629E-09																											
<table border="1"> <thead> <tr> <th>LIQUID</th> <th>Status</th> <th>ENTERED</th> <th>Driving force</th> <th>0.0000E+00</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="5">Moles 2.1297E+00, Mass 6.9749E+01, Volume fraction 0.0000E+00 Mass fractions:</td> </tr> <tr> <td>FE</td> <td>7.16856E-01</td> <td>O</td> <td>2.83144E-01</td> <td>Absorption maximale d'oxygène en % massique.</td> </tr> </tbody> </table>		LIQUID	Status	ENTERED	Driving force	0.0000E+00	Moles 2.1297E+00, Mass 6.9749E+01, Volume fraction 0.0000E+00 Mass fractions:					FE	7.16856E-01	O	2.83144E-01	Absorption maximale d'oxygène en % massique.															
LIQUID	Status	ENTERED	Driving force	0.0000E+00																											
Moles 2.1297E+00, Mass 6.9749E+01, Volume fraction 0.0000E+00 Mass fractions:																															
FE	7.16856E-01	O	2.83144E-01	Absorption maximale d'oxygène en % massique.																											

Phase gaz : O<sub>2</sub>

Phase liquide : Fe et O

Figure II-33 : Calcul Thermo-Calc pour la détermination de l'absorption maximale d'oxygène par un échantillon de fer liquide.

Il est alors possible d'estimer la prise de masse maximale d'un échantillon de fer liquide avec l'équation II-11.

$$m_{\text{infinie Fe}} = \frac{m_0}{1-0,283} \quad \text{Équation II-11}$$

La même démarche a été appliquée au cas du zirconium et l'équation II-12 déterminée permet de calculer la prise de masse maximale théorique d'un échantillon de zirconium oxydé.

$$m_{\text{infinie Zr}} = \frac{m_0}{1-0,259} \quad \text{Équation II-12}$$

Sur la base de cette méthode, le taux d'oxydation statique de chaque échantillon est estimé aux différents temps d'interaction choisis. Il en résulte une cinétique d'oxydation qui traduit l'évolution du taux d'oxydation statique  $\alpha_{\text{stat}}$  en fonction du temps.

## II-6.2. Méthode de post-traitement des données de l'oxymètre

La méthode appliquée pour exploiter les données provenant de l'oxymètre est décrite figure II-34. Cette deuxième approche permet d'établir également une cinétique d'oxydation et de définir un taux d'oxydation dynamique des échantillons de fer ou de zirconium à l'état liquide sous oxygène afin de le comparer au taux d'oxydation statique à un temps d'interaction  $t_i$  donné. Un coefficient de correction linéaire  $k$  (section II-4.3.2) permet de normaliser le taux d'oxydation dynamique au taux d'oxydation statique.

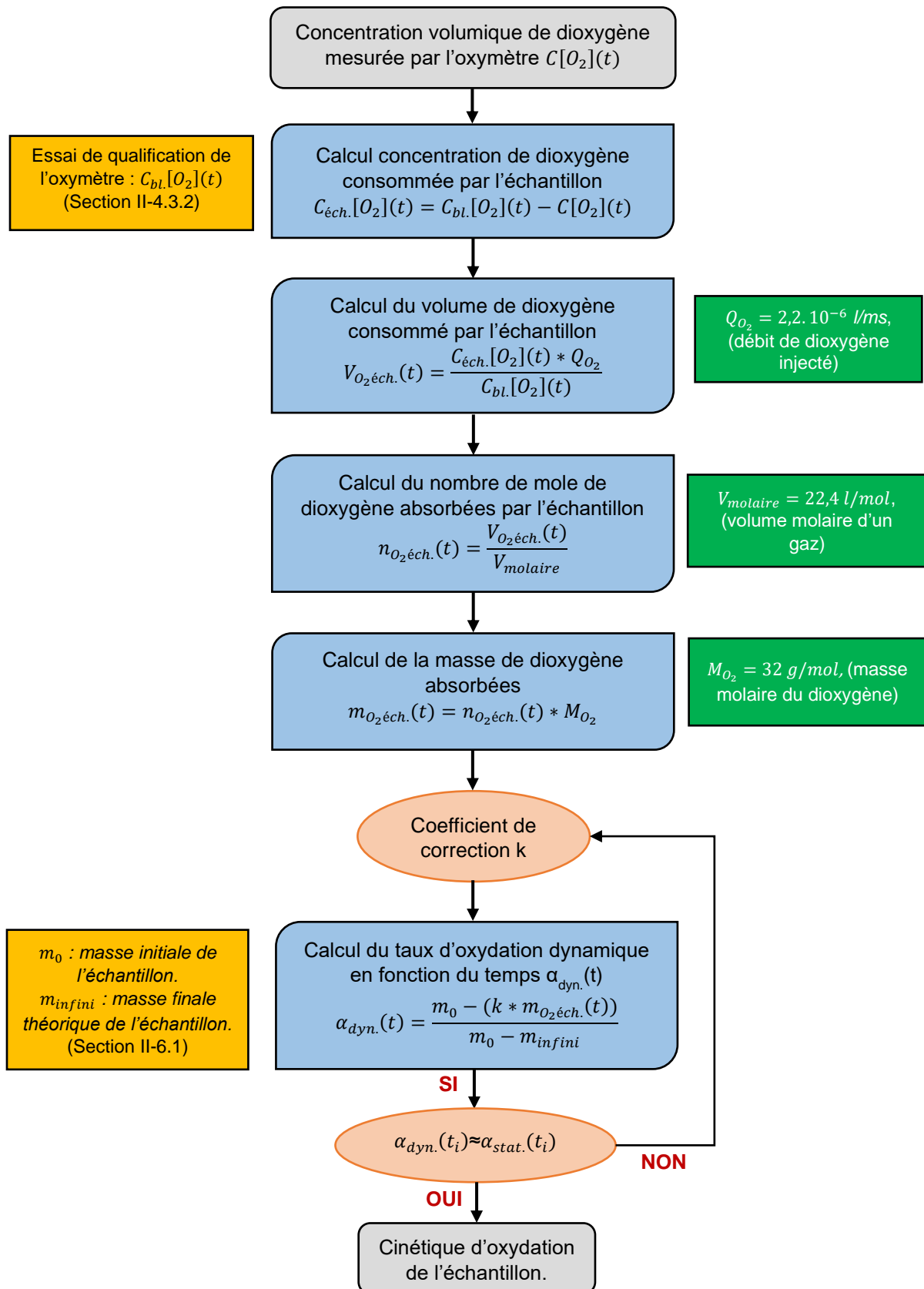


Figure II-34 : Méthode de post-traitement des données provenant de l'oxymètre.

### II-6.3. Méthode de post-traitement des données de l'analyseur de gaz résiduel

La mesure de la concentration de dihydrogène permet de déterminer la cinétique d'oxydation dynamique d'un échantillon sous vapeur d'eau. Plusieurs étapes sont nécessaires pour pouvoir exploiter cette mesure du dihydrogène produit et sont décrites dans la figure II-35.

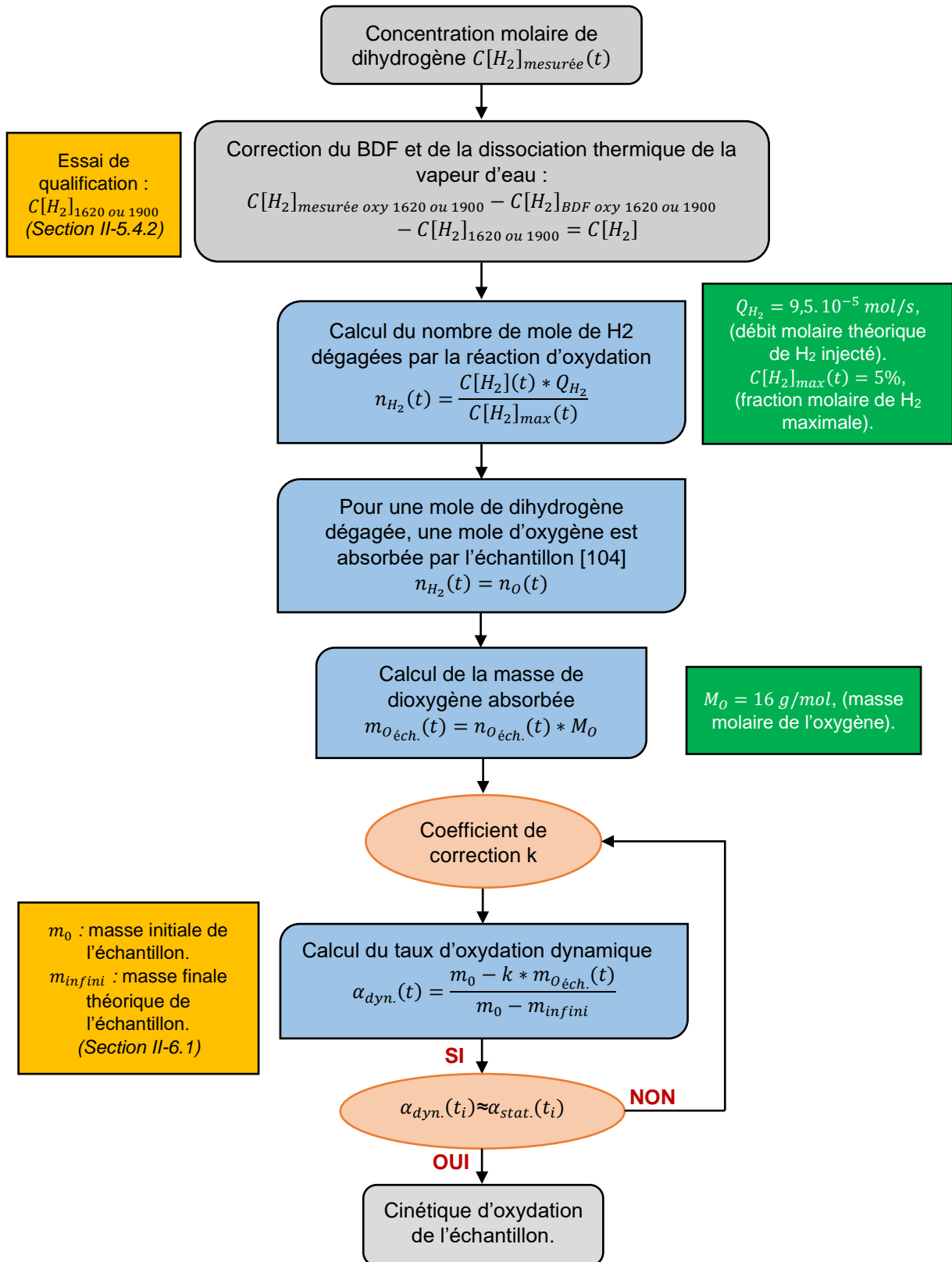


Figure II-35 : Méthode de post-traitement des essais d'oxydation sous vapeur d'eau.



## II-6.4. Aide à l'interprétation cinétique

### II-6.4.1. Détermination du nombre de régimes cinétiques et du temps de changement de régime

Une méthode de post-traitement a également été mise en place afin de déterminer le ou les régime(s) cinétique(s) qui décrivent l'évolution du taux d'oxydation statique ou dynamique.

Dans le cas où la loi cinétique a une allure similaire à une évolution parabolique ou cubique (chapitre 1 section I-2.3.2.2 et section I-2.3.2.3) décrite par l'équation II-13, une transformée  $\log_{10}(\alpha)-\log_{10}(t)$  [19] peut être utilisée (Équation II-14).

$$\alpha=(kt)^{1/n} \quad \text{Équation II-13 [27]}$$

- $\alpha$  : le taux d'oxydation,
- $k$  : la constante de vitesse d'oxydation (en  $s^{-1}$ ),
- $t$  : le temps (en s).
- $n=2$  (parabolique) ou  $n=3$  (cubique).

Ce type de transformée permet de déterminer d'une part la puissance  $1/n$  de la loi cinétique et d'autre part de détecter le(s) changement(s) de régime s'il en existe ainsi que le(s) temps de changement de régime  $t_{ch.}$  et le taux d'oxydation  $\alpha_{ch.}$  associé (Figure II-36 et Équation II-14).

$$\log_{10}(\alpha)=\frac{1}{n}\log_{10}t+\frac{1}{n}\log_{10}K \quad \text{Équation II-14}$$

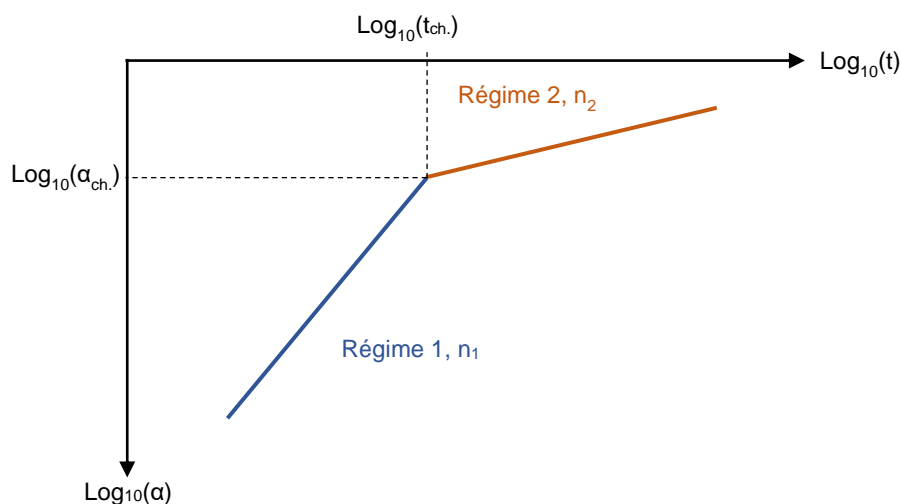


Figure II-36 : Transformée  $\log_{10}(\alpha)-\log_{10}(t)$  et rupture de pente.

Dans le cas d'une loi cinétique qui ne présente pas une évolution caractéristique d'une loi parabolique ou cubique, la méthode développée par Khawam et al. [27] est mise en place. Il s'agit de d'exprimer la constante de vitesse d'oxydation et le temps en fonction du taux d'oxydation  $\alpha$ . Par exemple, dans le cas d'une loi sigmoïde définie par l'équation II-15 [27].

$$\alpha=1-e^{-(kt)^n} \quad \text{Équation II-15 [27]}$$

- $\alpha$  : le taux d'oxydation,
- $k$  la constante de vitesse d'oxydation (en  $s^{-1}$ ),
- $t$  le temps (en s),
- $n$  un nombre entier compris entre 2 et 4.

La constante de vitesse d'oxydation et le temps peuvent être exprimés par l'équation II-16 [27].

$$(-\ln(1-\alpha))^{1/n}=kt \quad \text{Équation II-16}$$

Si l'application graphique de l'équation est une droite alors l'équation II-15 peut être utilisée pour corrélérer l'évolution du taux d'oxydation et déterminer la constante de vitesse d'oxydation. Également, cette méthode peut être utilisée sur tous types de lois cinétiques et vient en complément de la méthode de la transformée  $\log_{10}-\log_{10}$ .

#### II-6.4.2. Cas particulier du régime cinétique transitoire suivi d'un régime parabolique

Comme mentionné dans le chapitre 1 section I-2.3.3.2, dans certains cas, une cinétique d'oxydation peut être représentée par un régime transitoire, linéaire ou autre, dans les premiers instants puis par un régime parabolique au plus long terme.

Traditionnellement, comme vu au chapitre 1 section I-2.3.3.2, un régime parabolique est souvent décrit par l'équation II-17 [19].

$$\alpha^2 = k_p t \quad \text{Équation II-17}$$

- $\alpha$  : le taux d'oxydation,
- $k_p$  : la constante de vitesse parabolique (en  $s^{-1}$ ),
- $t$  : le temps (en s).

L'application de l'équation II-17 doit satisfaire la condition initiale  $\alpha=0$  à  $t=0$  [28]. Cependant, cette condition initiale n'est pas vérifiée lorsqu'un régime transitoire existe avant l'établissement d'un régime parabolique [28, 29]. Ainsi, afin de tenir compte de la présence d'un régime transitoire lors de la définition de la loi cinétique parabolique, Monceau et al. [28] et Pierragi [29] proposent d'utiliser l'équation II-18 qui est dénommée *loi parabolique modifiée* dans la suite de ce manuscrit. Cette relation mathématique satisfait la condition initiale  $\alpha=\alpha_i$  à  $t=t_i$  où  $\alpha_i$  et  $t_i$  correspondent respectivement au taux d'oxydation et au temps (en s) avant l'établissement du régime parabolique.

$$\alpha = \sqrt{(t-t_i) * k_p} + \alpha_i \quad \text{Équation II-18 [28]}$$

Également, Monceau et al. [28] proposent une méthodologie permettant de déterminer les paramètres cinétiques  $k_p$ ,  $t_i$  et  $\alpha_i$  en corrélant les données expérimentales à une parabole complète (Équation II-19).

$$t = A + B\alpha + C\alpha^2 \quad \text{Équation II-19 [28]}$$

- $\alpha$  : le taux d'oxydation,
- $t$  : le temps,
- A, B, C : les coefficients paraboliques.

Les paramètres cinétiques  $k_p$ ,  $t_i$  et  $\alpha_i$  sont ensuite déduits des coefficients paraboliques A, B et C (Équations II-20 à II-22) et injectés dans l'équation II-18.

$$k_p = \frac{1}{C} \quad \text{Équation II-20 [28]}$$

$$\alpha_i = -\frac{B * k_p}{2} \quad \text{Équation II-21 [28]}$$

$$t_i = A - \left( \frac{\alpha_i^2}{k_p} \right) \quad \text{Équation II-22 [28]}$$

L'avantage de cette méthode est de pouvoir calculer  $k_p$  sans tenir compte des valeurs du taux d'oxydation  $\alpha_i$  et du temps  $t_i$ . Toutefois, les valeurs  $t_i$  et de  $\alpha_i$  déterminées par cette méthode ne sont pas représentatives du *vrai* temps de changement de régime et ont seulement une signification mathématique (Équation II-18) [28].

Il convient alors d'utiliser les méthodes décrites dans la section II-6.4.1 pour déterminer le temps de changement de régime  $t_{ch}$  et le taux d'oxydation  $\alpha_{ch}$  représentatifs des données expérimentales et

d'utiliser  $t_i$  et  $\alpha_i$  dans l'expression mathématique donnée équation II-18. Les paramètres  $t_i$  et  $\alpha_i$  seront dénommées respectivement le temps mathématique et le taux d'oxydation mathématique dans la suite de ce manuscrit.



## **Chapitre III- Résultats expérimentaux et interprétation : le fer à l'état liquide**

**Résumé :** À l'aide du dispositif VITOX, du protocole expérimental ainsi que des méthodes de post-traitement des données instaurés et décrits dans le chapitre 2, des essais originaux visant à étudier l'oxydation du fer liquide sous dioxygène et vapeur d'eau ont été menés. Une première partie du chapitre 3 présente la cinétique d'oxydation du fer liquide sous dioxygène déterminée dans un premier temps par l'approche statique puis dans un second temps par l'approche dynamique à partir des données de l'oxymètre. Afin d'identifier les phases oxydes formées et de mieux comprendre le(s) mécanisme(s) d'oxydation du fer liquide, des analyses métallographiques par MEB-EDS ont été réalisées et sont présentées dans le chapitre 3. Une analyse des vidéos enregistrées par le pyromètre K1 durant les différents essais d'oxydation est également effectuée afin de mieux comprendre le(s) mécanisme(s) d'oxydation du fer liquide sous dioxygène. Sur la base des différentes informations récoltées, une phénoménologie de l'oxydation du fer liquide sous dioxygène est proposée à la fin de cette première partie. La deuxième partie de ce chapitre traite des essais d'oxydation sous vapeur d'eau. La cinétique d'oxydation sous vapeur d'eau est définie dans un premier temps par l'approche statique puis dans un second temps par l'approche dynamique à partir des données de l'analyseur de gaz résiduel. Grâce aux données de l'analyseur de gaz résiduel, la cinétique de production de dihydrogène induite par la réaction d'oxydation du fer liquide a également été définie. Les analyses métallographiques par MEBN/EDS des échantillons sont également présentées. La dernière partie de ce chapitre s'intéresse à l'impact de la vapeur d'eau sur les mécanismes et cinétique d'oxydation du fer liquide. Enfin, une comparaison entre l'oxydation du fer liquide et du fer solide à 1250 et 1538°C sous dioxygène est effectuée.

### III-1. Plan d'expériences

Comme il a été vu au chapitre 1 section I-1.3.2, l'oxydation du fer à l'état liquide reste relativement peu connue et complexe même si certaines études existent. Afin de décorrélérer les principaux mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation de phases liquides, un plan d'expériences basé sur deux familles de gaz oxydants (chapitre 2 section 3.3) :

- le dioxygène seul pour étudier et modéliser les mécanismes d'oxydation,
- la vapeur d'eau seule, représentative de conditions accidents graves, plus complexe à cause des molécules d'eau mises en jeu à l'interface liquide/gaz

Une température de travail d'environ 1620°C, soit une surchauffe de 82°C par rapport à la température de fusion du fer pur, est sélectionnée afin de garantir l'état liquide des échantillons.

Deux variables physico-chimiques ont été choisies, représentatives de certaines conditions accidents graves :

- la composition du gaz oxydant utilisé durant les deux types d'essais (*i.e. sous oxygène ou vapeur d'eau*),
- le temps d'interaction entre l'atmosphère oxydante et l'échantillon liquide.

Les tableaux III-1 et III-2 regroupent les principaux paramètres spécifiques aux essais d'oxydation du fer sous dioxygène et sous vapeur d'eau et le tableau III-3 les paramètres d'essai communs aux deux types d'essai d'oxydation. Afin de limiter la variabilité des paramètres physiques pouvant avoir un impact au premier ordre sur les mécanismes d'oxydation, la quantité atomique d'oxygène apportée sous forme d'O<sub>2</sub> ou sous forme de vapeur d'eau est identique.

Essai	Masse initiale de l'échantillon m <sub>i</sub> (g)	Temps d'interaction (s)	Composition du gaz oxydant (%mol.)
Fe-O2-1	0,626	60	5% O <sub>2</sub> – 95% Ar
Fe-O2-10	0,626	600	
Fe-O2-15	0,616	900	
Fe-O2-20	0,624	1200	
Fe-O2-30	0,628	1800	

Tableau III-1 : Paramètres d'essais propres aux essais d'oxydation du fer sous oxygène.

Essai	Masse initiale de l'échantillon m <sub>i</sub> (g)	Temps d'interaction (s)	Composition du gaz oxydant (%mol.)
Fe-H2O-10	0,618	600	10% H <sub>2</sub> O – 90% Ar
Fe-H2O-15	0,627	900	
Fe-H2O-20	0,628	1200	
Fe-H2O-30	0,625	1800	
Fe-H2O-40	0,628	2400	

Tableau III-2 : Paramètres d'essais propres aux essais d'oxydation du fer sous vapeur d'eau.

Paramètres d'essais communs	
Débit total du gaz oxydant	2,6 l/min
Température avant injection (en °C)	1620
Type de creuset	Alumine AF997PY

Tableau III-3 : Paramètres d'essais communs aux essais d'oxydation du fer sous oxygène ou vapeur d'eau.

## III-2. Étude de l'oxydation du fer liquide sous atmosphère dioxygène

### III-2.1. Étude et analyse de l'oxydation-Approche statique

Le taux d'oxydation statique  $\alpha_{\text{stat}}$  en fonction du temps est déterminé (chapitre 2 section II-6.1) pour des échantillons de fer liquide oxydé sous oxygène durant différents temps d'interaction (Figure III-1).

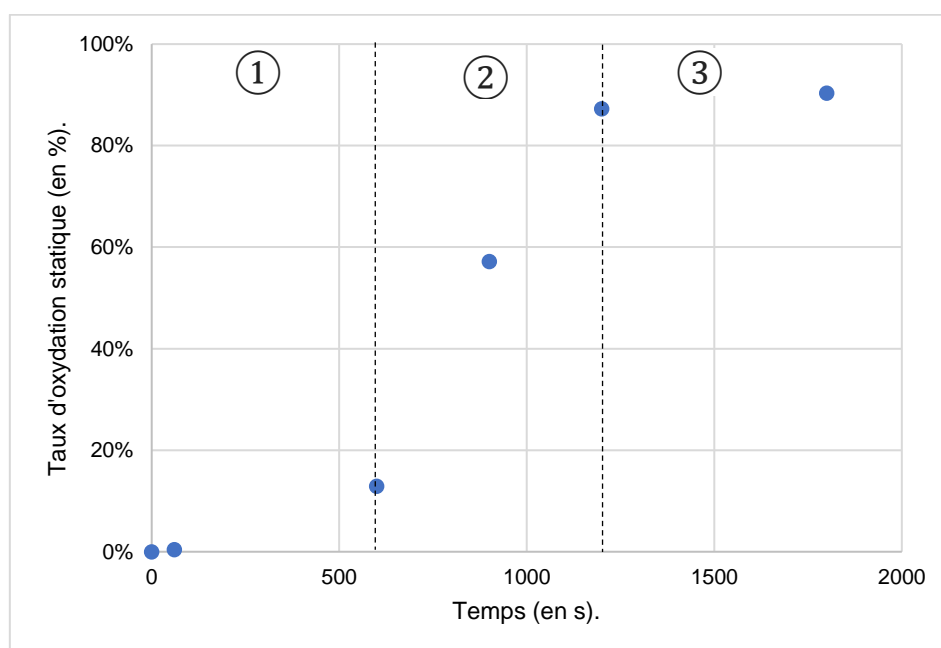


Figure III-1 : Taux d'oxydation statique en fonction du temps sous oxygène du fer liquide à 1620°C.

Le taux d'oxydation statique du fer liquide (Figure III-1) présente une évolution qui peut être décrite suivant trois régimes :

- 1) un premier régime où le taux d'oxydation augmente de manière lente entre 0 et 600 secondes,
- 2) un deuxième régime d'oxydation où une brusque augmentation du taux d'oxydation est observée entre 600 et 1200 secondes,
- 3) un troisième régime de stabilisation du taux d'oxydation entre 1200 et 1800 secondes.

La figure III-1 montre que le taux d'oxydation n'atteint pas 100% au bout de trente minutes d'interaction. Un essai très longue durée a été réalisé avec un temps d'oxydation de 3600 secondes et a montré que le taux d'oxydation atteint au plus 90%, identique à celui observé à 1800 secondes. En première analyse, il apparaît que l'échantillon n'aurait pas absorbé la masse maximale d'oxygène théoriquement admissible par le fer à l'équilibre thermodynamique.

Il faut noter que la cinétique d'oxydation représentée sur la figure III-1 n'est pas communément observée dans le cas de l'oxydation de métaux (chapitre 1 section I-2.3) [19, 26].

La variation du taux d'oxydation statique obtenue lors des essais VITOX rappelle l'évolution d'une loi cinétique de type puissance, voire de type sigmoïde (*courbe en S*) [70], comme montré sur la figure III-2.

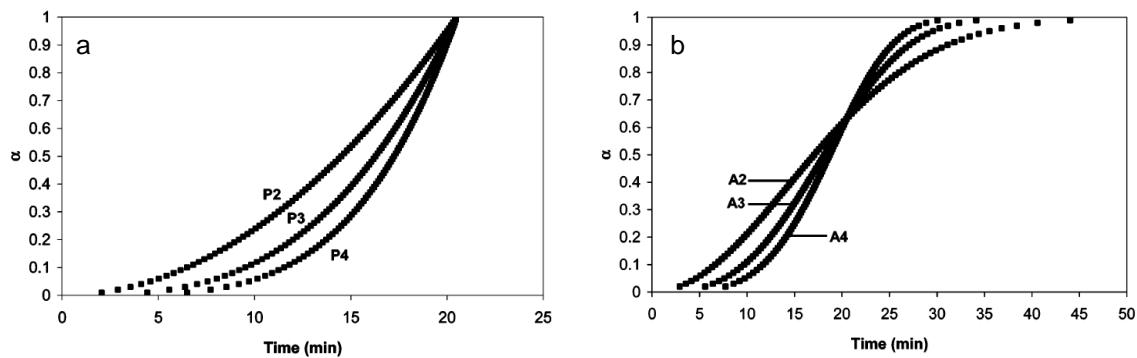


Figure III-2 : Loi cinétique de type puissance (a) et loi cinétique sigmoïde (b) d'après Khawam et al [70].

D'après les auteurs, ces deux types de lois cinétiques sont représentatives de phénomènes de germination (ou de nucléation) et de croissance de germes à l'état solide [70]. Les fonctions sigmoïdes (Figure III-2 b) sont usuellement appelées lois JMAEK (*Johnsson, Mehl, Avrami, Erofeyev, Kholmogorov*).

Une transformée  $\log_{10}\text{-}\log_{10}$  (chapitre 2 section II-6.4.1) a été appliquée aux données relatives au taux d'oxydation statique en fonction du temps (Figure III-3).

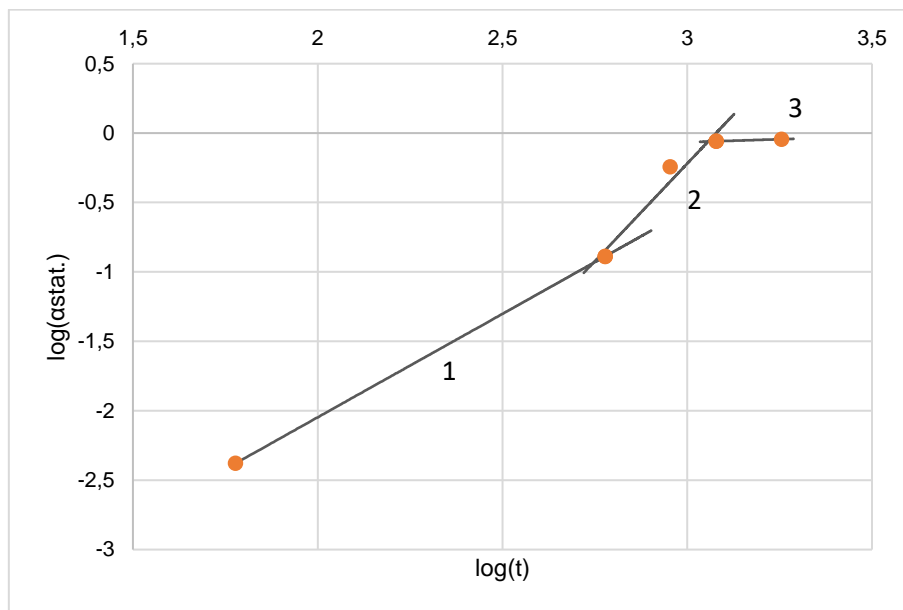


Figure III-3 : Transformée  $\log_{10}\text{-}\log_{10}$  du taux d'oxydation statique en fonction du temps.

Avec cette approche, le taux d'oxydation statique peut être décrit comme suivant trois régimes cinétiques avec au moins deux ruptures caractéristiques de changements de régime à 550 et 1138 secondes.

Comme vu au chapitre 2 section II-6.4.1, les pentes des droites affines permettent dans ce cas de déterminer la puissance de lois cinétiques telles que :

$$\alpha(t)=(kt)^n$$

Équation III-1 [70]

- n un nombre entier compris entre 1 et 4 [70],
- k la constante de vitesse de réactions ( $\text{s}^{-1}$ ),
- t le temps (en s).



Dans le cas de l'oxydation du fer liquide, trois pentes correspondantes aux affines 1, 2 et 3 sur la figure III-3 ainsi que les constantes de vitesse de réaction  $k$  ont été déterminées :

- 1)  $n_1=1,5$  et  $k=0,0004 \text{ s}^{-1}$ ,
- 2)  $n_2=2,8$  et  $k=0,0011 \text{ s}^{-1}$ ,
- 3)  $n_3\approx 0,08$  et  $k=5\times 10^{-5}$ .

Les puissances  $n$  déduites de la transformée  $\log_{10}\text{-}\log_{10}$  ne sont pas satisfaisantes au regard des conditions de validité évoquées par Khawam et al. [70]. Par ailleurs, une légère déviation des données expérimentales par rapport à la droite affine est observée sur la portion centrale de la courbe sur la figure III-3. Au regard de l'ensemble de ces éléments, les lois de puissance ne semblent pas adaptées pour décrire l'évolution du taux d'oxydation du fer à l'état liquide.

La même démarche est appliquée au cas des fonctions sigmoïdes (Annexe 4). L'évolution du taux d'oxydation statique du fer liquide ne peut pas être décrite par une fonction sigmoïde. Par ailleurs, cela indique également que la réaction d'oxydation du fer liquide ne semble pas limitée par des phénomènes de germination et de croissance.

Pour conclure sur cette première approche, il est difficile sur la base des 5 points expérimentaux d'établir la ou les loi(s) d'oxydation du fer liquide sous dioxygène. Afin de déterminer les lois de cinétique d'oxydation du fer liquide, il a été décidé d'exploiter les données dynamiques obtenues par l'oxymètre. D'une part, les points expérimentaux sont plus nombreux et devraient permettre une meilleure corrélation de la cinétique d'oxydation sous oxygène. D'autre part, cela permet de vérifier si les courbes d'absorption de dioxygène présentent les mêmes évolutions d'un essai à l'autre.

### III-2.2. Étude et analyse de l'oxydation-Approche dynamique

Les données provenant de l'oxymètre ont été post-traitées selon la méthode présentée dans le chapitre 2 section II-6.2 (Figure III-4).

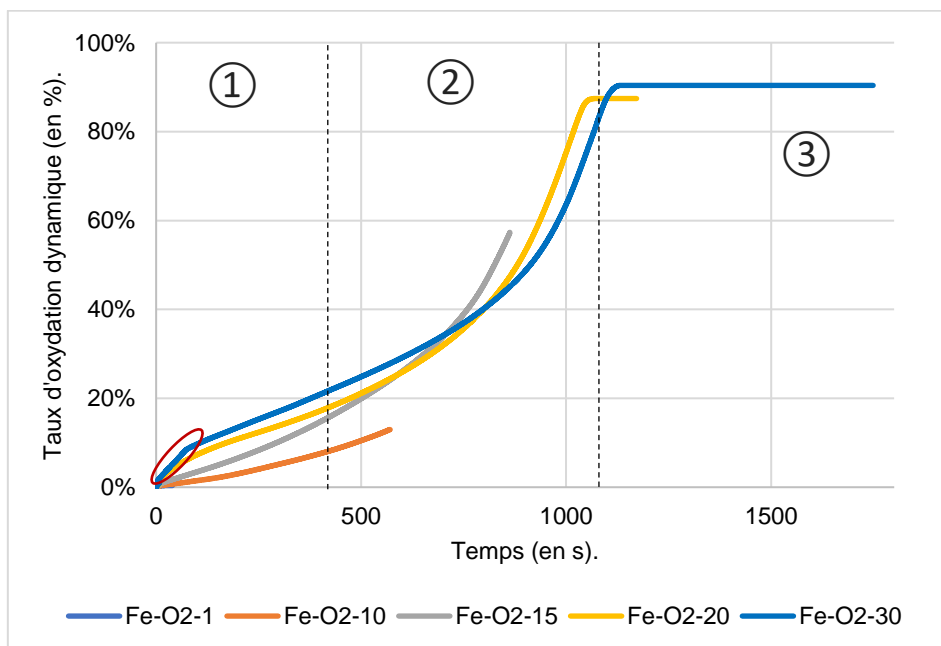


Figure III-4 : Taux d'oxydation dynamique du fer liquide en fonction du temps sous oxygène à 1620°C.

Toutes les courbes du taux d'oxydation dynamique des cinq essais d'oxydation sous dioxygène présentent la même allure avec néanmoins certaines différences.

Les courbes de taux d'oxydation dynamiques présentent trois régimes distincts :

- 1) un premier régime *lent*,
- 2) un deuxième régime *rapide*,
- 3) un troisième régime de stabilisation.

Différents biais expérimentaux expliquent la dispersion des courbes suivant les essais d'oxydation du fer liquide sous dioxygène. Par ailleurs, ces derniers peuvent également expliquer la difficulté à poser une loi cinétique sur le taux d'oxydation statique.

Pour l'analyse de l'approche en dynamique, l'essai Fe-O2-20 a été retenu comme référence. Les courbes Fe-O2-1, Fe-O2-10 et Fe-O2-15 ne permettent pas de proposer une corrélation complète de la cinétique d'oxydation du fer liquide. Par ailleurs, le taux d'oxydation dynamique associé à l'essai Fe-30 semble présenter un artefact expérimental dans les premiers instants (cercle rouge sur Figure III-4), en comparaison des autres essais.

À l'aide d'une régression polynômiale, une corrélation entre 0 et 1065 secondes est proposée figure III-5 et équation III-2. Le coefficient de corrélation  $R^2$  est supérieur à 0,95 ce qui indique que la corrélation proposée est de bonne qualité.

$$\alpha_{\text{dyn.}}(t) = 1,46 \times 10^{-9} t^3 - 1,56 \times 10^{-6} t^2 + 8,16 \times 10^{-4} t$$

Équation III-2

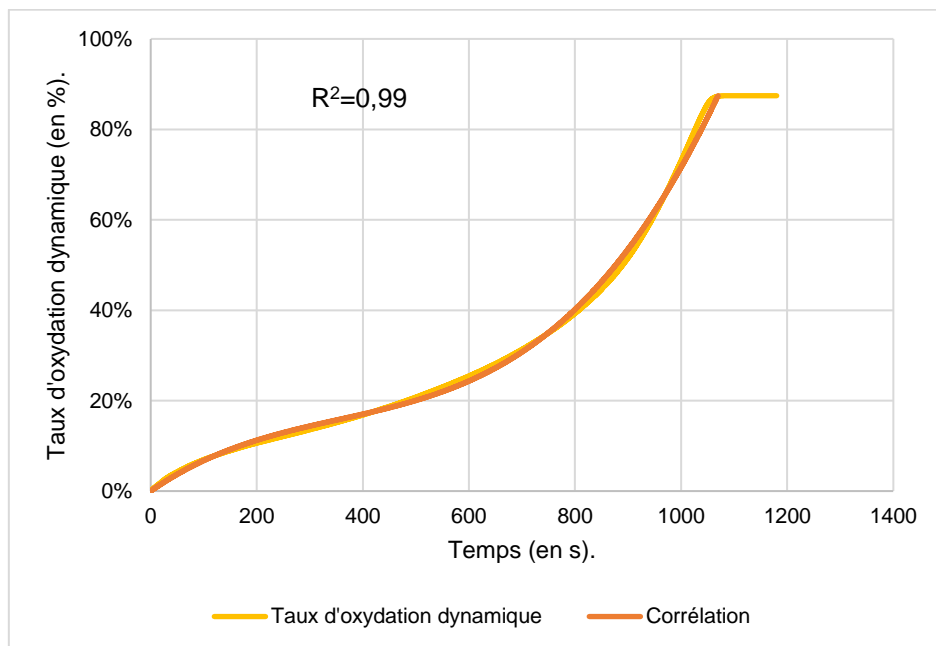


Figure III-5 : Taux d'oxydation dynamique en fonction du temps de l'essai Fe-20.

La corrélation permet de proposer une loi cinétique d'oxydation. Il faut maintenant identifier les principaux mécanismes contrôlant cette cinétique. Pour ce faire, les analyses MEB/EDS doivent apporter des informations importantes quant à la nature du (es) oxyde(s) formé(s) ainsi que leur localisation dans les échantillons.

### III-2.3. Analyses post-mortem : MEB-EDS

Les coupes des échantillons de fer oxydés sont d'abord observées à la loupe binoculaire. Les photographies des échantillons sont présentées sur la figure III-6.

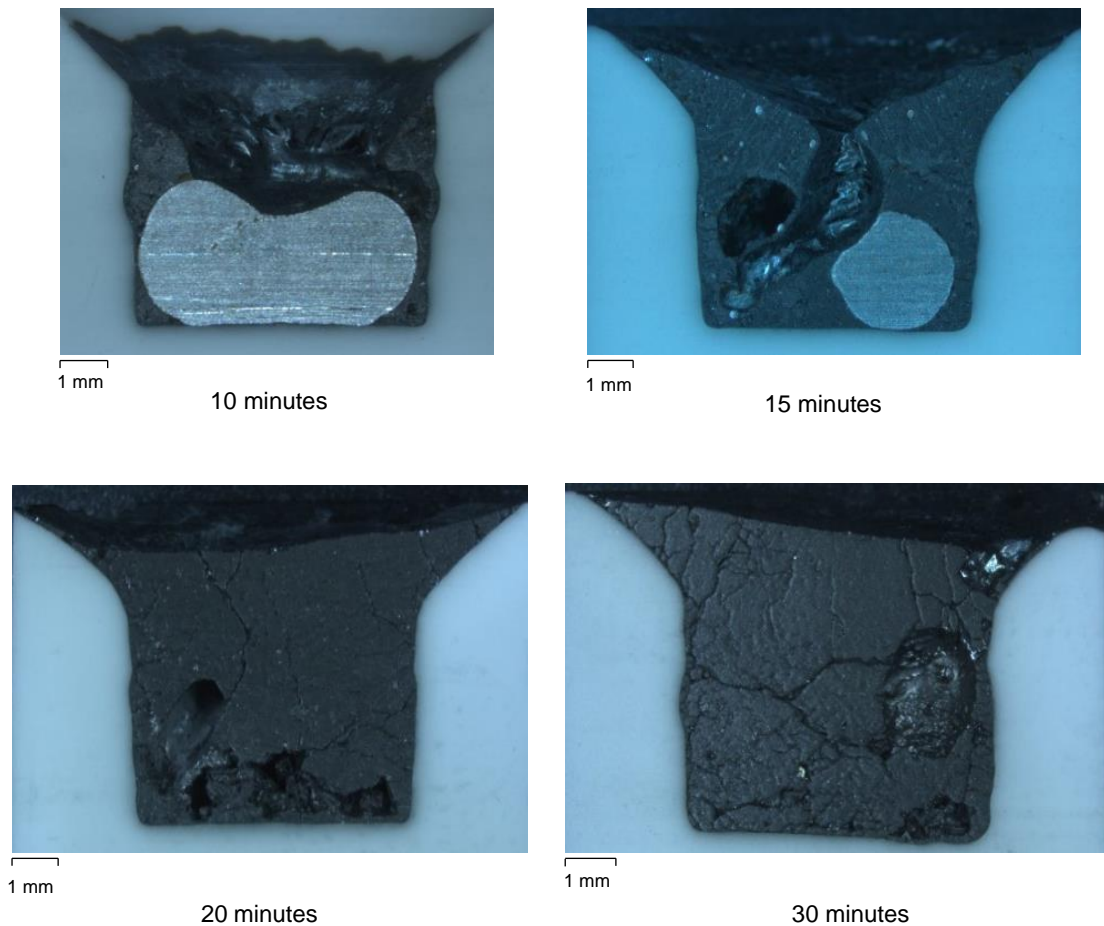


Figure III-6 : Photographies macroscopiques des échantillons de fer oxydés pendant différentes durées.

La phase blanche visible sur les différentes photographies est le creuset en alumine utilisé lors des essais d'oxydation. Sur les échantillons de fer oxydés pendant 10 et 15 minutes, deux phases distinctes sont visibles : une phase gris foncé et une phase grise métallique. Dans le cas de l'échantillon oxydé pendant 10 minutes, la phase grise métallique est sous forme d'un *haricot* au centre du creuset. La phase noire est située dans la partie haute à droite et à gauche et dans la partie basse à gauche et à droite de l'échantillon.

Dans le cas de l'échantillon oxydé pendant 15 minutes, la phase métallique est majoritairement située en bas à droite de l'échantillon. De petites portions de phase métallique sont également visibles dans tout le volume de l'échantillon. Par ailleurs, un motif est visible au sein de la phase noire et semble similaire à des dendrites avec la présence de deux phases gris foncé.

Les échantillons oxydés pendant 20 et 30 minutes présentent une couleur uniforme dans tout le volume. Les phases optiquement observées dans les différents échantillons sont ensuite caractérisées au MEB-EDS en contraste chimique afin d'en identifier la composition élémentaire.

Pour rappel, le contraste chimique permet de différencier les différentes phases qui composent les échantillons en fonction de leur composition chimique. Plus une phase est gris-foncée, plus la phase est enrichie en éléments légers. Dans le cas des échantillons oxydés de fer, une phase foncée correspond à une phase riche en oxygène. Les micrographies des différentes coupes échantillons sont présentées sur la figure III-7.

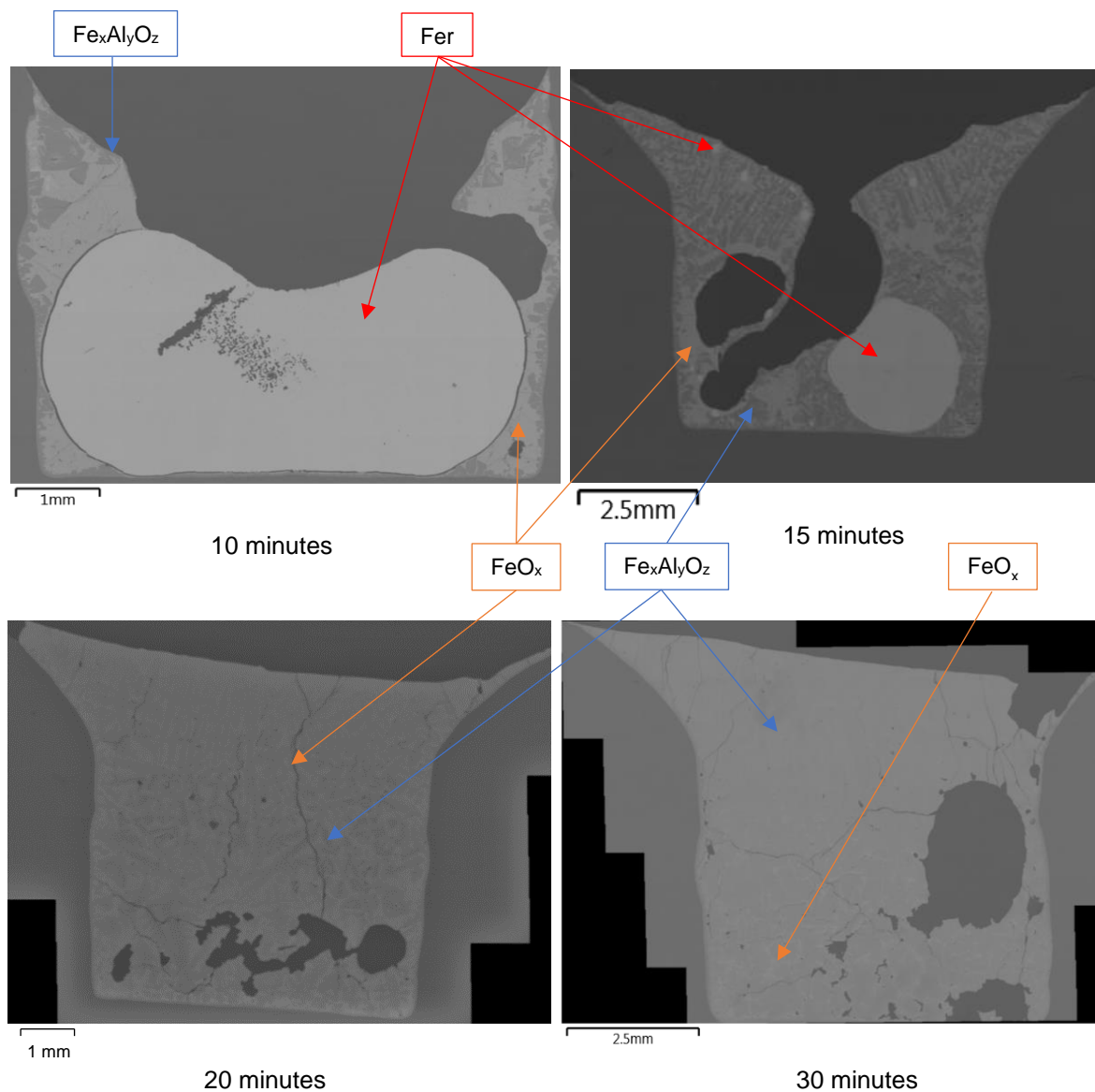


Figure III-7 : Profils des échantillons de fer oxydés pendant différentes durées en contraste chimique.

Le tableau III-4 regroupe l'ensemble des informations spatiales en éléments des différents échantillons. L'ensemble des tableaux d'analyses ainsi que les zones d'analyses sont donnés annexes 5 à 9

Essai	Nombre de phases élémentaires identifiées	Nature de la phase élémentaire	Composition de la phase	Localisation des phases élémentaires	Taille de la couche d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )
Fe-O2-1	2	$\text{FeO}_x$	29-53 %at. O 47-71 %at. Fe	Surface de la phase métallique et sous forme de globules dans le volume de la phase métallique	Entre 0,62 et 2
		Fe	100 % at. Fe	Volume de l'échantillon	
Fe- O2-10	3	$\text{FeO}_x$	30-53 %at. O 45-70 %at Fe (trace Al : 0-5 %at.)	Surface, sur les côtés et en partie basse de l'échantillon. Sous forme de globules dans la phase métallique (diamètre entre 1 et 2 $\mu\text{m}$ )	Entre 0,21 et 2,34
		$\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{O}_z$	51-56 %at. O 16-30 %at. Fe 19-29 %at. Al	Surface, sur les côtés et en partie basse de l'échantillon sous forme de dendrites	
		Fe	100 %at. Fe	Centre de l'échantillon sous forme de haricot	
Fe- O2-15	3	$\text{FeO}_x$	34-61 %at. O 38-66 %at Fe (trace Al : 0-2 %at.)	Volume de l'échantillon et sous forme de globules dans la phase métallique (diamètre entre 1 et 2 $\mu\text{m}$ )	Sans objet
		$\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{O}_z$	46-57 %at. O 16-34 %at. Fe 16-29 %at. Al	Volume de l'échantillon sous forme de dendrites	
		Fe	100 %at. Fe	Majoritairement en bas à droite de l'échantillon, petites portions réparties dans le volume	
Fe- O2-20	2	$\text{FeO}_x$	48-54 %at. O 43-51 %at. Fe (trace Al : 0-3 %at.)	Volume de l'échantillon	Sans objet
		$\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{O}_z$	53-56 %at. O 17-39 %at. Fe 7-28 %at. Al	Volume de l'échantillon sous forme de dendrites	
Fe- O2-30	2	$\text{FeO}_x$		Partie basse de l'échantillon	Sans objet
		$\text{FeAl}_y\text{O}_x$	53-56 %at. O 22-32 %at. Fe 13-24 %at. Al	Volume de l'échantillon	

Tableau III-4 : Caractéristiques spatiales et élémentaires des différents échantillons de fer oxydés.

Lors de l'observation métallographique des différents échantillons de fer oxydés, les analyses se sont concentrées sur la formation de la phase  $Fe_xAl_yO_z$ , les globules  $FeO_x$  et la répartition de la phase fer dans l'échantillon Fe-O2-15.

### III-2.3.1. Formation de $Fe_xAl_yO_z$

Lors de l'observation MEB/EDS des échantillons oxydés, une phase composée de fer, aluminium et oxygène correspondant à une composition élémentaire  $Fe_xAl_yO_z$  est observée.

Plusieurs études se sont intéressées à la formation et aux caractéristiques de  $Fe_xAl_yO_z$  [71, 72, 73]. La formation de l'hercynite découle de deux réactions successives : la formation de l'oxyde fer liquide  $FeO_x$  (Réaction III-1) et l'interaction entre l'oxyde de fer liquide  $FeO_x$  et l'alumine solide  $Al_2O_3$  [73, 71]. (Réaction III-2). Il n'est pas possible de former d'hercynite sans formation d'oxyde de fer : l'alumine ne réagit pas avec le fer et ce point a été confirmé expérimentalement dans le cadre de cette thèse.

Le composé  $Fe_xAl_yO_z$  appelé hercynite, possède une structure de type de spinelle [74]. L'hercynite possède une température de fusion comprise entre 1692 et 1767°C [72].



La formation d'hercynite au cours des essais d'oxydation en oxygène pourrait avoir un impact sur la cinétique d'oxydation du fer liquide. En effet, d'un point de vue thermodynamique, l'oxyde de fer liquide  $FeO_x$  possède un domaine de composition variable en oxygène. La formation d'hercynite pourrait impacter sur le processus d'oxydation du fer liquide (Liquide 2 sur Figure III-8).

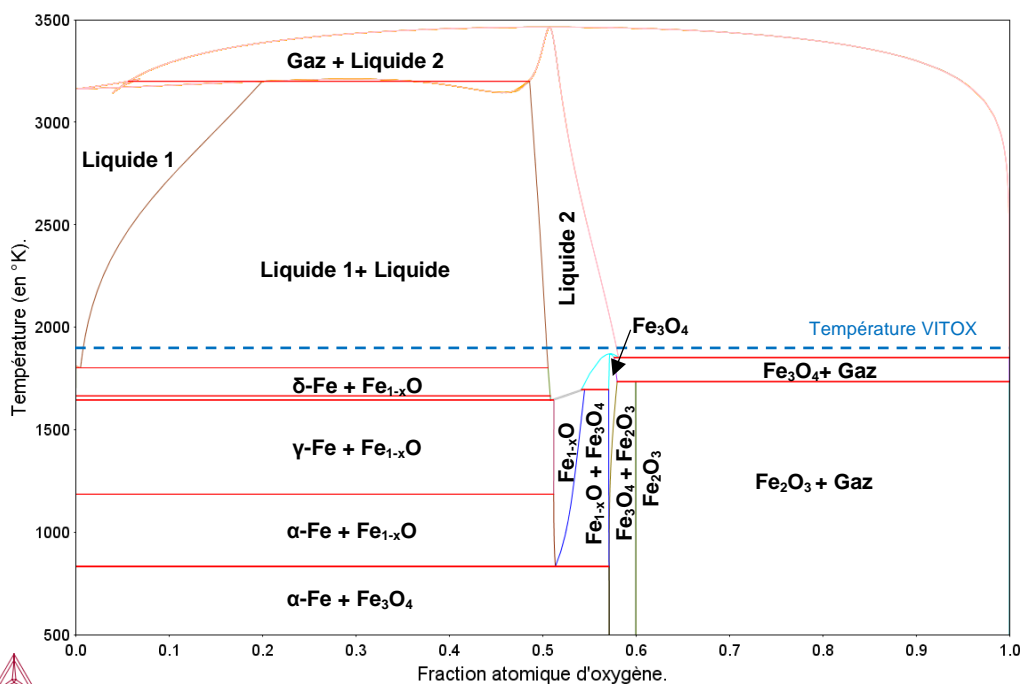


Figure III-8 : Diagramme de phase binaire fer-oxygène calculé avec le logiciel Thermo-Calc 2019a [12] et la base de données TAF-ID version 10 [13].

Lors de leurs essais d'oxydation sur le fer liquide avec un creuset alumine, Emi et al. [71] ont également été confrontés à cette problématique. Les auteurs ont effectué une étude en comparant la vitesse d'absorption de l'oxygène par le fer liquide et la vitesse de formation de l'hercynite. Ils concluent que la formation de  $Fe_xAl_yO_z$  n'a pas d'impact sur la vitesse d'absorption de l'oxygène par le fer liquide [71]. Toutefois, il est à noter que lors des essais VITOX, le taux d'oxydation des échantillons de fer liquide atteint au plus 90% au bout de trente minutes, mais que cette valeur n'évolue plus même sur des temps plus longs.

Une première hypothèse pour expliquer cette valeur plancher à 90% serait en relation avec la formation d'hercynite qui pourrait alors impacter sur l'absorption d'oxygène de l'oxyde de fer liquide (Réactions III-1 et III-2).

Une deuxième hypothèse plus vraisemblable serait en relation avec la valeur de solubilité maximale de l'oxygène que le fer liquide à haute température pourrait accepter. Les quelques données expérimentales à haute température obtenues pour l'établissement des bases de données thermodynamiques entre le fer liquide et l'oxygène sont à considérées avec précautions. Dans le cadre de cette thèse, la méthode employée pour déterminer le taux d'oxydation dynamique d'un échantillon se base sur le calcul de la masse maximale théorique oxydée  $m_{\text{infini Fe}}$  déterminée à l'équilibre thermodynamique (chapitre 2 section II-6.1) à partir du logiciel Thermo-Calc 2019a [12] et la base de données TAF-ID version 10 [13].

D'une manière générale, il serait intéressant d'effectuer des essais d'oxydation avec différents matériaux de creuset et de comparer le taux d'oxydation et l'évolution cinétique obtenus au bout de 30 minutes. Dans ce cadre, il sera important de vérifier l'impact du matériau du creuset sur l'évolution de la cinétique d'oxydation du fer liquide. De plus, le matériau utilisé pour le creuset doit également répondre à des critères techniques précis (chapitre 2 section II-3.2).

### III-2.3.2. Origine des globules de $\text{FeO}_x$

Lors de l'observation métallographique des échantillons Fe-O2-1, Fe-O2-10 et Fe-O2-15, des inclusions sous forme de *globules* d'une phase composée de fer et d'oxygène type  $\text{FeO}_x$  (Tableau III-4) sont réparties de manière aléatoire dans tout le volume de la phase métallique. Ces *globules* ont une taille comprise entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  (Figure III-9).

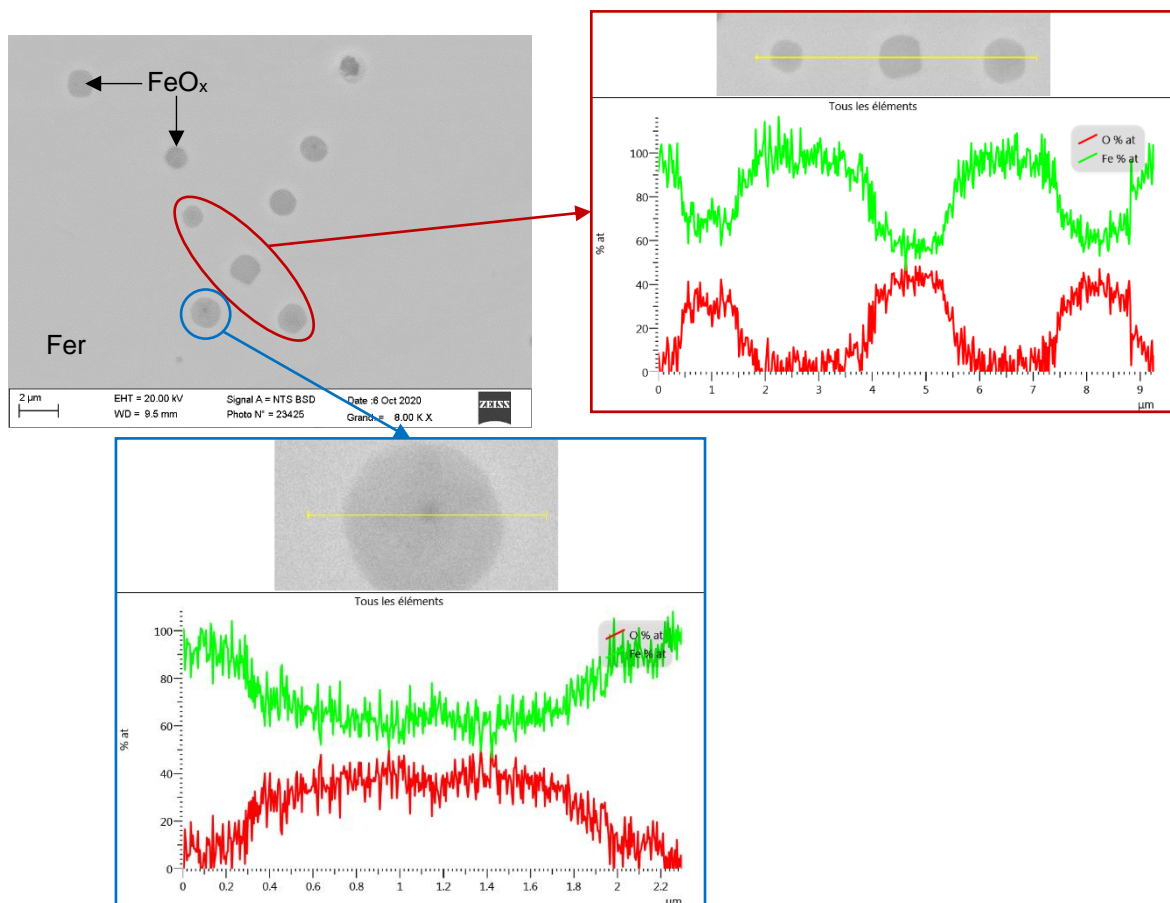


Figure III-9 : Globules dans une matrice de fer métallique de l'essai Fe-10 et lignes de quantification associées.

Des auteurs ont pu observer la présence de globules d'oxyde de fer lors d'expériences avec des aciers [75, 76, 77, 78]. Dans une étude de Wang et al. [77], des globules composés de fer et d'oxygène sont observés dans une matrice de fer. Les globules observés ont une taille variable comprise entre 0,3 et 4

$\mu\text{m}$ . Les globules de  $\text{FeO}_x$  observés par Wang et al. [77] ont une forme similaire à ceux observés dans la phase métallique des échantillons Fe-O2-1, Fe-O2-10 et Fe-O2-15 (Figure III-10).

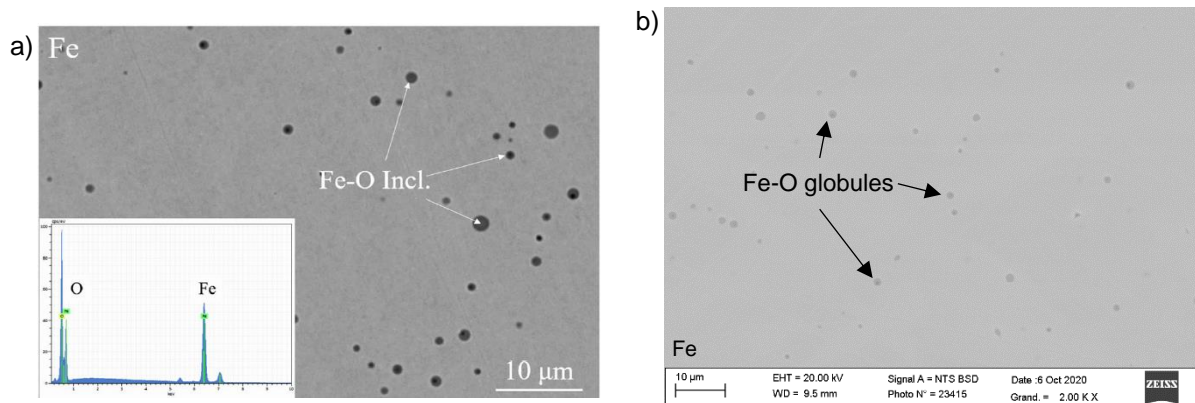


Figure III-10 : Micrographies d'inclusions de  $\text{FeO}_x$  dans a) l'étude de Wang et al. [77] et b) dans l'échantillon de Fe-10.

Wang et al. [77] ont également effectué des calculs thermodynamiques qui montrent que :

- les globules de  $\text{FeO}_x$  se forment à partir de  $1377^\circ\text{C}$  lors de la phase de refroidissement de leurs essais,
- la densité d'inclusions de  $\text{FeO}_x$  dans le fer augmente avec le taux d'oxygène dissous (entre 100 et 1000 ppm massique) dans le fer liquide.

Van Ende et al. [75] ont également effectué une étude portant sur la désoxydation du fer liquide par addition d'aluminium. Dans ce cadre, les auteurs ont effectué des essais avec des échantillons de fer liquide possédant des fractions d'oxygène comprises entre 160 et 1800 ppm massique. Van Ende et al. [75] observent que des inclusions de  $\text{FeO}_x$  se forment lors de la descente en température à partir de l'état liquide lorsque la concentration d'oxygène dissous dans le fer liquide atteint 1800 ppm (massique). Dans le cas des essais VITOX, la présence de globules dans le volume de la phase fer des essais Fe-O2-1, Fe-O2-10 et Fe-O2-15 pourrait alors indiquer qu'à haute température la phase de fer liquide possède une concentration massique d'oxygène comprise entre 1800 et 2300 ppm. La valeur de 2300 ppm massique correspond à la concentration massique maximale d'oxygène dissoute dans le fer liquide à la température des essais VITOX. Cette valeur maximale est calculée à l'aide du logiciel Thermo-Calc [12] et de la base de données TAF-ID version 10 [13].

Par ailleurs, de manière qualitative, la densité de globules de  $\text{FeO}_x$  dans le volume de la phase métallique des essais Fe-O2-1 et Fe-O2-10 semble similaire. Cela pourrait indiquer que la concentration massique d'oxygène dans la phase métallique est similaire dans les deux échantillons [77].

La présence de globules de  $\text{FeO}_x$  dans le volume de l'échantillon Fe-O2-1 pourrait indiquer qu'une concentration massique d'oxygène d'au moins 1800 ppm massique dans la phase de fer liquide à haute température est atteinte dans les premiers instants de l'oxydation.

Lorsque la concentration d'oxygène est supérieure à 2300 ppm massique, de l'oxyde de fer liquide  $\text{FeO}_x$  se forme et se localise à la surface du fer métallique. Dans leur étude, Ogino et al. [79] mentionnent que l'oxyde liquide  $\text{FeO}_x$ , de par sa tension de surface, s'étale sur le fer liquide ce qui explique la présence d'une couche de  $\text{FeO}_x$  continue à la surface de la phase métallique sur les échantillons Fe-O2-1 et Fe-O2-10.

### III-2.3.3. Répartition de la phase fer : essai Fe-O2-15

L'observation métallographique de la phase fer dans l'échantillon Fe-O2-15 montre que cette dernière est répartie dans tout l'échantillon. Une fraction importante de fer est située dans la partie basse de l'échantillon à droite et des fractions de fer moins importantes sont observées dans l'ensemble du volume de l'échantillon sous forme de globules (Figure III-11).



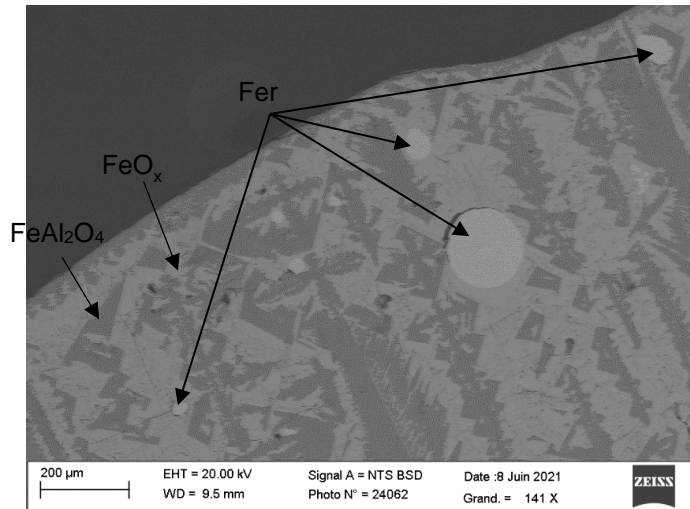


Figure III-11 : Partie haute de l'échantillon Fe-15 et inclusions sphériques de fer.

La présence des inclusions de fer dispersées dans tout le volume de l'échantillon est surprenante, il aurait été logique que la phase de fer soit au fond du creuset et les phases oxydes en surface de l'échantillon au plus près de la source d'oxygène. En effet, la masse volumique du fer liquide à 1620 °C est de 6,95 g/cm<sup>3</sup> [80] tandis que la masse volumique de l'oxyde de fer liquide FeO<sub>x</sub> est de 4,35 g/cm<sup>3</sup> [81]. Il est possible que la répartition de la phase de fer soit due à des mouvements de convection dans le volume de l'échantillon lors de l'essai d'oxydation.

### III-2.4. Pyromètre vidéo

Afin de mieux comprendre le déroulement des essais d'oxydation sur le fer liquide, une attention particulière est portée sur les vidéos enregistrées par le pyromètre bichromatique lors des essais Fe-O2-1, Fe-O2-10, Fe-O2-15, Fe-O2-20 et Fe-O2-30. Pour rappel, le pyromètre bichromatique K1 filme la surface de l'échantillon lors des essais d'oxydation (Figure III-12).

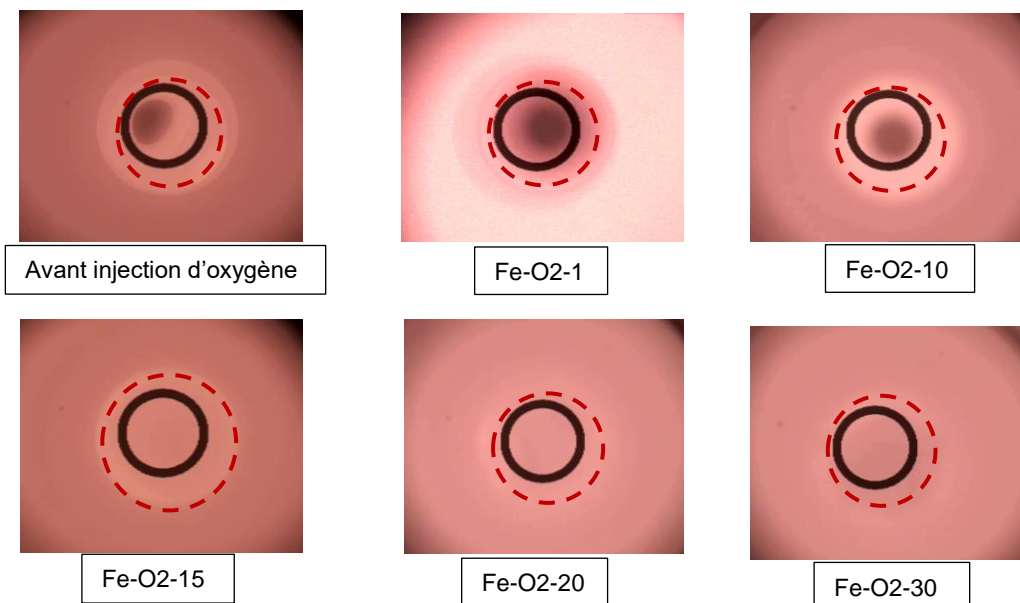


Figure III-12 : Photographies de l'état de surface des différents échantillons en fin d'essai d'oxydation, le cercle rouge marque l'emplacement de l'échantillon.

L'observation des vidéos et plus particulièrement la mise en relation de la vue du pyromètre vidéo K1 en fin d'essai d'oxydation et de l'état final des échantillons observés avec le MEB-EDS permettent de mieux comprendre le déroulement des essais d'oxydation.

Tout d'abord, la zone noire observée sur la surface de l'échantillon avant injection d'oxygène est le reflet de la sortie du montage sur la surface liquide « miroir » de l'échantillon métallique (Figure III-12). La

zone noire est légèrement décentrée ce qui indique que la surface de l'échantillon n'est pas strictement plane. La courbure de la surface de fer liquide est probablement liée au ménisque formé car le fer liquide ne mouille pas l'alumine [82]. La sortie du montage VITOX est décentrée par rapport au placement de l'échantillon dans la section d'essai ce qui influence également la localisation de la zone noire sur la surface de l'échantillon.

Au regard de la figure III-12, entre 1 et 10 minutes d'oxydation, la zone noire est également observée sur la surface des échantillons Fe-O2-1 et Fe-O2-10. Cela indique qu'une phase de fer liquide est encore présente à la surface de l'échantillon. Les micrographies des échantillons Fe-O2-1 et Fe-O2-10 (Figure III-7) ainsi que le tableau III-4 montrent qu'une fraction importante de fer métallique affleure en surface des échantillons. Toutefois, une fine couche d'oxyde  $FeO_x$  est également présente à la surface de la phase métallique. La présence d'une fine couche d'oxyde de fer liquide ne semble pas altérer les propriétés optiques du fer liquide.

Les photographies des essais Fe-O2-15, Fe-O2-20 et Fe-O2-30 (Figure III-12) montrent une surface avec un aspect opaque et sans présence d'une zone noire. Les micrographies des échantillons de Fe-O2-15, Fe-O2-20 et Fe-O2-30 (Figure III-7) montrent la présence de  $Fe_xAl_yO_z$  en surface des échantillons. L'opacification de la surface des échantillons de fer durant l'essai d'oxydation indique alors la formation de l'hercynite.

Des clichés de la vidéo de l'essai Fe-O2-20 entre 7 et 12 min 51 secondes appuient cette hypothèse et montrent que la surface de l'échantillon s'opacifie et que la zone noire diminue au cours du temps (Figure III-13). La disparition de la tâche noire s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur (flèches noires Figure III-13). Ceci semble cohérent avec la formation graduelle d'hercynite de l'interface entre le creuset et l'échantillon vers le centre de celui-ci, étant donné que l'alumine nécessaire à la formation de  $Fe_xAl_yO_z$  provient du creuset.

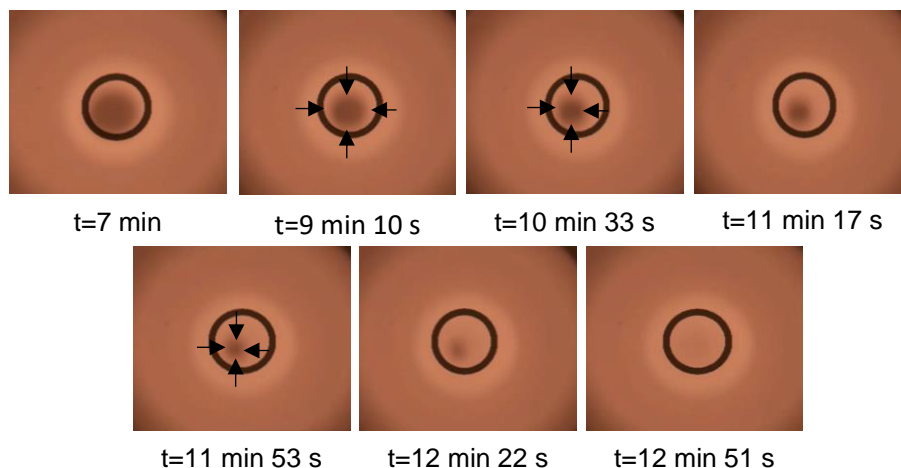


Figure III-13 : Évolution de la surface de l'échantillon de l'essai Fe-O2-20 entre 7 et 12 min 51 s.

Il convient également de noter qu'après la disparition de la tâche (à  $t > 13$  minutes), des mouvements sont toujours visibles à la surface de l'échantillon. Il est probable que les mouvements observés en surface soient également présents dans le volume de l'échantillon (section III-2.3.3) ce qui expliquerait la présence de fractions de phase de fer dans l'ensemble du volume de l'échantillon Fe-O2-15 (Figure III-7). Il est alors possible que les mouvements observés au long terme jouent un rôle prépondérant dans le processus d'oxydation du fer liquide notamment en renouvelant la surface de l'échantillon par l'apport de fer liquide en surface. Toutefois, la présence de mouvements en surface ne permet pas de conclure sur la nature, solide ou liquide, de l'hercynite. En effet, si l'hercynite est liquide cela expliquerait les mouvements visibles en surface lors de l'essai d'oxydation. Dans le cas d'une couche de spinelle solide, cette dernière peut être fracturée par les mouvements du liquide dans le volume de l'échantillon ce qui expliquerait les mouvements observés durant l'essai. Dans les deux cas, cela implique un renouvellement de la surface de l'échantillon.

Également, en début d'essai d'oxydation, des mouvements rapides sont également visibles en surface de l'échantillon. Il est possible que ces mouvements soient induits par des gradients de tension de surface dus à des variations locales de température (induites par la réaction d'oxydation du fer qui est exothermique) ou des variations de concentration d'oxygène qui est connu pour être un agent tensioactif [83, 84]. Un phénomène d'émulsion spontanée (émulsion d'une phase 1 dans une phase 2 induite par des gradients de tension de surface) pourrait notamment expliquer la présence de mouvement en surface dans les premiers instants et également la présence de globules dans la phase de fer métallique

dans les échantillons Fe-O2-1, Fe-O2-10 et Fe-O2-15 (Annexes 5 à 7) [85, 86, 87, 88, 89]. Cette hypothèse est à confirmer.

### III-2.5. Phénoménologie de l'oxydation du fer liquide

Grâce aux analyses cinétiques et aux caractérisations métallographiques par MEB-EDS ainsi qu'à l'étude des vidéos enregistrées par le pyromètre vidéo K1, il est possible de proposer une phénoménologie décrivant les mécanismes élémentaires d'oxydation du fer liquide sous dioxygène (Figure III-14). Il a été décidé de ne pas indiquer l'état, solide ou liquide, du spinelle étant donné qu'il n'a pas été possible de le déterminer.

- À  $t = 0$

L'échantillon est totalement liquide et seulement composé de fer.

- À  $t = 1$  minute

Une concentration d'oxygène comprise en 1800 et 2300 ppm massique se solubilise dans le fer liquide et une fine couche d'oxyde de fer liquide  $FeO_x$  se forme en surface de l'échantillon. Une zone noire correspondant à la phase de fer liquide surmontée d'une fine couche visible est visible.

Lors de la descente en température, l'oxygène solubilisé dans le fer liquide va former des inclusions sphériques dans le volume de la phase de fer.

- À  $t = 7$  minutes

La zone noire commence à se réduire et une phase opaque correspondant à la phase  $Fe_xAl_yO_z$  apparaît sur le contour de l'échantillon près du creuset. Il est possible d'imaginer qu'une couche d'oxyde liquide se situe en surface de la phase de fer liquide.

- À  $t = 10$  minutes

La zone noire est toujours visible au centre de l'échantillon et sa taille continue de diminuer pour laisser place à la phase  $Fe_xAl_yO_z$ . La concentration d'oxygène solubilisée dans le volume de la phase de fer est toujours comprise entre 1800 et 2300 ppm massique. Une fine couche d'oxyde de fer liquide  $FeO_x$  est présente à la surface de la phase de fer liquide.

- À  $10 < t < 13$  minutes

La zone noire continue de diminuer jusqu'à disparaître complètement de la surface de l'échantillon. Cela signifie qu'à cet instant la surface de l'échantillon est recouverte de  $Fe_xAl_yO_z$ . Après disparition de la tâche noire en surface de l'échantillon, des mouvements en surface de l'échantillon sont toujours visibles ce qui signifie que l'échantillon est toujours liquide. La cinétique d'oxydation commence à accélérer à partir de 10 minutes.

- À  $t = 15$  minutes

La surface de l'échantillon est totalement opaque et des mouvements sont encore visibles. La surface est totalement recouverte de  $Fe_xAl_yO_z$ , ce qui est confirmé par l'observation MEB-EDS effectuée sur l'échantillon Fe-15. Également, l'observation métallographique de l'échantillon montre que des fractions de phase fer sont réparties dans tout le volume de l'échantillon ce qui suggère que les mouvements en surface observés durant l'essai sont également présents dans le volume de l'échantillon. Il est possible que ces mouvements participent au renouvellement, c'est-à-dire à l'apport de fer métallique en surface, de la surface de l'échantillon ce qui peut expliquer l'accélération de la cinétique d'oxydation constatée.

- À  $t = 20$  minutes

La surface de l'échantillon n'est plus parcourue de mouvement.

Les observations métallographiques effectuées sur l'échantillon Fe-20 montre que l'échantillon est biphasé avec la présence de  $FeO_x$  dans la moitié inférieure de l'échantillon et de  $Fe_xAl_yO_z$  dans la partie supérieure. La cinétique d'oxydation est constante.

- À  $t = 30$  minutes

Aucun mouvement n'est visible à la surface de l'échantillon. La caractérisation de l'échantillon Fe-30 montre que ce dernier est biphasé avec une faible fraction de  $FeO_x$  en partie basse de l'échantillon. Le reste de l'échantillon est composé de  $Fe_xAl_yO_z$ .

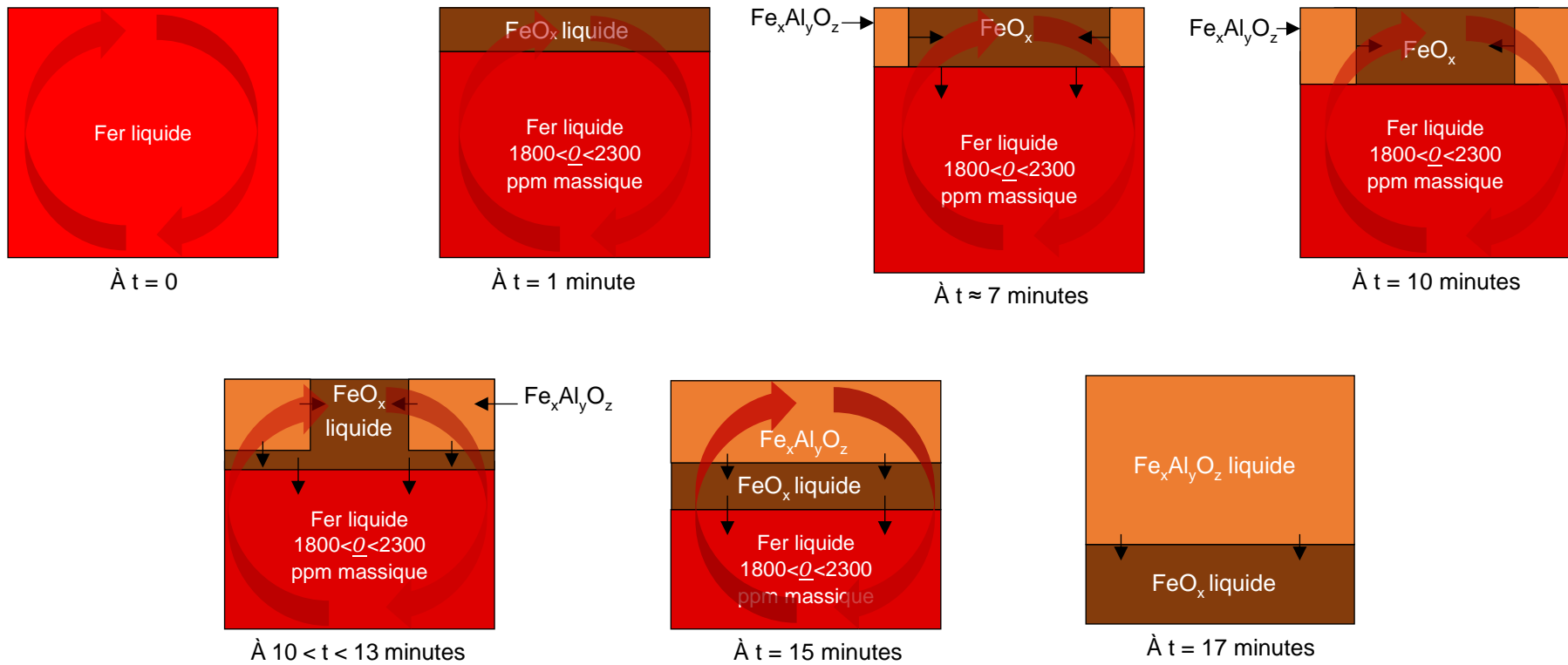


Figure III-14 : Phénoménologie schématique proposée pour expliquer les principales étapes de l'oxydation du fer liquide sous oxygène à 1620°C – Essai Fe-O2-20.

### III-3. Étude de l'oxydation du fer sous vapeur d'eau

#### III-3.1. Étude et analyse de l'oxydation-Approche statique

Grâce aux pesées avant et après essai, un taux d'oxydation statique en fonction du temps a été déterminé (Figure III-15).

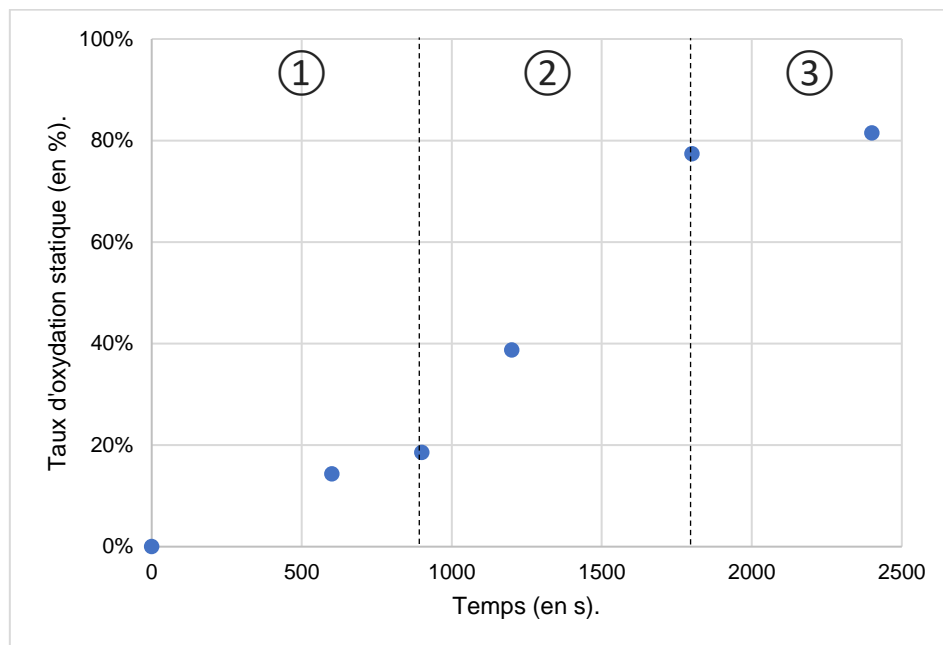


Figure III-15 : Taux d'oxydation statique des échantillons de fer liquide sous vapeur d'eau en fonction du temps.

Le taux d'oxydation statique du fer liquide présente une évolution qui peut être décrite suivant trois régimes :

- 1) un premier régime lent entre 0 et 900 secondes,
- 2) un deuxième régime plus rapide entre 900 et 1800 secondes,
- 3) un troisième régime de stabilisation entre 1800 et 2400 secondes.

Le taux d'oxydation statique maximal est de 81% ce qui est inférieur au taux d'oxydation statique sous dioxygène. Toutefois, au regard de la pente de la courbe dans la zone 3, l'échantillon continue à s'oxyder de manière lente. Il est possible que la réaction d'oxydation ne soit pas à l'équilibre.

Comme dans le cas du dioxygène, il est difficile de proposer une corrélation du taux d'oxydation sur la base de 5 points expérimentaux. Dans cette optique, il a été décidé d'utiliser le suivi de la concentration de dihydrogène mesuré en ligne par l'analyseur de gaz lors des essais d'oxydation sous vapeur d'eau. Par ailleurs, le post-traitement de la mesure de dihydrogène permet également de vérifier si les courbes de production de dihydrogène présentent la même évolution d'un essai à l'autre.

#### III-3.2. Établissement des lois cinétiques en dynamique

La figure III-16 représente les taux d'oxydation dynamiques des essais Fe-H<sub>2</sub>O-15, Fe-H<sub>2</sub>O-20 et Fe-H<sub>2</sub>O-30 déterminés selon la méthode décrite dans le chapitre 2 section II-6.3. Les données des essais Fe-H<sub>2</sub>O-10 et Fe-H<sub>2</sub>O-40 n'ont pas pu être exploitées à cause d'un dysfonctionnement de l'analyseur de gaz résiduel.

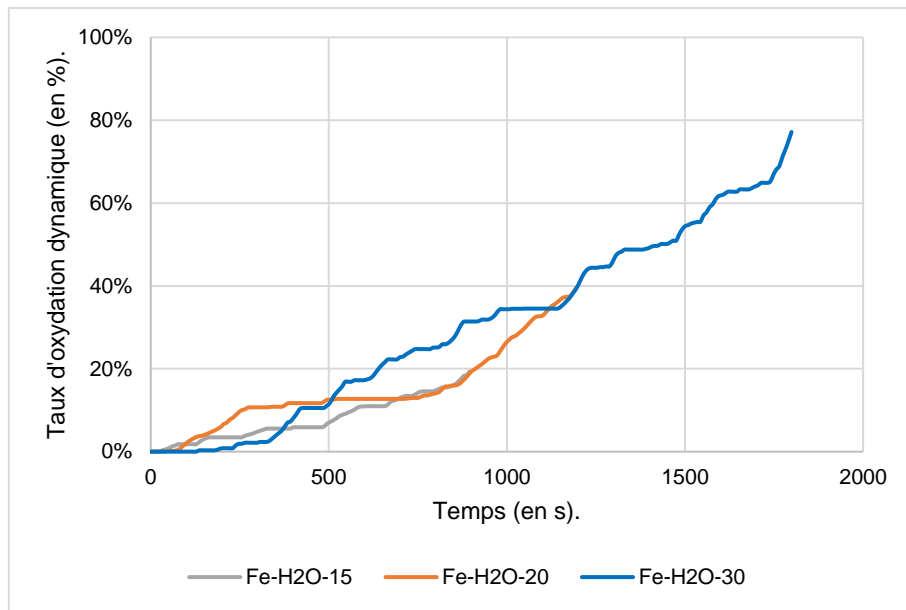


Figure III-16 : Taux d'oxydation dynamique en fonction du temps sous vapeur d'eau des essais Fe-H2O-15, Fe-H2O-20 et Fe-H2O-30.

Les courbes du taux d'oxydation dynamique des différents essais ont la même tendance et forment un faisceau de courbes. La mesure de dihydrogène est fortement bruitée (Annexe 10) ce qui explique les irrégularités observées sur la figure III-16. L'évolution des courbes Fe-H2O-15, Fe-H2O-20 et Fe-H2O-30 est similaire à l'évolution du taux d'oxydation statique entre 0 et 1800 secondes.

Un coefficient de correction  $k$  est utilisé pour le post-traitement des courbes pour s'affranchir du bruit de fond des mesures de dihydrogène (chapitre 2 section II-6.3). Pour le post-traitement de l'essai Fe-H2O-15, le coefficient de correction est de 0,75.

La figure III-17 représente la corrélation mathématique déterminée à partir de l'essai Fe-H2O-15 (Équation III-3). La corrélation est de bonne qualité car le coefficient de corrélation  $R^2$  est supérieur à 0,95. Une extrapolation est également proposée étant donné qu'aucun changement de régime cinétique n'est constaté sur la cinétique d'oxydation de l'échantillon Fe-H2O-20 afin de représenter la fin de l'oxydation du fer liquide.

$$\alpha_{\text{dyn.}}(t) = 1,585 \times 10^{-10} \cdot t^3 - 9,752 \times 10^{-8} \cdot t^2 + 1,672 \times 10^{-4} \cdot t \quad \text{Équation III-3}$$

Comme dans le cas de l'oxygène, la corrélation proposée est mathématiquement représentative de l'évolution du taux d'oxydation dynamique sous vapeur d'eau. Cependant, cette dernière ne permet pas de remonter in fine aux mécanismes d'oxydation du fer liquide sous vapeur d'eau. Afin de mieux comprendre la phénoménologie de l'oxydation du fer liquide sous vapeur d'eau, des analyses post-mortem ont été effectuées par MEB-EDS et sont présentées dans la section III-3.4.

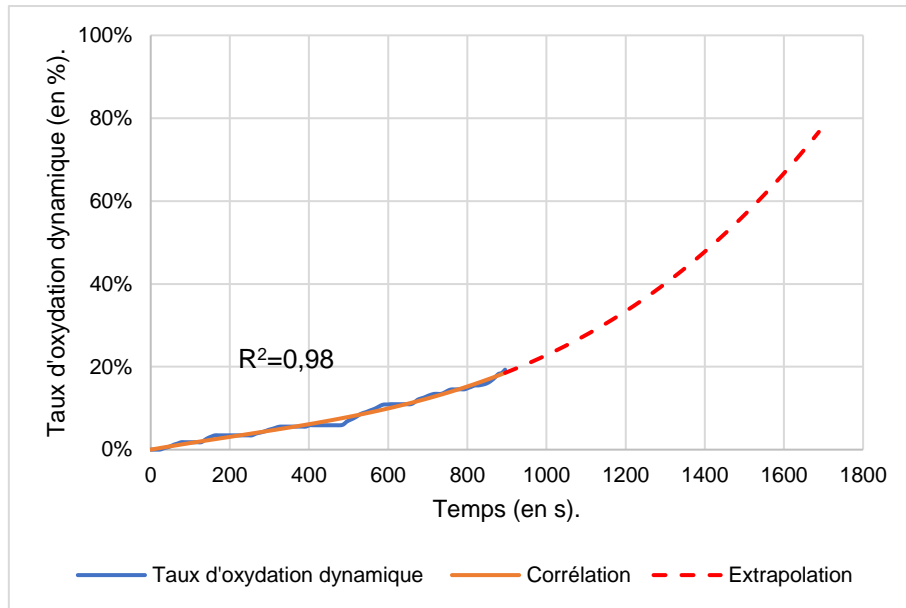


Figure III-17 : Corrélation mathématique du taux d'oxydation dynamique Fe-H2O-15 et extrapolation.

À l'aide des données provenant de l'analyseur de gaz résiduel, une cinétique de production de dihydrogène par la réaction d'oxydation du fer liquide a également été déterminée.

### III-3.3. Cinétique de production du dihydrogène

Afin de déterminer en absolu la quantité totale de production de l'hydrogène, les prises de masse avant et après essai des échantillons de fer liquide sont prises en compte (Figure III-18). Il est considéré que la prise de masse est seulement dû à l'absorption d'oxygène. Ainsi pour une mole d'oxygène absorbé par l'échantillon de fer, une mole de dihydrogène est dégagée par la réaction d'oxydation (chapitre 2 section II-6.3). La corrélation proposée figure III-18 pour décrire la cinétique de production de dihydrogène est de bonne qualité car le  $R^2$  est supérieur à 0,95.

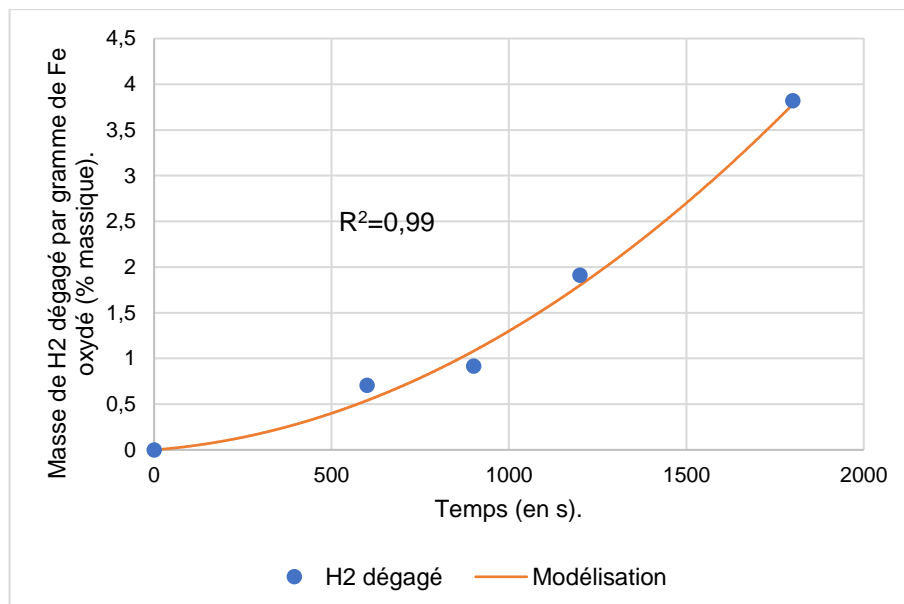


Figure III-18 : Masse de H<sub>2</sub> par gramme de Fe liquide oxydé sous vapeur d'eau et corrélation associée.

L'équation III-4 permet de proposer une cinétique de production de dihydrogène.

$$H_2(t) = c_1 * t^2 + c_2 * t$$

Équation III-4

- $c_1$  et  $c_2$  : les coefficients du polynôme :  $c_1 = 9,86 \times 10^{-7} \text{ s}^{-2}$  et  $c_2 = 3,47 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,
- $t$  : le temps (en s),
- $H_2(t)$  : la fraction massique de dihydrogène dégagée par gramme de fer oxydé au cours du temps (% massique).

### III-3.4. Analyses post-mortem : MEB-EDS

Les observations à la loupe binoculaire des échantillons Fe-H2O-10, Fe-H2O-15 et Fe-H2O-30 sont présentées figure III-19.

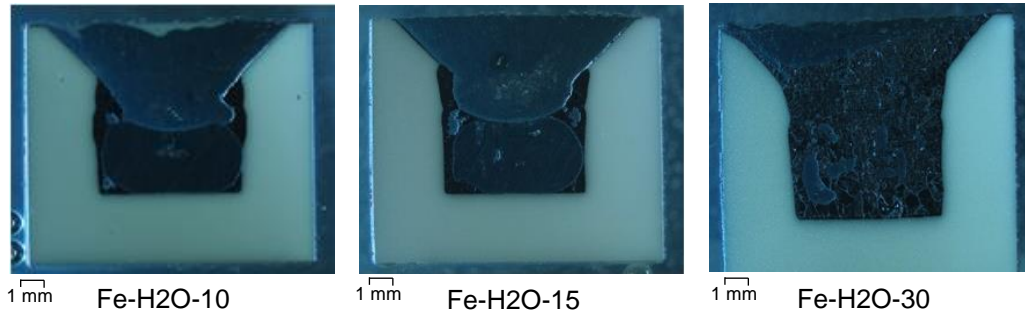


Figure III-19 : Observations macroscopiques des échantillons Fe-H2O-10, Fe-H2O-15 et Fe-H2O-30 à la loupe binoculaire.

La phase blanche visible sur les micrographies sur la figure III-19 est le creuset en alumine. Dans le cas des essais Fe-H2O-10 et Fe-H2O-15, deux phases sont identifiées : une phase gris-métallique et une phase noire. La quantité de phase gris-métallique semble être moins importante dans l'essai Fe-H2O-15 que dans l'essai Fe-H2O-10. Dans le cas de l'essai Fe-H2O-30, seule une phase noire est visible. Des analyses métallographiques ont été effectuées avec le MEB-EDS afin d'identifier la composition élémentaire de chaque phase ainsi que leur localisation (Figure III-20).

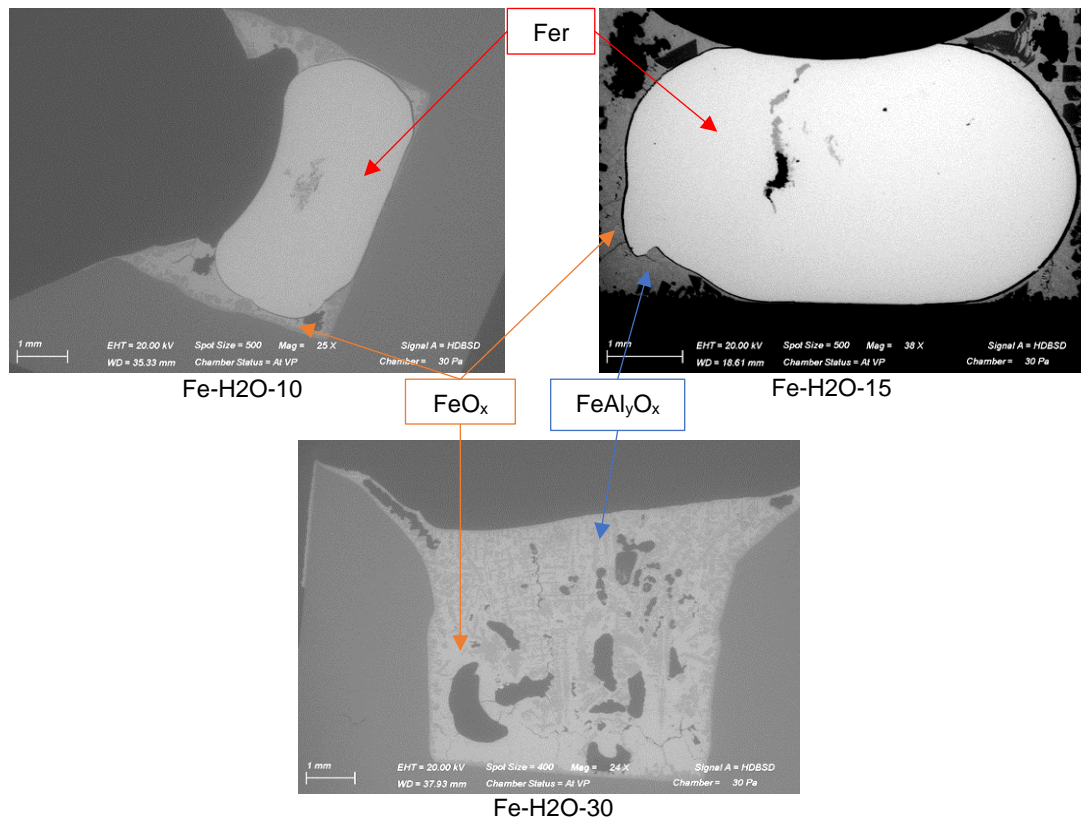


Figure III-20 : Micrographies en contraste chimie des essais Fe-H2O-10, Fe-H2O-15 et Fe-H2O-30.

Le tableau III-5 résume les caractéristiques élémentaires et spatiales des différents échantillons.



Essai	Nombre de phases élémentaires identifiées	Nature de la phase élémentaire	Composition de la phase	Localisation des phases élémentaires	Taille de la couche d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )
Fe-H2O-10	3	FeO <sub>x</sub>	34-50 %at. O 44-61 %at. Fe (trace Al : 4-6 %at.)	Surface de la partie métallique, sur les côtés et en partie basse de l'échantillon. Sous forme de globules dans la phase métallique (diamètre entre 1 et 2 $\mu\text{m}$ )	Entre 1,2 et 2,6 $\mu\text{m}$
		FeAl <sub>y</sub> O <sub>x</sub>	40-49 %at. O 19-24 %at. Fe 32-40 %at. Al	Surface, sur les côtés et en partie basse de l'échantillon sous forme de dendrites	
		Fe	100 %at. Fe	Centre de l'échantillon sous forme de <i>haricot</i>	
Fe-H2O-15	3	FeO <sub>x</sub>	37-40 %at. O 56-60 %at. Fe (trace Al : 4 %at.)	Surface de la phase métallique, sur les côtés et en partie basse de l'échantillon. Sous forme de globules dans le volume de la phase métallique (diamètre entre 1 et 2 $\mu\text{m}$ )	Entre 0,5 et 2,6 $\mu\text{m}$
		FeAl <sub>y</sub> O <sub>x</sub>		Côtés de l'échantillon et dans le fond de l'échantillon sous forme de dendrites. Dans une inclusion dans la phase métallique.	
		Fe	100 %at. Fe	Centre de l'échantillon sous forme de <i>haricot</i>	
Fe-H2O-30	2	FeO <sub>x</sub>	36 %at. O 59 %at. Fe (trace Al : 5 %at.)	Volume de l'échantillon	Sans objet
		FeAl <sub>y</sub> O <sub>x</sub>	41 %at. O 27 %at. Fe 32 %at. Al	Volume de l'échantillon sous forme de dendrites.	

Tableau III-5 : Caractéristiques élémentaires et spatiales des différents échantillons.

Les échantillons Fe-H2O-10 et Fe-H2O-15 sont composés de trois phases distinctes :

- une phase de fer,
- une phase d'oxyde de fer FeO<sub>x</sub>,
- une phase de Fe<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

Des globules de FeO<sub>x</sub> sont visibles dans le volume de la phase de fer des deux échantillons (Figure III-21). Comme dans le cas des échantillons Fe-O2-1, Fe-O2-10 et Fe-O2-15, la présence de globules dans la phase fer indique, qu'à haute température, une concentration massique d'oxygène comprise

entre 1800 et 2300 ppm est présente dans la phase de fer liquide. La quantité de fer présente dans les échantillons Fe-H2O-10 et Fe-H2O-15 est plus importante que dans les échantillons Fe-O2-10 et Fe-O2-15.

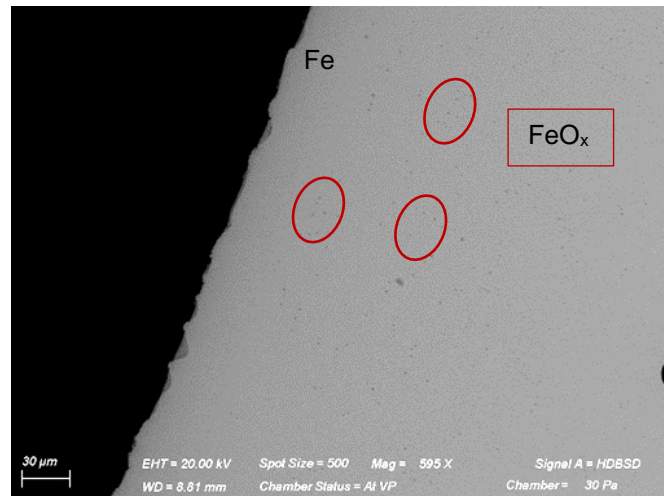


Figure III-21 : Globules de  $FeO_x$  dans le volume de la phase de fer dans l'échantillon Fe-H2O-10.

L'essai Fe-H2O-30, comme l'essai Fe-O2-30, est composé de deux phases : une phase de  $FeO_x$  et une phase de  $FeAl_yO_x$ . La quantité de  $FeAl_yO_x$  est moins importante, à temps d'interaction égal, dans l'échantillon oxydé sous vapeur d'eau, tendant à indiquer également que la réaction de formation du spinelle est plus lente sous vapeur d'eau que sous dioxygène. Ces éléments sont à présent discutés.

### III-4. Discussion

#### III-4.1. Impact de la nature de l'atmosphère oxydante

Afin de mieux appréhender l'impact de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation du fer liquide, une comparaison des taux d'oxydation dynamique déterminés dans chacun des cas est effectuée (Figure III-22).

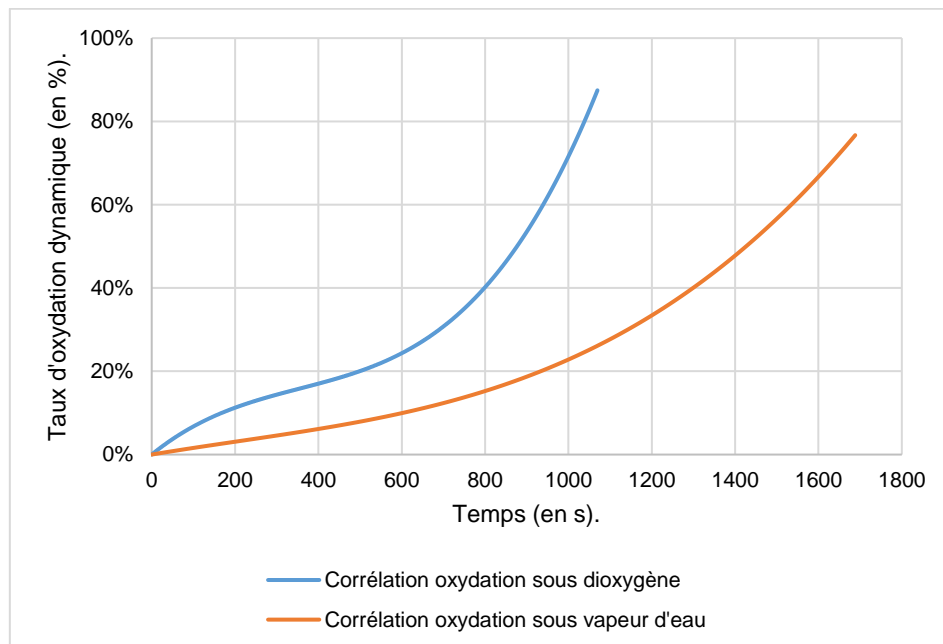


Figure III-22 : Corrélations du taux d'oxydation dynamique sous oxygène et sous vapeur d'eau.

Les cinétiques d'oxydation sous oxygène et vapeur d'eau présentent une allure similaire ce qui suggère que les principaux phénomènes d'oxydation sous dioxygène et sous vapeur d'eau sont identiques.

D'un point de vue cinétique, la vapeur d'eau semble ralentir l'oxydation du fer liquide. Cette hypothèse est confirmée par les analyses MEB-EDS (Figure III-23).

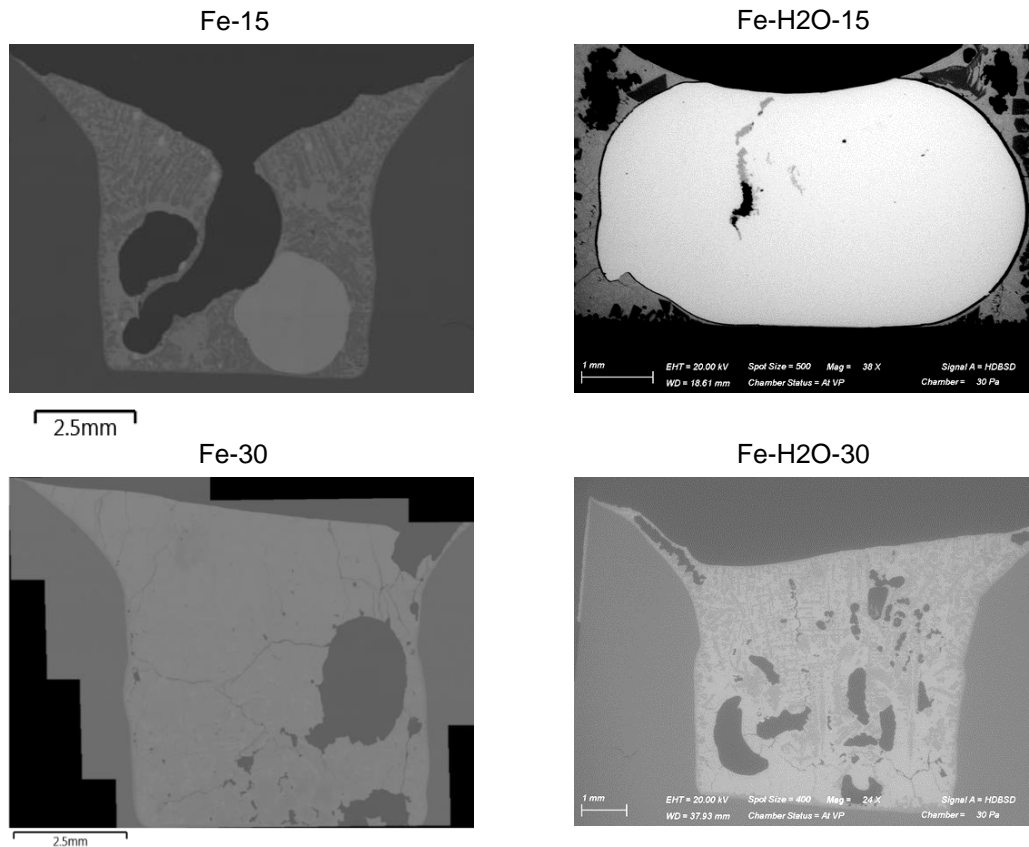


Figure III-23 : Comparaison entre les échantillons oxydés sous oxygène et sous vapeur d'eau.

Tous les paramètres étant égaux par ailleurs pour les essais à 15 minutes, la fraction de la phase métallique dans l'essai Fe-H2O-15 (taux d'oxydation : 19%) est en plus grande quantité que dans l'essai Fe-O2-15 (taux d'oxydation : 57%) ce qui confirme que l'échantillon sous vapeur d'eau s'oxyde plus lentement que sous oxygène. La proportion de la phase  $Fe_xAl_yO_z$  dans l'échantillon oxydé sous vapeur d'eau Fe-H2O-30 est plus faible que dans l'échantillon Fe-O2-30. Cela confirme également que la formation de la phase oxyde  $FeO_x$  est plus lente sous vapeur d'eau que sous oxygène ce qui impacte la formation de la phase  $Fe_xAl_yO_z$ .

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer la différence de cinétique d'oxydation sous oxygène ou sous vapeur d'eau :

- du dihydrogène est adsorbé ou absorbé sur la surface de l'échantillon de fer liquide ce qui peut influencer l'adsorption ou l'absorption de l'oxygène et par la suite l'oxydation du fer liquide,
- le dihydrogène se recombine avec l'oxygène présent en surface de l'échantillon pour former de la vapeur qui désorbe par la suite,
- la vapeur d'eau ou le dihydrogène modifie les conditions d'interface et notamment la tension de surface entre le fer liquide, ou l'oxyde de fer liquide  $FeO_x$ , et l'atmosphère gazeuse ce qui pourrait impacter l'oxydation de l'échantillon [84, 87],
- des régimes d'écoulement gazeux différents, et donc des nombres de Reynolds différents, proches de la surface de l'échantillon induit par le dégagement de dihydrogène provenant de la réaction d'oxydation et de la dissociation thermique de la vapeur d'eau ce qui impacte le transfert de masse de la vapeur d'eau de l'atmosphère gazeuse vers la surface de l'échantillon (nombre de Sherwood, Annexe 2).

À l'issue des essais VITOX et au regard des informations disponibles, il n'est pas possible de conclure sur le phénomène ou les phénomènes responsable(s) de la différence cinétique entre les essais sous dioxygène et vapeur d'eau. Des essais expérimentaux complémentaires sont à mener afin de mieux comprendre l'impact de la vapeur d'eau. Également, il serait intéressant de réaliser un travail de modélisation portant sur le transport de la vapeur d'eau dans la chambre haute température VITOX et sur le transfert de masse de la vapeur d'eau de l'atmosphère gazeuse vers la surface de l'échantillon.

Ce travail permettra de mettre en lumière les différences hydrodynamiques et de quantifier leurs impacts lors des essais d'oxydation sous dioxygène et sous vapeur d'eau.

### III-4.2. Comparaison avec l'oxydation du fer solide

Afin de mieux se rendre compte de la vitesse du phénomène d'oxydation à l'état liquide, une comparaison cinétique a été effectuée entre l'essai Fe-O2-20 et des données cinétiques tirées de l'article de Chen et al. [90] qui traite de l'oxydation du fer à l'état solide.

Les auteurs proposent une relation permettant de déterminer une valeur de constante de vitesse parabolique  $k_p$  entre 700 et 1250°C (Équation III-5). La constante de vitesse parabolique est  $g^2/cm^4/s$  car la cinétique d'oxydation a été déterminée par thermogravimétrie et la prise de masse est pondérée par la surface de l'échantillon.

$$k_p = 3,047 \times e^{\frac{-157539}{RT}} \quad \text{Équation III-5 [90]}$$

- $k_p$  : la constante de vitesse parabolique (en  $g^2/cm^4/s$ ),
- $R$  : la constante des gaz parfaits :  $R=8,31$  J/K/mol,
- $T$  : la température (en °K).

Il est possible de retracer la cinétique parabolique d'oxydation du fer solide (Équation III-6). Les données cinétiques à 1250°C ont été choisies car aucune autre étude ne s'intéresse à l'oxydation du fer solide à des températures supérieures 1250°C. La composition de l'atmosphère oxydante n'a pas été prise en compte dans ce travail de comparaison car l'étude de Jansson et al. [91] montre que la teneur en oxygène dans le gaz oxydant n'impacte pas significativement la cinétique d'oxydation du fer solide.

$$W^2 = k_p \cdot t \quad \text{Équation III-6}$$

- $W$  : la prise de masse par unité de surface ( $g/cm^2$ ),
- $k_p$  : la constante de vitesse parabolique ( $g^2/cm^4/s$ ),
- $t$  : le temps (s).

Pour les données provenant des essais VITOX, la masse déterminée à partir des données de l'oxymètre  $m(t)$  (chapitre 2 section II-6.2) a été utilisée et normalisée par la surface libre de l'échantillon liquide avant injection de gaz oxydant soit  $0,282$   $cm^2$ . Les deux courbes cinétiques déduites des essais VITOX et de l'article de Chen et al. [90] sont représentées sur la figure III-24.

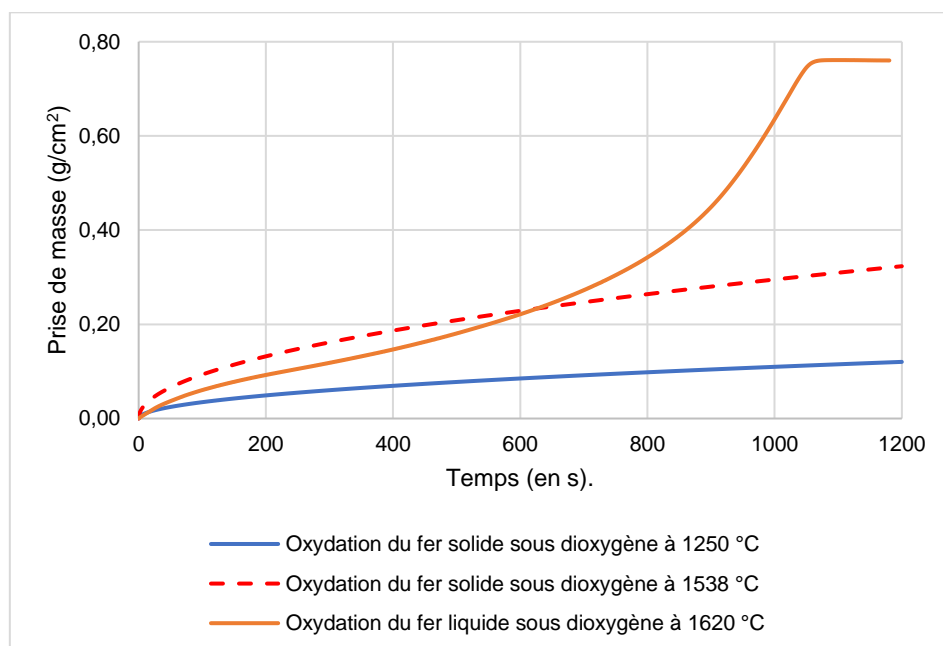


Figure III-24 : Comparaison de l'oxydation du fer à 1200 °C et 1620 °C sous oxygène.

La comparaison des courbes cinétiques montre deux différences majeures :

- les évolutions cinétiques à l'état solide et liquide présentent des profils radicalement différents,
- l'oxydation des échantillons à l'état liquide est plus rapide qu'à l'état solide.

L'étude cinétique montre que les mécanismes d'oxydation sont différents entre l'état solide et l'état liquide et que les échelles de temps sont différentes. Dans le cas de l'oxydation du fer solide, l'évolution parabolique indique que le mécanisme limitant est la diffusion des cations  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  ou des anions  $O^{2-}$  (chapitre 1 section I-3.1) ce qui ne semble pas être le cas lors de l'oxydation du fer liquide.

Cependant, la cinétique d'oxydation du fer solide est déterminée à 1250 °C et la cinétique d'oxydation du fer liquide a été déterminée à 1620 °C soit une différence de température conséquente de 370°C. Afin de mesurer l'impact de la température sur la cinétique d'oxydation, la relation de Chen et al. [90] a été extrapolée jusqu'à la température de fusion du fer soit 1538 °C (courbe rouge en pointillés sur la Figure III-24). Il est toutefois possible qu'à des températures supérieures à 1250 °C, la cinétique d'oxydation du fer solide dérive de la forme parabolique étant donné que la wüstite  $Fe_{1-x}O$  est à l'état liquide à 1370°C ce qui peut impacter la cinétique d'oxydation du fer. À ce titre, l'extrapolation cinétique proposée à 1538 °C est indicative et fictive.

La cinétique d'oxydation calculée à 1538 °C est plus élevée qu'à 1250°C et la prise de masse maximale est plus importante. La cinétique d'oxydation à l'état liquide est moins importante entre 0 et 600 secondes que la cinétique d'oxydation à 1538 °C et devient plus importante entre 600 et 1200 secondes. Le tableau III-6 compare les prises maximales ainsi que les taux d'oxydation des échantillons à l'état solide à 1250 et 1538 °C (prise de masse « fictive ») ainsi qu'à l'état liquide à 1620 °C.

	À l'état solide à 1250 °C	À l'état solide à 1538 °C	À l'état liquide à 1620 °C
Prise de masse maximale (g/cm <sup>2</sup> )	0,12	0,32	0,76
Taux d'oxydation (%)	13,8	36,8	87,5

Tableau III-6 : Prises de masses maximales et taux d'oxydation associés des échantillons à 1250, 1538 et 1620 °C.

La figure III-24 et tableau III-6 mettent en lumière la nécessité d'effectuer des études d'oxydation sur le fer liquide et de ne pas extrapoler les données déduites d'essai d'oxydation effectuées à l'état solide et à-minima de s'intéresser aux cinétiques d'oxydation à l'état solide juste sous le point de fusion du fer. Par ailleurs, comme vu au chapitre 1 section I-1.1.2.2 et I-1.1.2.3 l'oxydation des matériaux peut avoir un impact sur les propriétés thermo-physiques du corium. Une meilleure connaissance de la cinétique d'oxydation des différents matériaux à l'état liquide ainsi que des phases oxydes formées permettrait de mieux connaître les propriétés thermo-physiques du corium et mieux anticiper le déroulement de l'accident grave.

### III-5. Conclusion

Des essais d'oxydation sur le fer liquide ont pu être menés sous dioxygène et vapeur d'eau à l'aide du dispositif VITOX présenté au chapitre 2. La cinétique de l'oxydation du fer liquide sous dioxygène et sous vapeur d'eau est composée de trois régimes distincts :

- un premier régime lent,
- un deuxième régime rapide,
- un régime de stabilisation.

Des corrélations ont pu être proposées afin de décrire au mieux l'évolution du taux d'oxydation du fer liquide sous dioxygène et sous vapeur d'eau. Il a également été observé que la vapeur d'eau ralentit significativement la cinétique d'oxydation du fer liquide. Les essais d'oxydation sous vapeur d'eau ont également permis d'établir une loi pour la cinétique de production de dihydrogène.

Les analyses métallographiques par MEB-EDS montrent la formation d'une phase d'oxyde de fer liquide  $FeO_x$  sous la forme de couche dans les premiers instants de l'oxydation (Fe-O2-1 et Fe-O2-10) puis à terme dans tout le volume de l'échantillon (Fe-O2-15, Fe-O2-20 et Fe-O2-30). La phase d'oxyde de fer  $FeO_x$  est également présente sous forme de globules dans la phase de fer métallique résiduelle. La présence de globules  $FeO_x$  indique qu'une concentration massique d'oxygène comprise entre 1800 et 2300 ppm massique existe et est solubilisée uniformément dans tout le volume de la phase de fer métallique liquide à haute température. La répartition des fractions de fer métallique dans l'échantillon Fe-O2-15 montre que des mouvements des deux phases liquides sont probablement présents dans le volume de l'échantillon au cours de l'essai d'oxydation, ce qui est confirmé par la vidéo provenant du pyromètre vidéo K1. La présence d'une d'hercynite type  $Fe_xAl_yO_z$  a également été observée lors des analyses métallographiques dans tout le volume de l'échantillon. Cette phase provient de l'interaction entre l'oxyde de fer liquide  $FeO_x$  et du creuset en alumine utilisé.

Une comparaison entre la cinétique d'oxydation du fer liquide et la cinétique du fer solide a été effectuée. Cette comparaison montre que :

- la cinétique d'oxydation du fer liquide est plus rapide qu'à l'état solide,
- l'évolution de la cinétique d'oxydation du fer liquide est significativement différente de l'évolution de la cinétique d'oxydation du fer solide.

Cette comparaison indique également qu'il est nécessaire d'effectuer des essais d'oxydation sur le fer liquide et de ne pas extrapoler les données acquises à l'état solide vers l'état liquide.

Sur la base de l'étude cinétique et des observations métallographique MEB-EDS ainsi que des vidéos du pyromètre K1, une première phénoménologie de l'oxydation du fer liquide sous dioxygène à 1620°C a été proposée mais plusieurs points restent à clarifier.

Tout d'abord, la formation de  $Fe_xAl_yO_z$  peut impacter la cinétique d'oxydation du fer liquide. Il serait pertinent d'effectuer *a minima* des essais afin de sélectionner un matériau pour le creuset moins réactif vis-à-vis de l'oxyde de fer  $FeO_x$  liquide.

Les mouvements des liquides visibles sur les vidéos du pyromètre vidéo K1 peuvent jouer un rôle sur la cinétique d'oxydation du fer liquide sous dioxygène et vapeur d'eau. Pour évaluer leur impact, il serait intéressant de compléter l'instrumentation du montage VITOX afin d'étudier la répartition des phases liquides et leur évolution au cours de l'essai d'oxydation avec par exemple l'implantation d'un système de Rayons X. Toutefois, l'implantation d'un système de RX obligerait à revoir l'entièreté du dispositif VITOX car la présence du susceptible en tungstène et la de l'inducteur pourrait gêner la prise d'image. Il faudrait également se renseigner sur la résolution temporelle et spatiale de cette technique d'imagerie afin de pouvoir capter les mouvements rapides présents dans l'échantillon.

Des mesures de tension de surface fer liquide/vapeur d'eau, oxyde de fer liquide/vapeur d'eau, fer liquide/dihydrogène ou oxyde de fer liquide/dihydrogène pourraient permettre de qualifier l'importance de ces propriétés sur les mécanismes d'oxydation. Ce type d'essais pourrait être mené sur l'installation VITI avec le dispositif MBP (*Maximum Bubble Pressure*), qui permet de mesurer la tension de surface de matériaux à l'état liquide en contact avec différentes atmosphères gazeuses.

## **Chapitre IV- Résultats expérimentaux et interprétation : le zirconium à l'état liquide**

**Résumé** : Après la présentation du dispositif VITOX (chapitre 2) et les résultats obtenus sur le fer liquide sous dioxygène et sous vapeur d'eau (chapitre 3), ce chapitre présente les résultats des essais VITOX soumis au dioxygène et à la vapeur d'eau sur le zirconium liquide. Les cinétiques d'oxydation du zirconium sous dioxygène obtenues par l'approche statique puis dynamique sont présentées ainsi que les mécanismes et la phénoménologie de l'oxydation déduits des analyses post-mortem MEB-EDS. Les résultats cinétiques obtenus en statique et dynamique à partir des essais sous vapeur d'eau ainsi que les analyses post-mortem sont présentés. Une comparaison entre les essais sous dioxygène et sous vapeur d'eau est effectuée afin de mieux comprendre l'impact de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation du zirconium à l'état liquide. Pour clore ce chapitre, une comparaison entre la cinétique d'oxydation sous vapeur d'eau déterminée avec le dispositif VITOX et les cinétiques d'oxydation existantes sur le zircaloy 2 et 4 à 1850°C sous vapeur d'eau est effectuée.

## IV-1. Plan d'expériences

Comme il a été vu au chapitre 1 section I-1.3.3, l'oxydation du zirconium à l'état liquide reste relativement peu connue. Comme dans le cas du fer liquide, afin de décorrélérer les principaux mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation de phases liquides, il a été choisi de bâtir un plan d'expériences autour de deux familles de gaz oxydants : le dioxygène et la vapeur d'eau.

Une température comprise entre 1860 et 1880°C, soit une surchauffe de 5 à 25°C par rapport à la température de fusion du zirconium pur, a été visée lors des essais d'oxydation afin de garantir l'état liquide des échantillons. Également, une observation vidéo de la surface de l'échantillon avec le pyromètre K1 permet de garantir l'état liquide de l'échantillon.

Les tableaux IV-1 et IV-2 regroupent les paramètres propres aux essais d'oxydation sous dioxygène et sous vapeur d'eau et le tableau IV-3 les paramètres d'essais communs aux deux types d'essai.

Essai	Masse initiale de l'échantillon $m_i$ (g)	Temps d'interaction (s)	Composition du gaz oxydant (% mol.)
Zr-O2-1	0,877	60	5% O <sub>2</sub> - 95% Ar
Zr-O2-5	0,872	300	
Zr-O2-10	0,878	600	
Zr-O2-15	0,871	900	
Zr-O2-20	0,868	1200	

Tableau IV-1 : Paramètres d'essais propres aux essais d'oxydation sous oxygène.

Essai	Masse initiale de l'échantillon $m_i$ (g)	Temps d'interaction (s)	Composition du gaz oxydant (% mol.)
Zr-H2O-1	0,872	60	10% H <sub>2</sub> O - 90% Ar
Zr-H2O-5	0,874	300	
Zr-H2O-10	0,875	600	
Zr-H2O-20	0,877	1200	

Tableau IV-2 : Paramètres d'essais propres aux essais d'oxydation sous vapeur d'eau.

Paramètres d'essai communs	
Débit total du gaz oxydant	2,6 l/min
Température avant injection (en °C)	Entre 1860 et 1880 °C
Type de creuset	Zircone stabilisée avec 8% massique de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tableau IV-3 : Paramètres d'essais communs aux essais d'oxydation sous oxygène ou vapeur d'eau.

Pour limiter la variabilité de paramètres physiques en relation avec les mécanismes d'oxydation, il faut mentionner un dernier paramètre commun entre ces deux familles d'essais : la quantité atomique d'oxygène apportée sous forme O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O est la même.



## IV-2. Étude de l'oxydation du zirconium sous atmosphère de dioxygène

### IV-2.1. Étude et analyse de l'oxydation-Approche statique

Le taux d'oxydation statique  $\alpha_{\text{stat}}$  en fonction du temps (Figure IV-1) a été estimé en suivant la méthodologie expliquée et détaillée au chapitre 2 section II-6.1, à savoir la prise de masse observée après essais d'oxydation des échantillons.

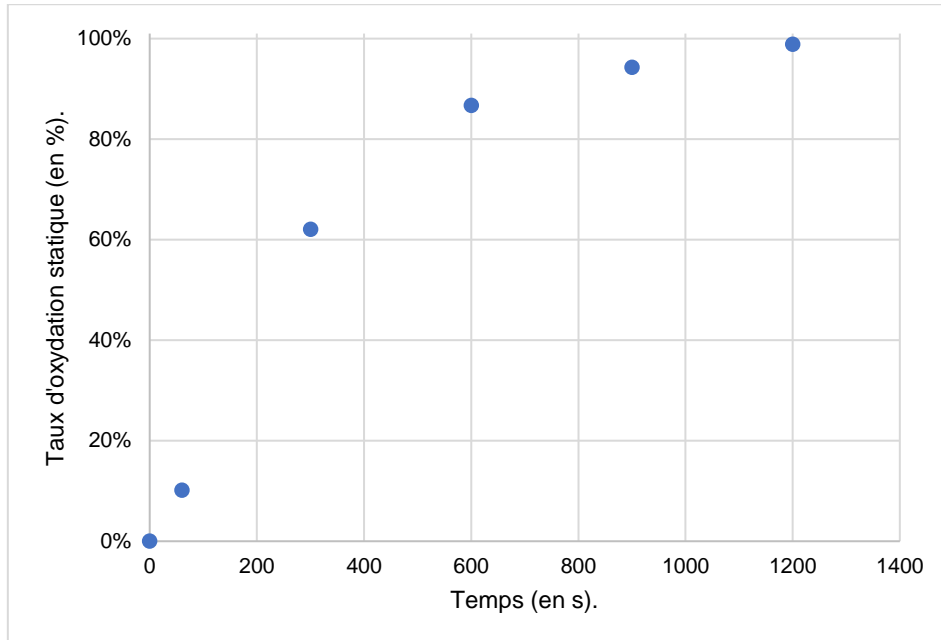


Figure IV-1 : Taux d'oxydation statique sous oxygène du zirconium liquide entre 1862 et 1882°C en fonction du temps.

Deux régimes sont identifiables pour le taux d'oxydation observé sur la figure IV-1 :

- un régime *rapide* entre 0 et 300 secondes,
- un régime *lent* à partir de 600 secondes.

Au bout de 1200 secondes, le taux d'oxydation statique atteint 98% ce qui indique que l'échantillon est quasiment totalement oxydé.

Afin de déterminer de manière précise si la cinétique d'oxydation est composée d'un ou plusieurs régimes d'oxydation et, auquel cas déterminer le changement de régime cinétique, une approche utilisant une transformée de type  $\log_{10}$ - $\log_{10}$  des données expérimentales a été choisie (chapitre 2 section II-6.4.1) [19].

Cette approche a permis de confirmer l'existence de deux régimes cinétiques : un régime linéaire puis un régime parabolique et un changement de régime  $t_{\text{ch}}$  estimé vers 373 secondes et  $\alpha_{\text{ch}}$  estimé à 79% (Figure IV-2).

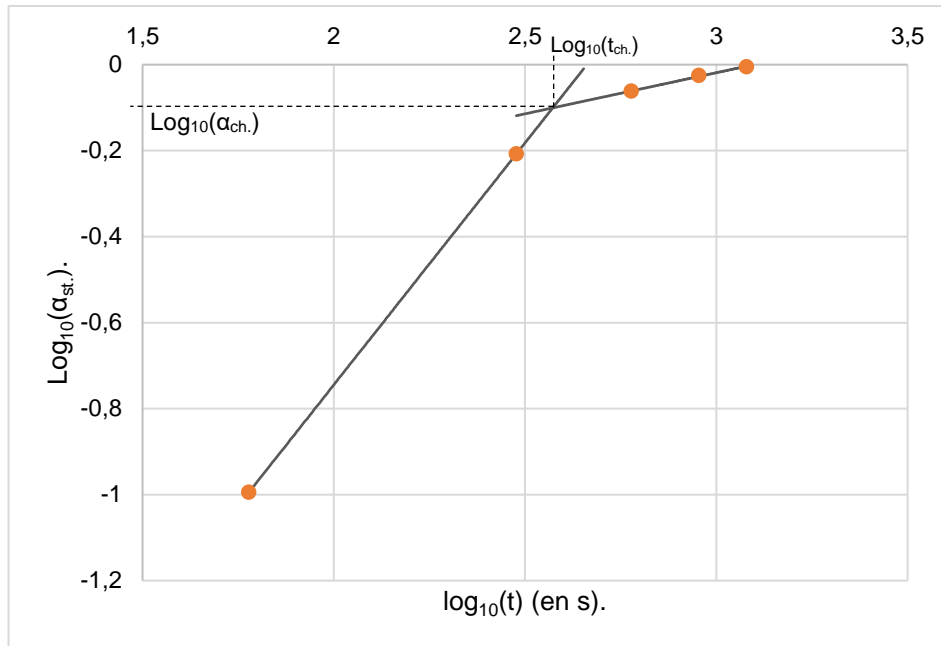


Figure IV-2 : Transformée  $\log_{10}\text{-}\log_{10}$  des données expérimentales et identification du temps de changement de régime  $t_p$ .

À partir de cette approche, il est possible de proposer des lois pour décrire le régime linéaire et le régime parabolique. Les lois paraboliques classiquement utilisées pour décrire l'oxydation d'un matériau ne tiennent généralement pas compte de la présence d'un premier régime d'oxydation transitoire (linéaire ou autre) dans les premiers instants et doivent vérifier la condition initiale  $\alpha_{\text{stat.}}=0$  quand  $t=0$  [28].

Il a donc été décidé d'utiliser *une loi parabolique modifiée* qui ne tient pas compte de la condition initiale  $\alpha_{\text{stat.}}=0$  à  $t=0$  (chapitre 2 section II-6.4.2) [28].

Dans le cas de l'oxydation du zirconium, un régime linéaire est observé dans les premiers instants et est décrit par l'équation IV-1. Le régime parabolique est décrit par l'équation IV-2.

$$\alpha_{\text{stat.l}}(t) = k_l t, [0\text{-}373 \text{ s}]$$

Équation IV-1

- $k_l$  : constante de vitesse d'oxydation linéaire (en  $\text{s}^{-1}$ ) :  $k_l = 2,18 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- $t$  : temps (en s).

$$\alpha_{\text{stat.p}}(t) = \sqrt{(t-t_i) \cdot k_p} + \alpha_i [373\text{-}1200 \text{ s}]$$

Équation IV-2

- $k_p$  : constante de vitesse parabolique (en  $\text{s}^{-1}$ ) :  $k_p = 8,96 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,
- $t_i$  : le temps de changement mathématique (en s) :  $t_i = 292 \text{ s}$ ,
- $\alpha_i$  : le taux d'oxydation mathématique :  $\alpha_i = 0,71$ .

La condition de raccordement entre la partie linéaire et parabolique de la corrélation proposée doit vérifier  $\alpha_{\text{stat.l}}(t_{\text{ch.}}) = \alpha_{\text{stat.p}}(t_{\text{ch.}}) = \alpha_{\text{ch.}}(t_{\text{ch.}}) = 0,79$  à  $t_{\text{ch.}} = 373$  secondes.

Les équations IV-1 et IV-2 proposées sont utilisées pour proposer une corrélation de bonne qualité ( $R^2 > 0,95$ ) des données expérimentales obtenues (Figure IV-3).

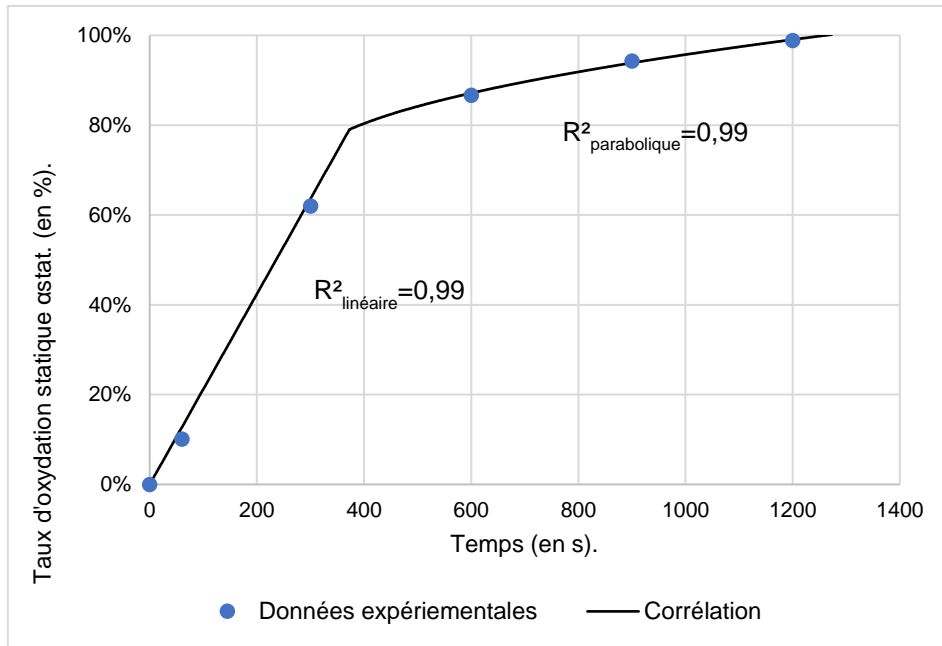


Figure IV-3 : Données expérimentales et corrélation associée.

Cependant, il faut noter que seuls 5 points expérimentaux ont servi pour décrire cette approche. C'est la raison pour laquelle, les données en dynamique acquises tout au long des essais d'oxydation par l'oxymètre ont été également exploitées. L'analyse de ces données a pour objectif de calculer le taux d'oxydation dynamique en fonction du temps pour confirmer l'approche en statique et évaluer la reproductibilité des essais.

## IV-2.2. Étude et analyse de l'oxydation-Approche dynamique

### IV-2.2.1. Analyse des données expérimentales d'oxydation

Les données provenant de l'oxymètre ont été post-traitées en appliquant la méthode décrite dans le chapitre 2 section II-6.2.

Un taux d'oxydation dynamique  $\alpha_{\text{dyn.}}(t)$  en fonction du temps est déterminé pour les différents essais (Figure IV-4).

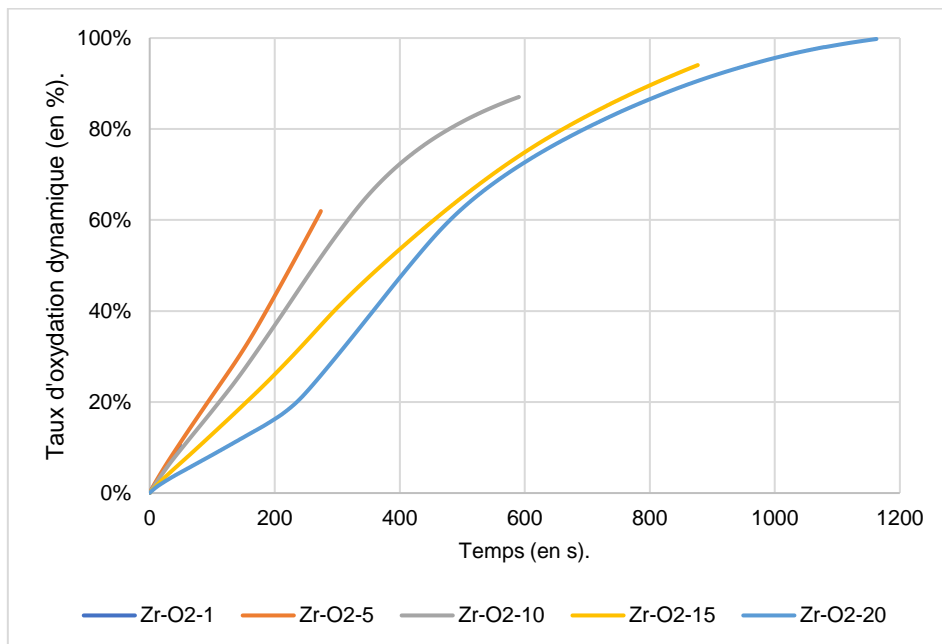


Figure IV-4 : Taux d'oxydation dynamique en fonction du temps des différents essais sur le zirconium liquide.

Au regard de la figure IV-4, les courbes présentent la même évolution générale à savoir d'abord un régime linéaire dans un premier temps, puis parabolique dans un second temps. Cependant il faut noter que les courbes ne sont pas strictement identiques d'un essai à l'autre. Il est possible de répartir les courbes cinétiques en deux groupes. Le premier regroupe les courbes représentatives d'une oxydation *rapide* du zirconium liquide (Zr-O2-1, Zr-O2-5 et Zr-O2-10). Le deuxième groupe de courbes (oxydation du zirconium durant 15 et 20 minutes) présente une évolution plus *lente*. De possibles effets systèmes peuvent expliquer cette dispersion comme exploré à présent.

- *Rôle de la température*

La température de fusion avant injection de dioxygène peut avoir un impact sur la cinétique d'oxydation du zirconium. En effet, l'oxydation d'un matériau étant un phénomène activé par la température [19, 26], une température plus élevée accélère la cinétique d'oxydation. Le tableau IV-4 résume les températures avant injection de dioxygène des différents essais d'oxydation.

Essai	Température avant injection de l'oxygène (en °C).
Zr-O2-1	1863
Zr-O2-5	1858
Zr-O2-10	1875
Zr-O2-15	1862
Zr-O2-20	1882

Tableau IV-4 : Température des échantillons avant injection d'oxygène.

Les températures mesurées avant injection de dioxygène ne sont pas à l'origine de la dispersion des courbes d'oxydation (Figure IV-4). À titre d'exemple, la température avant injection de l'essai Zr-O2-20 est légèrement plus élevée que la température d'injection de l'essai Zr-O2-1 alors que la cinétique d'oxydation de l'essai Zr-O2-1 est plus rapide que la cinétique d'oxydation de l'essai Zr-O2-20 (Figure IV-4) alors que c'est l'effet inverse qui est attendu. Ce même constat peut être appliqué aux essais Zr-O2-5 et Zr-O2-15.

Par ailleurs, une augmentation de la température promeut également des échanges chimiques entre le creuset et la charge en zirconium liquide. Pour rappel, afin d'éviter le problème de pollution constaté lors des essais d'oxydation du fer liquide, il a été décidé d'utiliser un creuset en zircone stabilisée ce qui a pour avantage d'éviter une pollution de la charge par un élément chimique extérieur au système étudié. Cependant, l'inconvénient majeur associé à l'utilisation d'un creuset en zircone stabilisée est la réaction qui peut se produire à l'interface creuset/zirconium liquide.

Il en résulte une dissolution partielle du creuset en zircone accompagnée d'un enrichissement en oxygène de l'échantillon et de la formation d'une solution solide de zirconium et d'oxygène ainsi que de zircone. La vitesse de réaction d'oxydo-réduction entre le creuset et le zirconium liquide est également augmentée par une élévation de la température. Il est alors possible que la cinétique d'oxydation par l'atmosphère oxydante soit diminuée au fur et à mesure que l'échantillon est enrichi par l'oxygène provenant du creuset. Cependant, cette hypothèse n'est pas vérifiée dans le cas des essais d'oxydation sur le zirconium liquide. Comme observé sur la figure IV-4, la courbe cinétique de l'échantillon Zr-O2-10 est supérieure à la courbe cinétique de l'échantillon Zr-O2-15 alors que la température avant injection de l'échantillon Zr-O2-10 est plus élevée que celle de l'échantillon Zr-O2-15.

- *Rôle du temps de palier de fusion*

Sur la base des données acquises durant les essais d'oxydation ainsi que les vidéos des différents essais provenant du pyromètre vidéo 1, la durée exacte du temps de palier de fusion -c'est-à-dire la durée entre le début de la fusion de l'échantillon et l'injection de l'oxygène- a été déterminée. Plus le palier de fusion est important, plus l'échantillon de zirconium liquide est enrichi en oxygène provenant du creuset. Comme évoqué précédemment, cet enrichissement en oxygène pourrait avoir un impact significatif sur la cinétique d'oxydation du zirconium et expliquer la dispersion des courbes cinétiques (Tableau IV-5).

Essai	Durée du palier de fusion
Zr-O2-1	2 min 46 s
Zr-O2-5	2 min 32 s
Zr-O2-10	2 min 31 s
Zr-O2-15	3 min 05 s
Zr-O2-20	2 min 35 s

Tableau IV-5 : Durée des paliers de fusion des différents essais d'oxydation.

Cependant, au regard du tableau IV-5 et des taux d'oxydation dynamiques présentés sur la figure IV-4, l'influence de la durée du palier de fusion sur la cinétique d'oxydation n'est pas concluante. En effet, il n'y a pas de corrélation entre la durée de palier de fusion et la cinétique d'oxydation du zirconium liquide.

- *Injection de gaz oxydant*

Une dernière piste à explorer concerne les conditions d'injection du gaz oxydant. Pour rappel, le gaz oxydant est généré par deux régulateurs de débit massique reliés respectivement à une bouteille de dioxygène pur équipée d'un détendeur et au réseau de distribution d'argon gazeux de la plateforme PLINIUS. Entre deux essais d'oxydation, un volume mort de dioxygène est piégé entre l'entrée du régulateur de débit massique pour le dioxygène et la sortie du détendeur et également dans la deuxième partie du détendeur.

Lors de l'ouverture de la bouteille de dioxygène au moment de l'injection dans la section d'essai, ce volume mort est évacué vers un échappement dédié. Cela induit une augmentation du débit de dioxygène pouvant être 8 fois supérieur au débit de dioxygène nominal dans les premiers instants de l'essai d'oxydation. Pour rappel, le débit nominal de dioxygène durant les essais d'oxydation est de 0,13 l/min. L'évacuation du volume mort de dioxygène en début d'essai va donc augmenter d'une part le débit total de gaz injecté et, d'autre part, modifier la pression partielle de dioxygène dans le gaz oxydant. Ce problème d'injection de dioxygène est survenu lors des essais Zr-O2-5, Zr-O2-10 et Zr-O2-20. Une solution de purge des circuits gaz a pu être mise en place ultérieurement lors de l'essai Zr-O2-15.

Il est difficile de quantifier l'impact du problème d'injection de dioxygène durant un essai d'oxydation mais il est probable que ce dernier soit responsable de la dispersion des courbes d'oxydation.

#### IV-2.2.2. Établissement des lois cinétiques en dynamique

Afin d'exploiter au mieux les informations en dynamique et de mener la discussion scientifique, il a été décidé de sélectionner une seule des courbes d'oxydation représentées sur la figure IV-4 sur différents critères.

La courbe d'oxydation du zirconium pendant 1 minute est écartée car celle-ci est uniquement représentative du régime linéaire qui survient dans les premiers instants. Les courbes représentatives des essais Zr-O2-5 et Zr-O2-10 sont également exclues à cause du problème d'injection d'oxygène dans les premiers instants de l'oxydation.

La courbe d'oxydation du zirconium pendant 20 minutes a été éliminée car cette dernière présente un artefact durant les premiers instants qui n'est pas visible sur les autres courbes.

Au regard de ces différents éléments, il a été décidé de prendre comme référence la courbe d'oxydation représentative de l'essai d'oxydation du zirconium pendant 15 minutes.

Les régimes linéaires et paraboliques peuvent être respectivement décrits par les équations IV-3 et IV-4. Le changement de régime se produit aux alentours de 450 secondes. L'établissement du temps de changement de régime d'oxydation a également utilisé une approche  $\log_{10}$ - $\log_{10}$  [19].

$$\alpha_{\text{dyn.}}(t) = k_l t \quad [0-450 \text{ s}] \quad \text{Équation IV-3}$$

- $k_l$  : constante de vitesse d'oxydation linéaire (en  $\text{s}^{-1}$ ) :  $k_l = 1,31 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

$$\alpha_{\text{dyn.p.}}(t) = \sqrt{(t-t_i) \cdot k_p} + \alpha_i \quad [450-876,6 \text{ s}] \quad \text{Équation IV-4}$$

- $k_p$  : constante de vitesse parabolique (en  $\text{s}^{-1}$ ) :  $k_p = 7,71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

- $t_i$  : le temps mathématique (en s) :  $t_i = 343$  s.
- $\alpha_i$  : le taux d'oxydation mathématique :  $\alpha_i = 0,30$ .

Les équations IV-3 et IV-4 permettent de proposer une corrélation fine ( $R^2 > 0,95$ ) du taux d'oxydation dynamique déterminée de manière expérimentale. Le taux d'oxydation dynamique ainsi que les corrélations associées sont représentés figure IV-5.

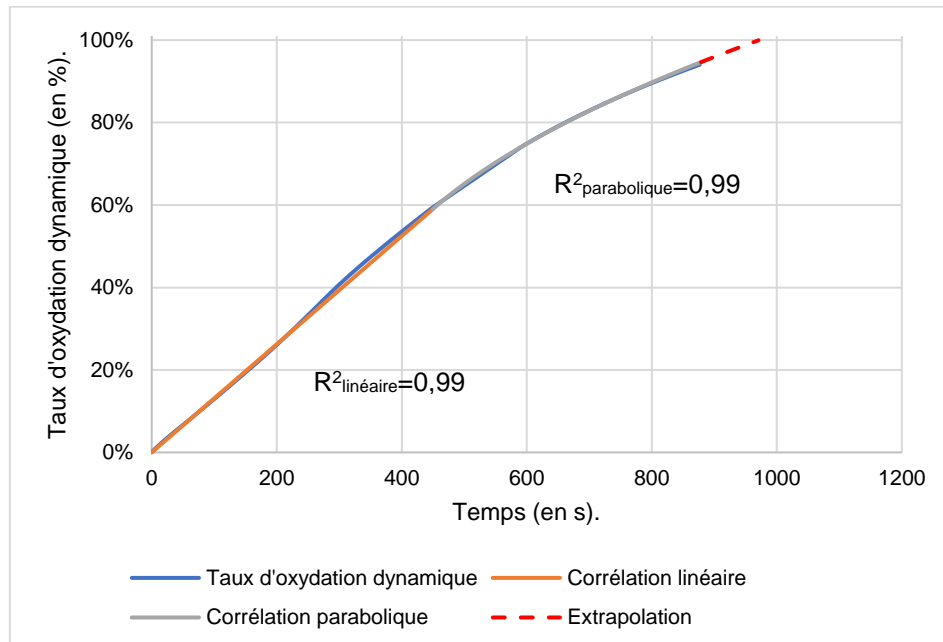


Figure IV-5 : Taux d'oxydation dynamique en fonction du temps et corrélations associées.

Par ailleurs, il a également été possible d'extrapoler la corrélation parabolique jusqu'à atteindre 100% d'oxydation. En effet, le dépouillement de l'essai d'oxydation du zirconium pendant 20 minutes indique d'une part que l'échantillon est quasiment totalement oxydé c'est-à-dire que le taux d'oxydation dynamique est de 98%. D'autre part, l'essai Zr-O2-20 n'indique pas de changement de régime cinétique pour des durées supérieures à 900 secondes et le régime cinétique peut être également décrit par une cinétique parabolique. Selon la figure IV-5 et, dans le cas de l'oxydation du zirconium liquide avec dioxygène, l'échantillon serait totalement oxydé au bout d'une durée d'environ 1000 secondes.

Il est à noter que les équations de cinétique d'oxydation déterminées avec l'approche dynamique sont sensiblement différentes de celles déterminées par l'approche statique. Ce constat peut s'expliquer par le fait que les taux d'oxydation dynamiques des différents essais ne sont pas strictement similaires. Ce phénomène va avoir un impact sur la prise de masse finale de l'échantillon qui permet de calculer le taux d'oxydation statique. Il serait alors plus juste de considérer la cinétique d'oxydation obtenue par l'approche statique comme étant une représentation cinétique moyennant les effets de dispersion obtenus par l'approche dynamique. Il est alors plus pertinent d'utiliser les cinétiques d'oxydation définies avec le taux d'oxydation dynamique c'est-à-dire avec les données provenant de l'oxymètre.

## IV-2.3. Analyses post-mortem

### IV-2.3.1. Analyses métallographiques par MEB-EDS

Dans un premier temps, les coupes des différents échantillons ont été observées avec une loupe binoculaire. Les photos macroscopiques des échantillons sont représentées sur la figure IV-6.

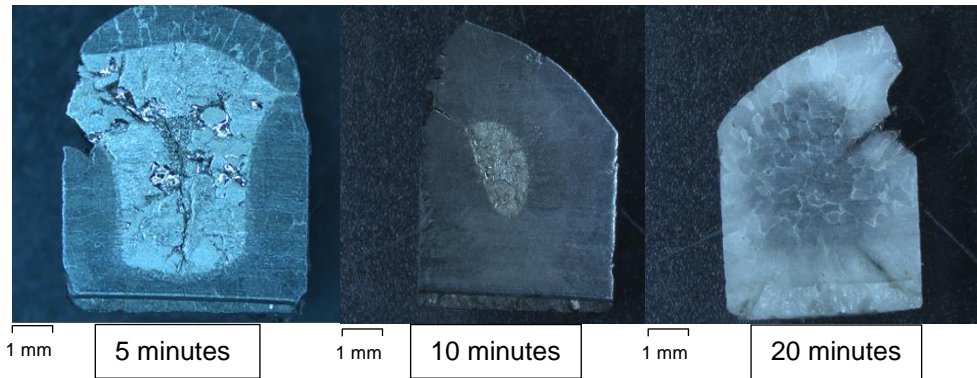


Figure IV-6 : Photographies à la loupe binoculaire des échantillons de zirconium oxydés durant 5, 10 et 20 minutes.

Une phase de couleur noire est détectée en surface, sur les parties latérales et sur la partie basse de l'échantillon Zr-O2-5. Dans le volume de l'échantillon, il y a la présence d'une phase grise, d'aspect métallique. Cette phase grise métallique est également visible sous forme de filaments au travers de la phase noire en surface, sur les parties latérales et en partie basse de l'échantillon. Cette phase noire est également visible dans la majorité du volume de l'échantillon Zr-O2-10. Une phase grise métallique est également visible sous forme d'un noyau dans le volume de l'échantillon. L'échantillon de zirconium oxydé pendant 20 minutes présente un gradient de couleur entre la surface et le volume de l'échantillon. La surface de l'échantillon est de couleur blanche et cette couleur tend vers le gris à mesure que la distance à l'interface libre augmente.

Les phases détectées optiquement ont ensuite été caractérisées par des analyses métallographiques en contraste chimique à l'aide d'un MEB-EDS en respectant la méthode décrite dans le chapitre 2 section II-3.6.1. Les principales micrographies en coupe des échantillons oxydés sont représentées figure IV-7.

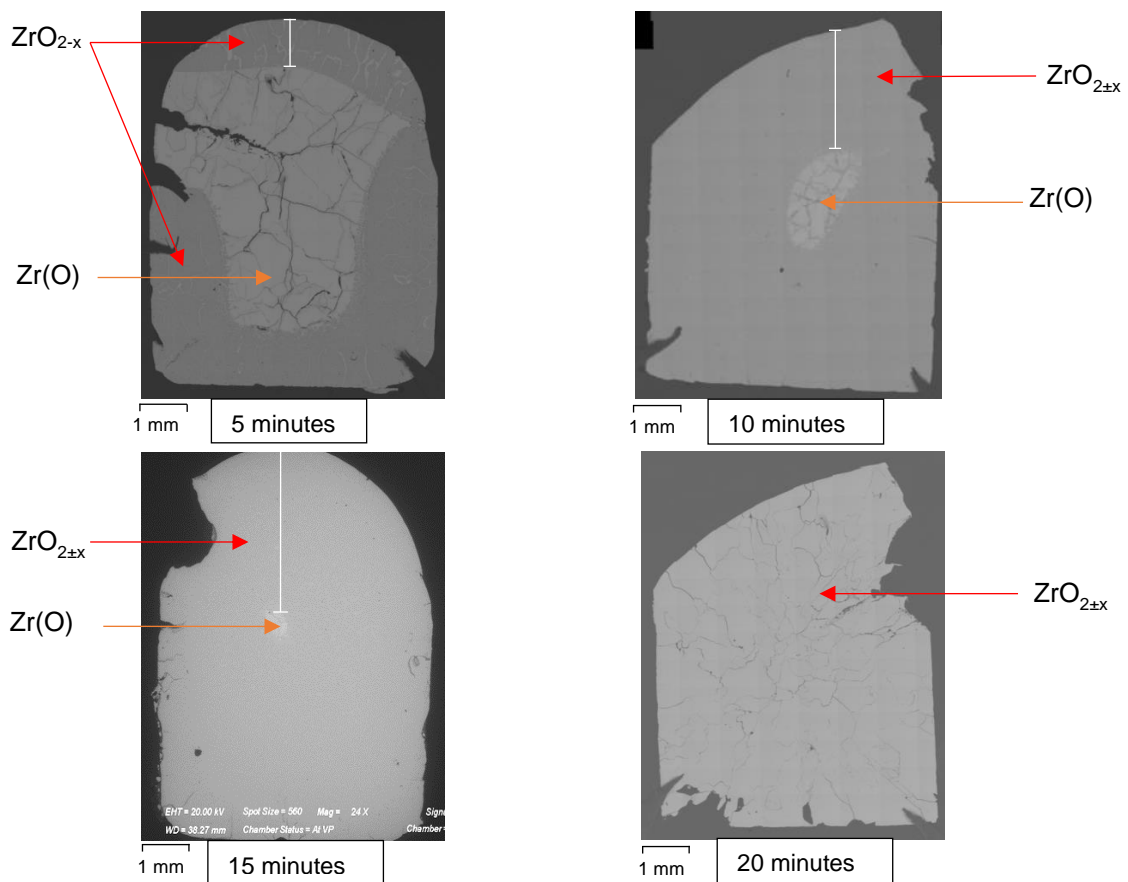


Figure IV-7 : Profils, en contraste chimique, des échantillons de zirconium oxydés sous oxygène pendant 5, 10, 15 et 20 minutes, le segment blanc indique l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Le tableau IV-6 regroupe l'ensemble des caractéristiques élémentaires et spatiales des différents échantillons identifiés grâce aux analyses métallographiques MEB-EDS. L'ensemble des tableaux d'analyses ainsi que les zones d'analyse sont donnés annexes 11 à 14.

Essai	Nombre de phases élémentaires	Identification de la phase élémentaire	Composition de la phase (%at.)	Localisation des phases	Taille de la couche d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )
Zr-O2-1	1	Zr(O)	16-25 %at. O 75-84 %at. Zr	Ensemble de l'échantillon	Sans objet
Zr-O2-5	2	ZrO <sub>2±x</sub>	64-68 %at. O 32-36%at Zr	En surface, sur les côtés et en partie basse de l'échantillon	907
		Zr(O)	30-36 %at. O 64-70 %at. Zr	Dans le volume de l'échantillon	
Zr-O2-10	2	ZrO <sub>2±x</sub>	62-69 %at. O 31-38%at. Zr	Ensemble de l'échantillon excepté une zone au milieu du volume de l'échantillon	2850 (segment blanc)
		Zr(O)	29-36 %at. O 64-71 %at. Zr	Dans une zone au cœur de l'échantillon	
Zr-O2-15	2	ZrO <sub>2±x</sub>	66 %at. O 33%at. Zr	Ensemble de l'échantillon excepté une zone au milieu du volume de l'échantillon	3440 (segment blanc)
		Zr(O)	28 %at. O 72 %at. Zr	Dans une zone au cœur de l'échantillon	
Zr-O2-20	1	ZrO <sub>2±x</sub>	64-69 %at. O 31-36%at Zr	Ensemble de l'échantillon	Sans objet

Tableau IV-6 : Caractéristiques élémentaires et spatiales des échantillons de zirconium oxydés déterminées par MEB-EDS.

Au regard de l'analyse de ces données, une couche de Zr(O) apparaît en premier lieu à la surface, sur les côtés ainsi que dans la partie inférieure de l'échantillon. Lorsque le temps d'oxydation atteint 5 minutes, une couche de ZrO<sub>2±x</sub> se forme à la surface, sur les côtés et en fond d'échantillon. La durée d'oxydation augmentant, la phase Zr(O) forme un noyau dans le volume de l'échantillon dont la taille va également se réduire au cours du temps jusqu'à disparaître. La phase de ZrO<sub>2±x</sub> quant à elle, va croître. Au bout de 20 minutes d'oxydation, l'échantillon est entièrement composé de zircone ZrO<sub>2±x</sub>.

Les analyses MEB-EDS couplées aux observations à la loupe binoculaire permettent d'identifier plus précisément la phase élémentaire ZrO<sub>2±x</sub> présente en surface. En effet, cette phase élémentaire est de couleur noire ce qui est caractéristique d'une phase de zircone sous-stœchiométrique en oxygène. Plusieurs auteurs ont établi un lien direct entre la couleur de la zircone et son écart à la stœchiométrie en oxygène [92, 93, 94, 95]. Dans le cas de l'échantillon Zr-O2-20, le gradient de couleur entre la surface et le volume de l'échantillon traduit alors une différence de stœchiométrie en oxygène entre la surface et le volume.



### IV-2.3.2. Diffraction des Rayons X

L'analyse par Diffraction des Rayons X respectant la méthodologie décrite dans le chapitre 2 section II-3.6.1 de l'échantillon de zirconium oxydé pendant 20 minutes montre la formation d'une seule phase : la zirconite monoclinique (groupe d'espace P 1 21/c1 et paramètres de maille :  $a=5,146 \text{ \AA}$   $b=5,205 \text{ \AA}$  et  $c=5,313 \text{ \AA}$  et  $\beta=99,100^\circ$  [96]) (Figure IV-8). Aucune autre phase cristalline n'a été détectée.

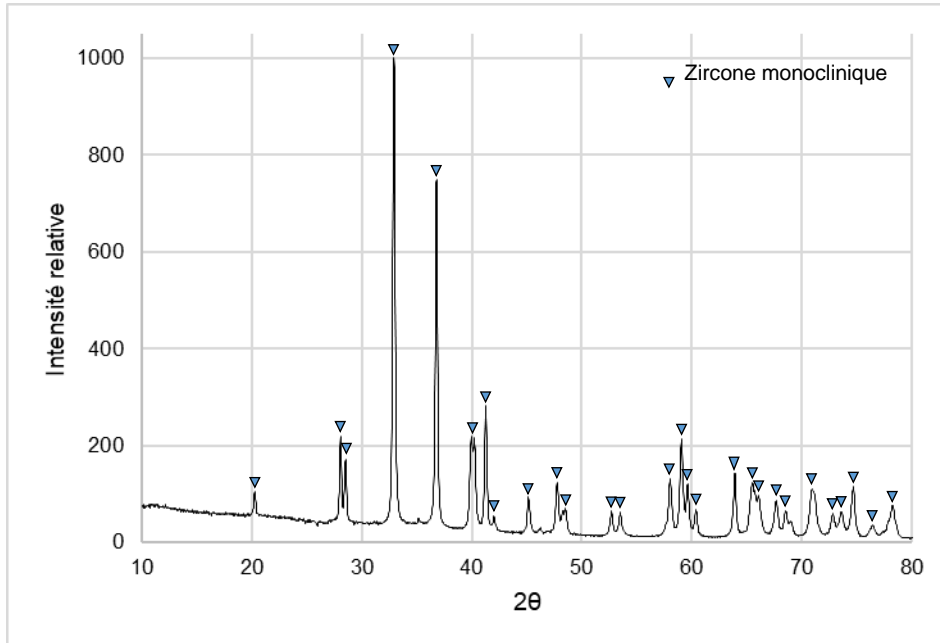


Figure IV-8 : Spectre DRX et identification des pics de l'échantillon de zirconium oxydé pendant 20 minutes.

Cette phase allotropique de la zirconite est stable à basse température c'est-à-dire inférieure à  $1205^\circ\text{C}$  [97]. Cependant, cette phase monoclinique de la zirconite n'est pas représentative de la phase formée à la température de l'essai d'oxydation. En effet, entre  $1205$  et  $2377^\circ\text{C}$  [98], c'est la phase quadratique (ou tétragonale) qui est stable. C'est donc probablement cette phase cristallographique qui se forme aux températures des essais d'oxydation sur le zirconium liquide, la transformation tétragonale – monoclinique s'effectuant lors de la descente en température ( $1205^\circ\text{C}$ ). Toutefois, il faut noter un léger décalage des pics de diffraction aux grands angles c'est-à-dire à des valeurs supérieures à  $50^\circ$ . Au regard des analyses MEB-EDS et des observations à la loupe binoculaire, il est possible que le décalage des pics soit dû à la différence de stœchiométrie en oxygène entre le volume et la surface des échantillons. Toutefois, l'analyse du diffractogramme ne permet pas de détecter ou de quantifier le possible écart à la stœchiométrie en oxygène de la zirconite. Des analyses par diffraction de neutrons sont plus appropriées pour accéder à ces informations. Le décalage constaté lors des analyses par diffraction des rayons X de l'échantillon Zr-O2-20 peut être attribué à l'ensemble de la chaîne d'instrumentation.

L'analyse par DRX confirme donc que l'échantillon de zirconium est totalement oxydé au bout de 20 minutes d'interaction avec un mélange composé de 5% de dioxygène et de 95% d'argon.

Il faut noter que même si les observations métallographiques (MEB-EDS, loupe binoculaire et DRX) effectuées fournissent des informations importantes (phases formées, localisation spatiale et composition), elles ne sont pas strictement représentatives de l'état à haute température des échantillons. Cependant, une analyse fine des microstructures formées après refroidissement apporte des informations importantes quant à la distribution spatiale des phases à haute température.

### IV-2.3.3. Analyse microstructurale de l'essai Zr-O2-5

L'observation de la couche d'oxyde présente en surface de l'échantillon Zr-O2-5 révèle la présence de deux types de microstructures distinctes. Dans la zone ① de la figure IV-9, il est possible d'observer des stries de  $\alpha\text{-Zr(O)}$  dans une matrice de  $\text{ZrO}_2$ . Les stries de  $\alpha\text{-Zr(O)}$  sont orientées dans différentes directions. De plus, il existe des filaments de  $\alpha\text{-Zr(O)}$  qui traversent la couche d'oxyde. De manière qualitative, il semble qu'il y ait une proportion plus importante de  $\text{ZrO}_2$  que de  $\alpha\text{-Zr(O)}$  dans cette zone de la couche d'oxyde.

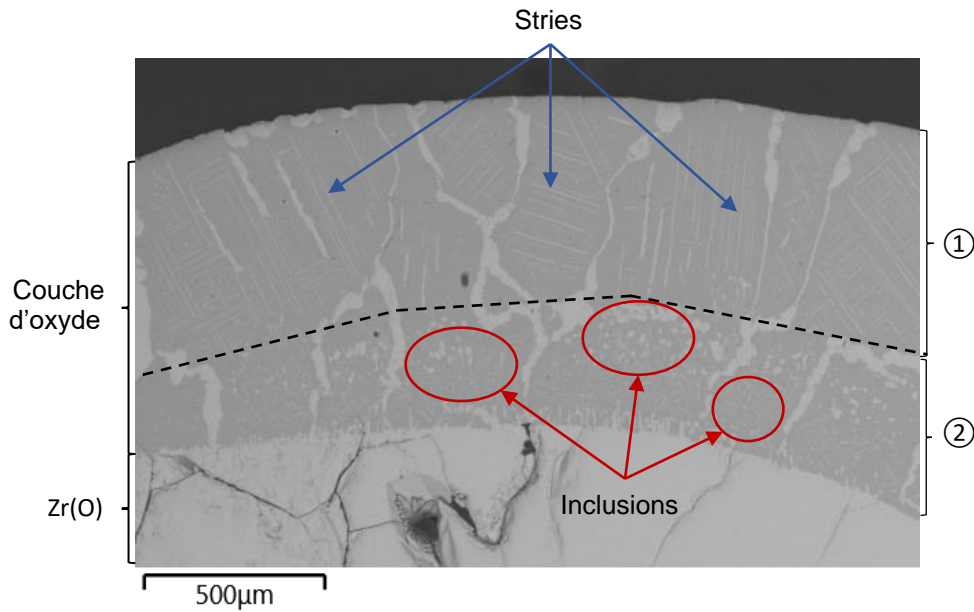


Figure IV-9 : Couche d'oxyde en surface de l'échantillon oxydé pendant 5 minutes en contraste chimique.

Le même type de microstructure a pu être observé lors d'une étude menée par Prater et al. [99] sur un échantillon de zircaloy oxydé à 1595°C en vapeur d'eau (Figure IV-10 b)). Les auteurs attribuent la formation de cette microstructure à la transformation eutectoïde de la phase de zirconium cubique sous-stœchiométrique en oxygène  $ZrO_{2-x}$  lors du refroidissement de l'échantillon (Réaction IV-1 et Figure IV-11).

Cette hypothèse peut être appuyée par l'observation métallographique de l'échantillon oxydé à 1400°C qui ne présente pas ce type de microstructure dans la couche d'oxyde contrairement à l'échantillon oxydé à 1595°C. En effet, la phase  $ZrO_{2-x}$  cubique se forme à partir de 1545°C (Figure IV-11) ce qui expliquerait pourquoi l'échantillon oxydé à 1400°C (Figure IV-10 a)) ne présente pas le même type de microstructure que l'échantillon oxydé à 1595°C.

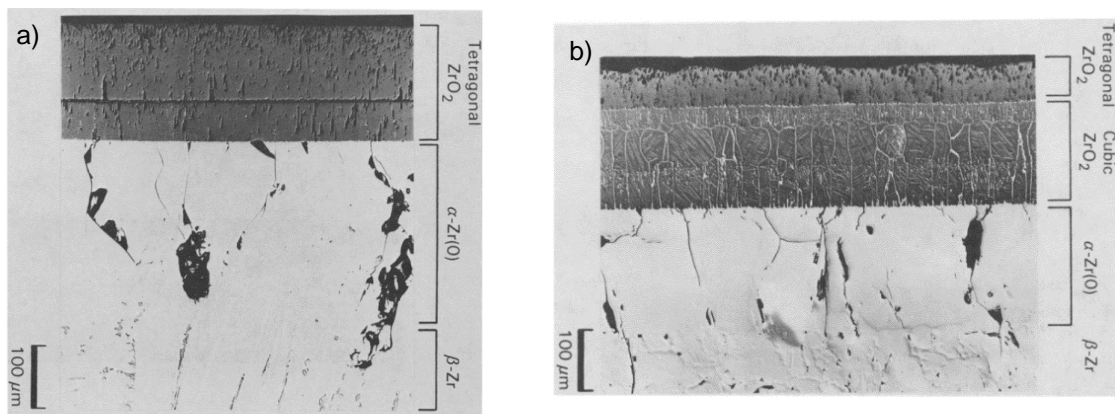
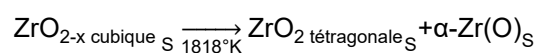


Figure IV-10 : Surface d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé avec de la vapeur d'eau à a) 1400°C et b) à 1595°C [99].

Transformation  
eutectoïde de  $ZrO_{2-x}$   
cubique



Réaction IV-1  
[98]

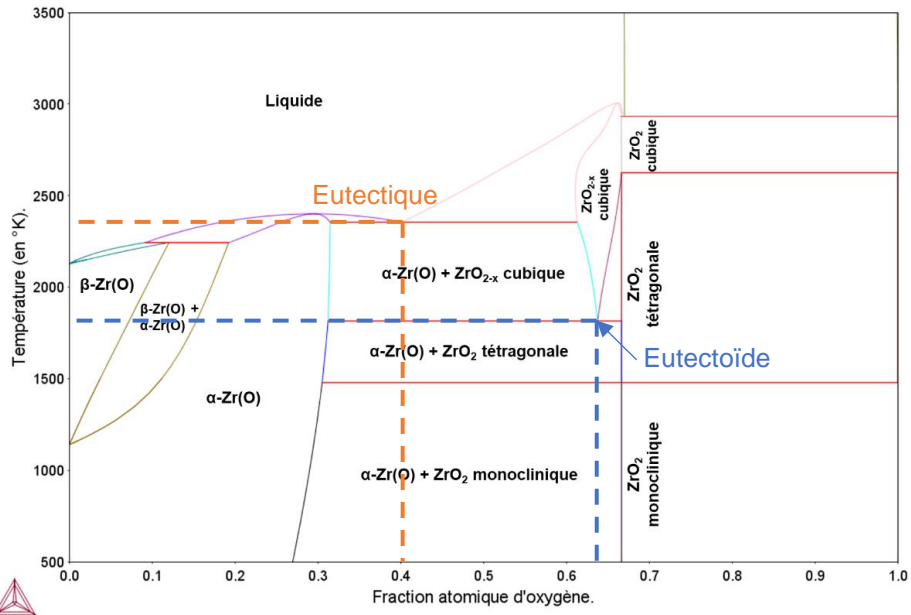


Figure IV-11 : Diagramme de phase Zr-O (calculé à l'aide du logiciel Thermo-Calc 2019a [12] et de la base de données TAD-ID version 10 [13]).

La température des essais VITOX (1860-1880°C) étant plus élevée que la température eutectoïde (1545°C), il est probable que la microstructure observée dans la zone ① de la couche d'oxyde de l'échantillon soit induite par la transformation eutectique de la zirconite cubique sous stœchiométrique  $ZrO_{2-x}$  lors de la descente en température. De plus, cela indique qu'un gradient d'oxygène peut exister entre la surface et le volume de la couche d'oxyde, la sous stœchiométrie en oxygène de la zirconite cubique  $ZrO_{2-x}$  pouvant atteindre  $x = 0,12$ .

Dans la zone ② de la couche d'oxyde présente à la surface de l'échantillon oxydé pendant 5 minutes, des inclusions sphériques ainsi que des stries de  $\alpha$ -Zr(O) sont visibles dans une matrice de  $ZrO_{2-x}$  (Figure IV-12) (Annexe 12).

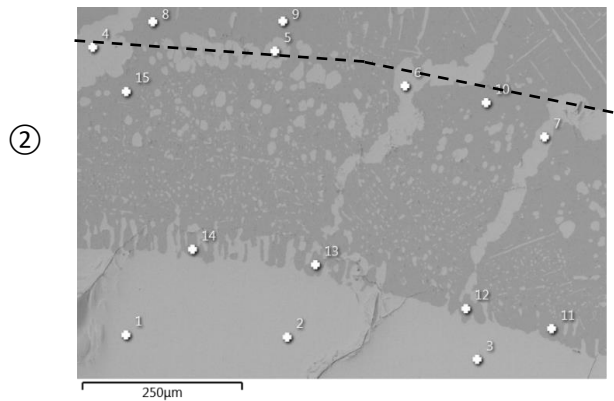
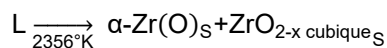


Figure IV-12 : Zone ② de la couche d'oxyde en surface de l'échantillon de zirconium oxydé pendant 5 minutes sous oxygène en contraste chimique.

Les inclusions de  $\alpha$ -Zr(O) s'apparentent à une transformation eutectique avec formation de fibres lors de la descente en température (Réaction IV-2 et Figure IV-13). La phase de  $ZrO_{2-x}$  cubique formée lors de cette transformation eutectique (Réaction IV-2) subirait par la suite une transformation eutectoïde (Réaction IV-1) ce qui pourrait expliquer la provenance des stries  $\alpha$ -Zr(O) dans la zone ②.

Transformation  
eutectique



Réaction IV-2 [98]

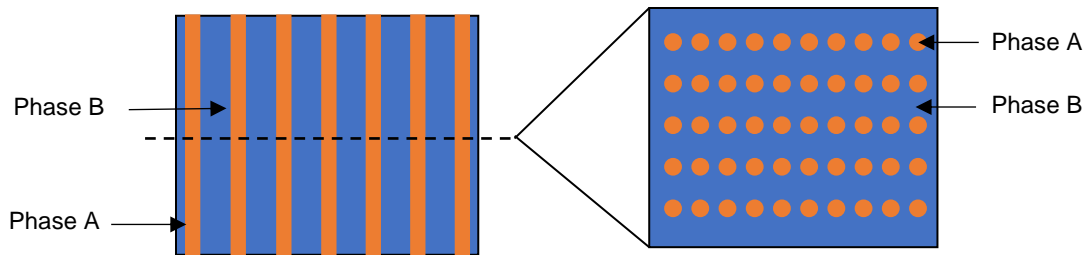


Figure IV-13 : Transformation eutectique sous forme de bâtonnets [78].

Cependant, la température de transformation eutectique est de 2083°C ce qui est supérieur à la température des essais d'oxydation sur le zirconium après injection de dioxygène. Toutefois, la réaction d'oxydation du zirconium avec l'oxygène est très exothermique (Réaction IV-3) et ce qui pourrait provoquer une augmentation de température suffisante pour atteindre la température de la transformation eutectique.



Lors de l'essai d'oxydation Zr-O2-5, la température affichée par le pyromètre vidéo K1 est de 1942°C après une minute d'interaction avec l'oxygène et reste stable tout au long de de l'essai jusqu'à l'arrêt de l'oxygène. La vidéo du pyromètre K1 montre une surface solide et l'analyse MEB-EDS confirme la formation de la couche d'oxyde solide. Sur la base de ces éléments, une correction de la température du pyromètre K1 est effectuée comme présentée dans le chapitre 2 section 3.4.2. La température de surface durant l'essai d'oxydation après une minute d'injection est alors estimée à 2024°C. Bien que cela présente une augmentation de température significative, cela ne permet pas d'atteindre les conditions de température nécessaires à une transformation eutectique.

Il est possible que la microstructure observée sur la figure IV-12 soit représentative d'une transformation hypoeutectoïde lors de la descente en température (à gauche du point eutectoïde sur le diagramme de phase Zr-O sur la Figure IV-11). Cela permet également d'expliquer la différence de microstructure entre la zone ① et ②.

Afin de confirmer ces deux hypothèses, des analyses élémentaires moyennes sur des zones ont été effectuées pour déterminer la composition moyenne en oxygène dans les parties ① et ② de la couche d'oxyde (Figure IV-14).

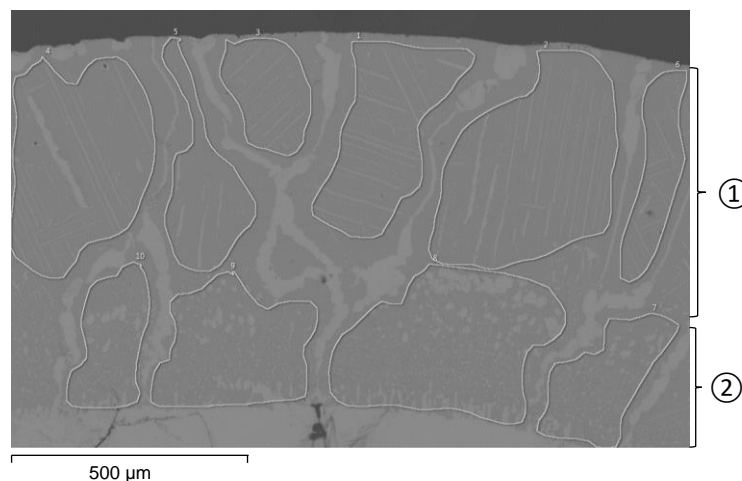


Figure IV-14 : Zones d'analyses élémentaires dans les parties ① et ② de la couche d'oxyde dans l'échantillon Zr-O2-5.

	Zone ①	Zone ②
%at. O.	63	61
%at. Zr	37	39

Tableau IV-7 : Composition moyenne en oxygène dans les zones ① et ② dans la couche d'oxyde de l'échantillon Zr-O2-5.

Les analyses élémentaires moyennes dans la zone ① (Tableau IV-7) montrent que la composition moyenne en oxygène et en zirconium dans la zone ① est similaire à celle de la transformation eutectoïde de la zirconite sous-stœchiométrique  $ZrO_{2-x}$  qui se produit à 1545°C (Figure IV-15). La composition moyenne de la zone ② montre que cette dernière se situe dans un domaine du diagramme de phase où une phase solide de  $\alpha-Zr(O)$  coexiste avec une phase solide de  $ZrO_{2-x}$  cubique (Figure IV-15). La composition moyenne de la zone ② en zirconium et en oxygène mesurée se trouve à gauche de la transformation eutectoïde ce qui correspond bien à une transformation hypoeutectoïde lors de la descente en température.

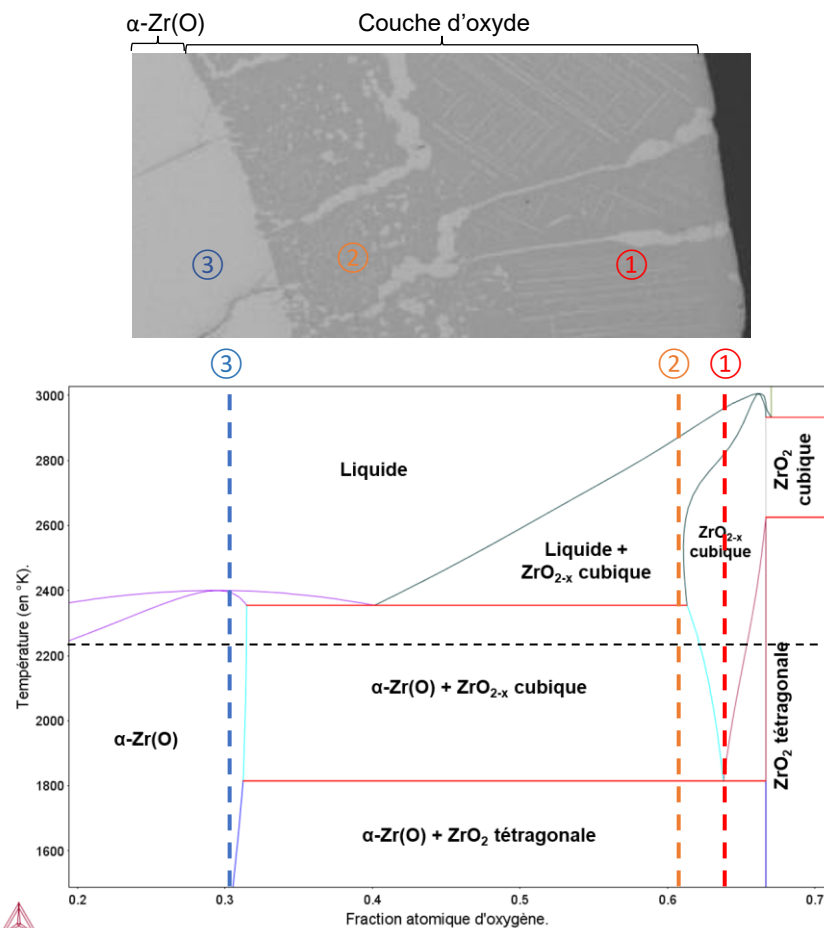


Figure IV-15 : Composition moyennes des différentes zones de l'échantillon de zirconium liquide oxydé pendant 5 minutes et relation avec le diagramme de phase Zr-O (ligne en pointillés noire indique la température corrigée après injection d'oxygène).

Les échantillons oxydés pendant 10 et 15 minutes sous oxygène présente le même profil et le même type de microstructure proche du noyau de  $\alpha-Zr(O)$ . Seules les épaisseurs des différentes zones varient. La zone de la zirconite cubique sous stœchiométrique  $ZrO_{2-x}$  augmente et les zones ② et ③ diminuent lorsque le temps d'oxydation augmente.

À partir de 20 minutes d'oxydation, l'échantillon de zirconium est blanc et présente un gradient de couleur gris entre la surface et le volume de l'échantillon. Si la couleur grise peut être attribuée à la formation d'une zirconite sous-stœchiométrique en oxygène  $ZrO_{2-x}$  alors il est possible d'attribuer la couleur blanche à la formation d'une zirconite stœchiométrique en oxygène  $ZrO_2$ . La formation de zirconite  $ZrO_2$  s'effectue donc au bout de 20 minutes. En outre, cela indique que l'échantillon doit être entièrement composé de  $ZrO_{2-x}$  avant que la phase de  $ZrO_2$  ne se forme.

#### IV-2.4. Phénoménologie de l'oxydation du zirconium liquide

Grâce aux analyses post-mortem, aux lois cinétiques déterminées et à l'étude du diagramme de phase Zr-O à haute température, il est possible de proposer des mécanismes élémentaires pour décrire la phénoménologie de l'oxydation du zirconium liquide sous oxygène en fonction du temps à 2024°C (Figure IV-16).

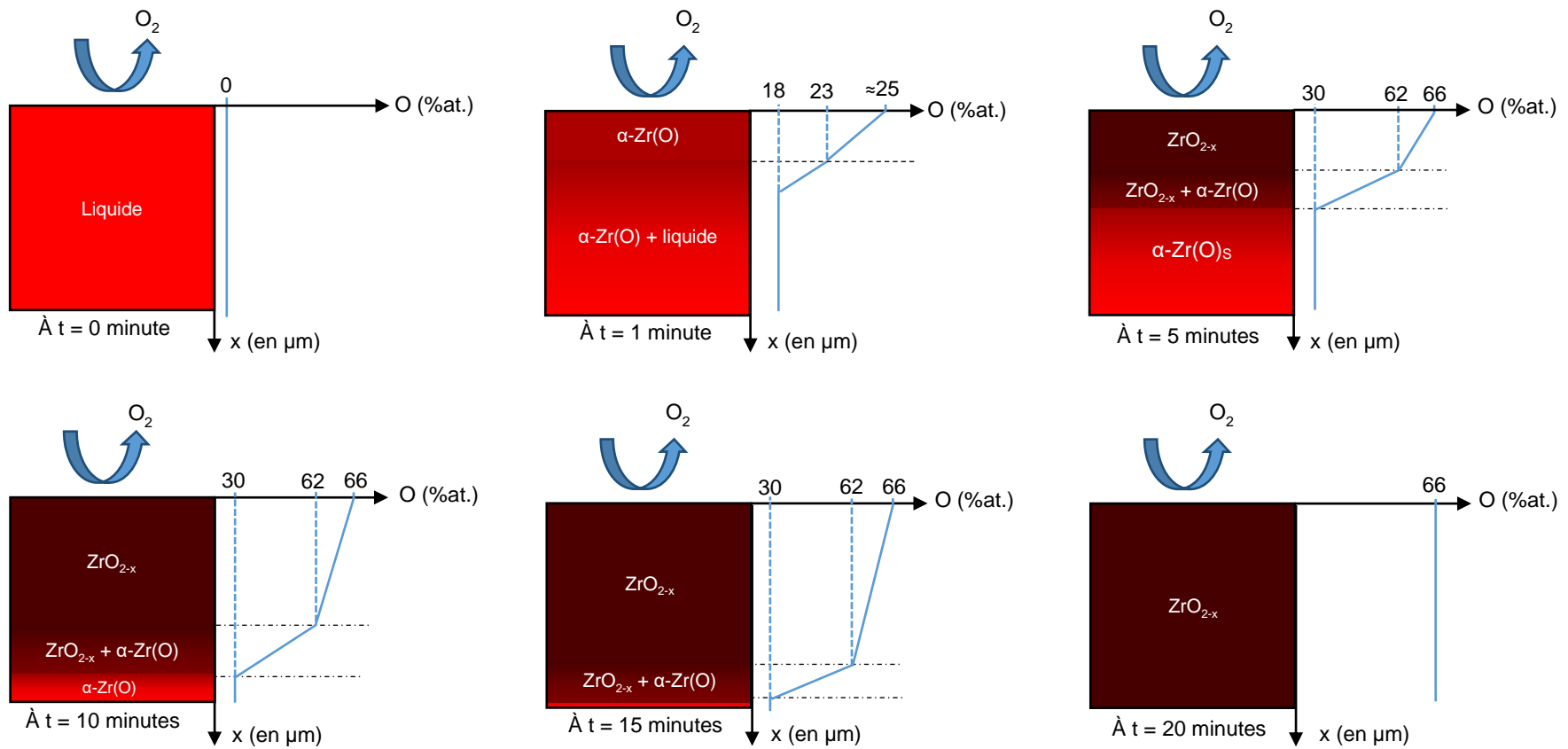


Figure IV-16 : Phénoménologie schématique proposée pour expliquer les principales étapes de l'oxydation du zirconium liquide sous oxygène à 2024°C – Essai Zr-O2-15.

- A t=0 minute (avant injection de l'oxygène),

L'échantillon ne possède pas de trace d'oxygène et est entièrement liquide.

- A t=1 minute,

L'échantillon est composé de  $\alpha$ -Zr(O) solide en surface et présente un gradient d'oxygène dans l'épaisseur de la couche d'oxyde solide formée. Le volume est composé d'une fraction solide de  $\alpha$ -Zr(O) et d'une solution liquide Zr et O (Figure IV-11).

À température ambiante, d'après le diagramme de phase (Figure IV-11), ce gradient se traduit par la formation de  $\alpha$ -Zr(O) en surface et de  $\alpha$ -Zr(O) et  $\beta$ -Zr(O) dans le volume de l'échantillon. La cinétique d'oxydation est linéaire pendant cette première minute car l'oxydation est régie par les réactions d'interface entre la surface libre de l'échantillon de zirconium liquide et le dioxygène.

- A t=5 minutes,

L'échantillon présente une surface solide confirmée par l'observation de l'échantillon par le pyromètre vidéo 1. D'après les analyses post-mortem et le diagramme de phase Zr-O, la surface de l'échantillon oxydé pendant 5 minutes est composée de plusieurs phases.

Une fine couche de zircone cubique sous stœchiométrique en oxygène solide se forme à la surface de l'échantillon. Cette dernière à température ambiante se déduit des analyses métallographiques à température ambiante par les stries de  $\alpha$ -Zr(O) dans une matrice de zircone (Figure IV-9), résultat de la transformation eutectoïde [99].

À haute température, une deuxième zone se forme et est composée d'une fraction solide  $ZrO_{2-x}$  et d'une phase solide de  $\alpha$ -Zr(O) avec une microstructure caractéristique d'une transformation hypoeutectoïde lors de la redescente en température. À température ambiante, cette zone est composée d'inclusions sphériques ainsi que de stries de  $\alpha$ -Zr(O) dans une matrice de zircone  $ZrO_{2-x}$ .

Jusqu'à ce stade, la cinétique d'oxydation demeure linéaire. Les réactions d'interface limitent la réaction d'oxydation.

- A t=10 minutes et 15 minutes,

L'épaisseur de la couche de zircone  $ZrO_{2-x}$  est plus importante qu'à 5 minutes d'oxydation. À l'inverse, la zone constituée d'une fraction solide  $ZrO_{2-x}$  et d'une fraction solide de  $\alpha$ -Zr(O) diminue.

La cinétique d'oxydation devient parabolique. Le changement de régime d'oxydation est attribué à l'épaississement de la couche de zircone  $ZrO_{2-x}$ . Cet écart à la stœchiométrie traduit également un taux de défaut de type lacune d'oxygène dans le réseau cristallin de la zircone [19, 95]. Plus l'écart à la stœchiométrie est important plus le taux de lacunes d'oxygène est important. Par ailleurs, il est admis que la croissance d'une couche de zircone est gouvernée par la diffusion de l'oxygène par un mécanisme de diffusion des lacunes d'oxygène [101, 102, 103] (Figure IV-17).

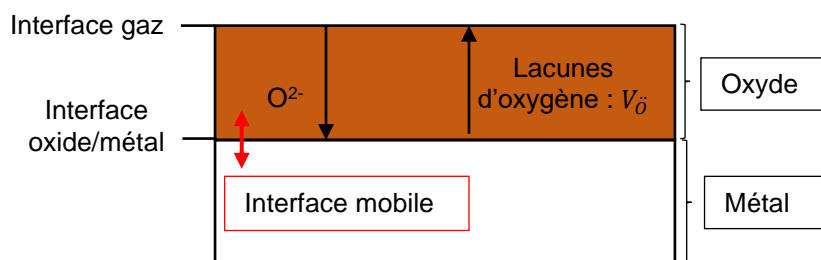


Figure IV-17 : Mécanisme de diffusion de l'oxygène via les lacunes d'oxygène.

La cinétique d'oxydation du zirconium liquide serait alors limitée par la diffusion de l'oxygène dans la couche de zircone cubique solide lorsque celle-ci atteint une épaisseur critique. Il est cependant difficile d'estimer cette épaisseur critique de zircone  $ZrO_{2-x}$  par des analyses post-mortem. En effet, il n'y a pas eu d'essais d'oxydation au temps de changement de régime estimé comme étant égal à 450 secondes. En perspective de ce travail, il serait pertinent d'effectuer ce type d'essai pour confirmer cet aspect.

- A t=20 minutes

L'échantillon de zirconium est quasiment totalement oxydé et présente un gradient de composition entre le volume où la zircone est sous stœchiométrique en oxygène et la surface où  $ZrO_2$  est à la stœchiométrie.

### IV-3. Étude de l'oxydation du zirconium sous vapeur d'eau

#### IV-3.1. Étude et analyse de l'oxydation-Approche statique

Comme dans le cas de l'oxydation du zirconium liquide par le dioxygène, l'évolution du taux d'oxydation statique en fonction du temps a également pu être établi et est représenté figure IV-18.

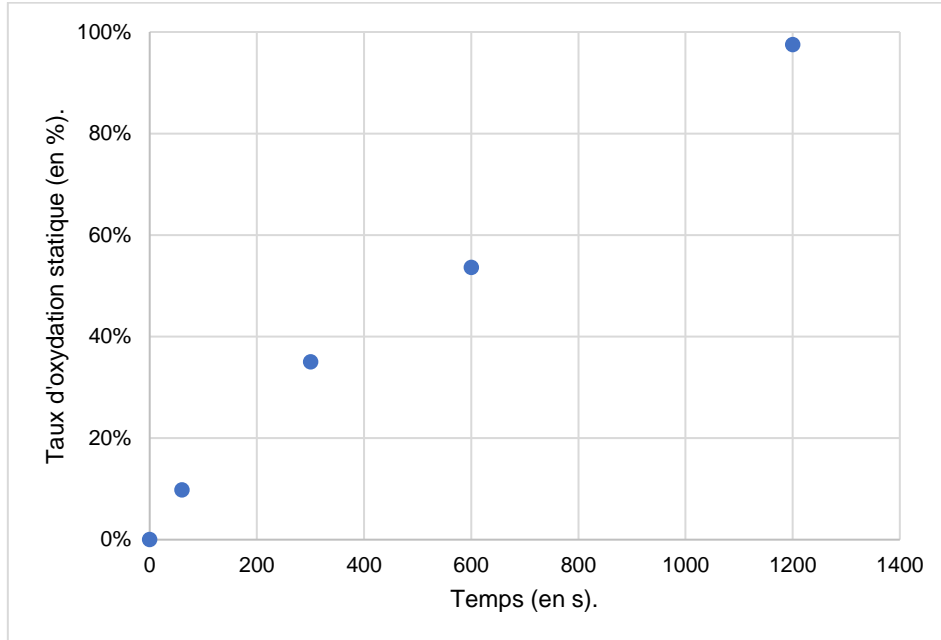


Figure IV-18 : Taux d'oxydation statique sous vapeur d'eau du zirconium liquide entre 1860 et 1880°C en fonction du temps.

Au regard de figure IV-18, la cinétique d'oxydation du zirconium semble être gouvernée par un seul régime cinétique parabolique. Une transformée  $\log_{10}$ - $\log_{10}$  des données expérimentales permet de confirmer cette hypothèse [19] (Figure IV-19).

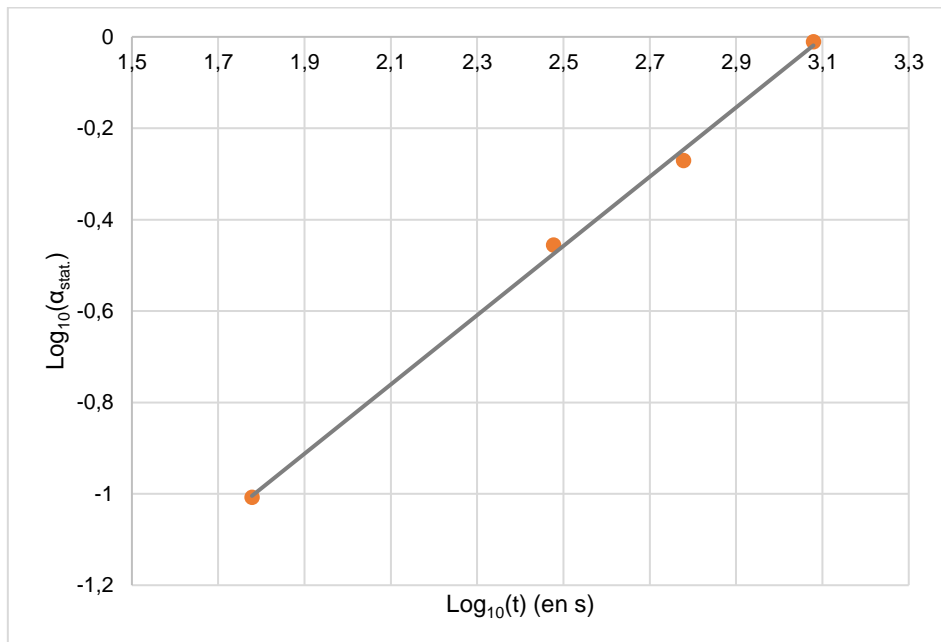


Figure IV-19 : Transformée  $\log_{10}$ - $\log_{10}$  des données expérimentales : taux d'oxydation en fonction du temps.

À partir de cette constatation, l'évolution parabolique de la cinétique d'oxydation du zirconium liquide sous vapeur d'eau sur l'ensemble du domaine temporel peut être décrite suivant l'équation IV-5 [28]. Afin de ne pas préjuger de l'existence ou non d'un régime transitoire avant l'établissement du régime



parabolique, il a été décidé d'utiliser l'expression d'une loi parabolique modifiée (chapitre 2 section II-6.4.2).

$$\alpha_{\text{stat.}}(t) = \sqrt{(t-t_i) \cdot k_p} + \alpha_i \quad \text{Équation IV-5}$$

- $k_p$  : constante de vitesse parabolique (en  $s^{-1}$ ) :  $k_p = 2,28 \times 10^{-3} s^{-1}$ .
- $t_i$  : le temps mathématique (en s) :  $t_i = -373$  s.
- $\alpha_i$  : le taux d'oxydation mathématique :  $\alpha_i = -0,92$

L'équation IV-5 permet de proposer une corrélation cinétique fidèle ( $>0,95$ ) à la cinétique d'oxydation déterminée de manière expérimentale (Figure IV-20).

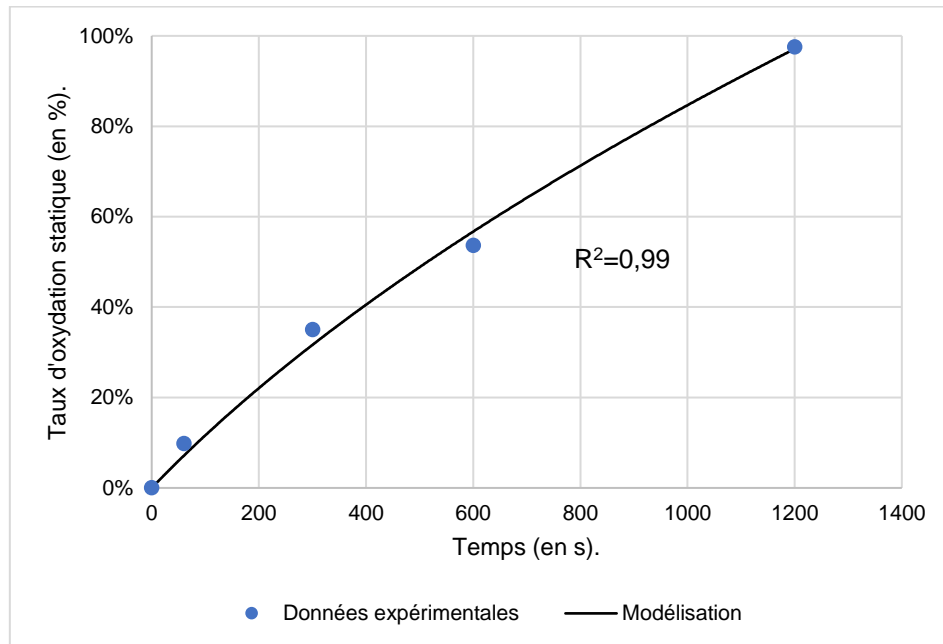


Figure IV-20 : Données expérimentales et corrélation associée.

Comme dans le cas de l'oxydation par oxygène, il est à présent important de vérifier que les courbes cinétiques déterminées avec les données provenant de l'analyseur de gaz résiduel présentent la même évolution ou du moins tendance d'un essai à l'autre.

### IV-3.2. Établissement des lois cinétiques en dynamique

Dans le cadre des essais d'oxydation sous vapeur d'eau, deux jeux de données sont exploités et permettent de suivre l'évolution du taux d'oxydation dynamique sous vapeur d'eau en fonction du temps des essais Zr-H<sub>2</sub>O-5 et Zr-H<sub>2</sub>O-20 mesurés à partir de l'analyseur de gaz résiduel (chapitre 2 section II-6.3) (Figure IV-21). Pour rappel, afin de calculer le taux d'oxydation de l'échantillon Zr-H<sub>2</sub>O-20, il a été considéré que pour une mole d'oxygène absorbée par l'échantillon, une mole de dihydrogène est dégagée par la réaction d'oxydation [104]. Les données des essais Zr-H<sub>2</sub>O-10 et Zr-H<sub>2</sub>O-15 n'ont pas pu être exploitées à cause d'un dysfonctionnement de l'analyseur de gaz résiduel.

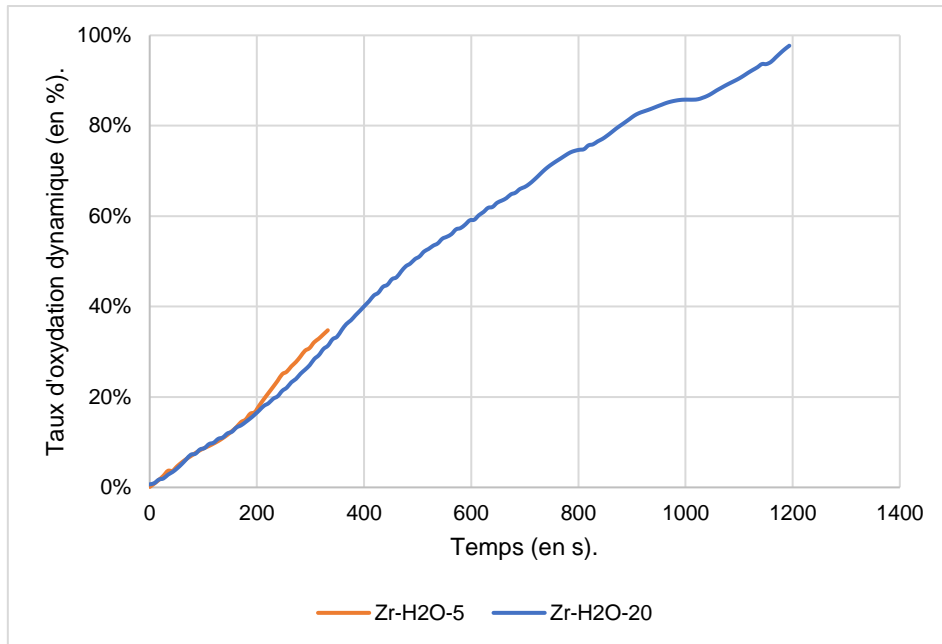


Figure IV-21 : Évolution du taux d'oxydation dynamique sous vapeur d'eau en fonction du temps des échantillons Zr-H2O-5 et Zr-H2O-20.

À la différence des essais d'oxydation sous dioxygène, pour les essais disponibles, les courbes d'oxydation sous vapeur d'eau sont plus proches d'un essai à l'autre. Il est à noter que les courbes ne sont pas « lisses » et présentent des variations locales au cours du temps. Ces variations locales sont à décorréliser du phénomène d'oxydation car il est probable que ces variations soient induites par la mesure brute de l'analyseur de gaz résiduel qui est fortement bruitée (Annexe 15).

Par ailleurs, afin de proposer une loi cinétique sur l'ensemble du domaine temporel, la courbe d'oxydation représentative de l'essai Zr-H2O-20 a été choisie. Cette dernière semble présenter une évolution parabolique sur l'ensemble du palier d'oxydation. Cette observation est confirmée par la transformée  $\log_{10}\text{-}\log_{10}$  et qui ne présente pas de rupture de pente significative révélateur d'un changement de régime d'oxydation (Annexe 16).

À partir de cette analyse, une corrélation du taux d'oxydation dynamique sous vapeur d'eau du zirconium liquide est proposée (Figure IV-22).

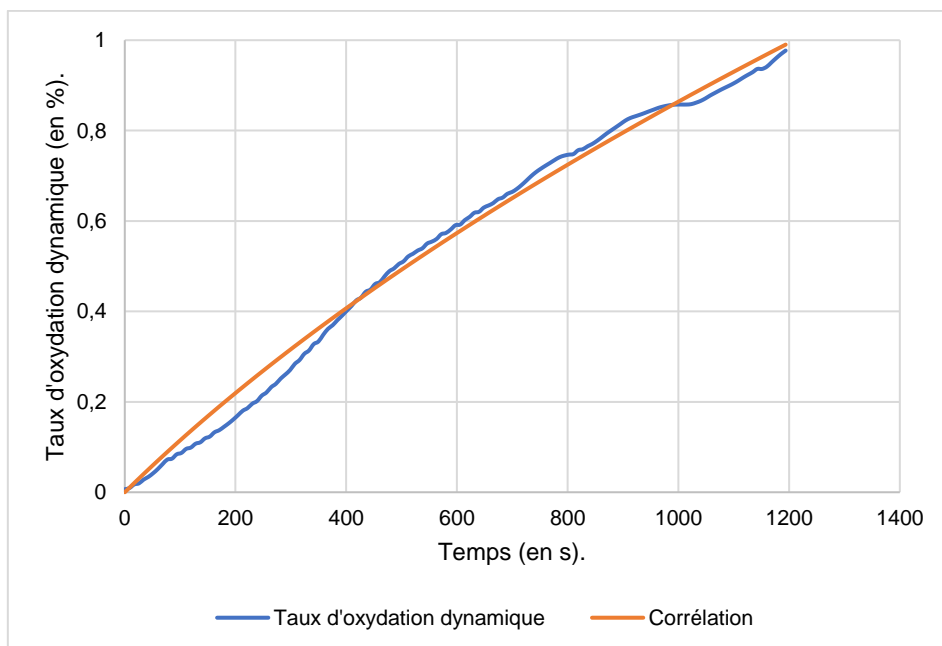


Figure IV-22 : Taux d'oxydation dynamique représentatif de l'essai Zr-H<sub>2</sub>O-20 en fonction du temps et corrélation associée.

L'équation IV-6 décrit l'évolution parabolique de la cinétique d'oxydation du zirconium liquide sous vapeur d'eau. Au regard de la qualité des mesures provenant de l'analyseur de gaz résiduel, il a été décidé d'utiliser une loi parabolique *modifiée* car il est difficile de conclure définitivement sur la présence, ou non, d'un régime transitoire dans les premiers instants.

$$\alpha_{\text{dyn.}}(t) = \sqrt{(t-t_i) \cdot k_p + \alpha_i} \quad \text{Équation IV-6}$$

- $k_p$  : constante de vitesse parabolique (en  $\text{s}^{-1}$ ) :  $k_p = 2,62 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .
- $t_i$  : le temps mathématique (en s) :  $t_i = -447,9 \text{ s}$ .
- $\alpha_i$  : le taux d'oxydation mathématique :  $\alpha_i = -1,08$

### IV-3.3. Cinétique de production du dihydrogène

La cinétique de production du dihydrogène par la réaction d'oxydation du zirconium a également été déterminée par la mesure en ligne de l'analyseur de gaz résiduel. La figure IV-23 représente la cinétique de production de dihydrogène dégagée par gramme de zirconium oxydé déterminée à partir des mesures de l'analyseur de gaz résiduel tout au long de l'essai Zr-H2O-20 ainsi que la corrélation associée.

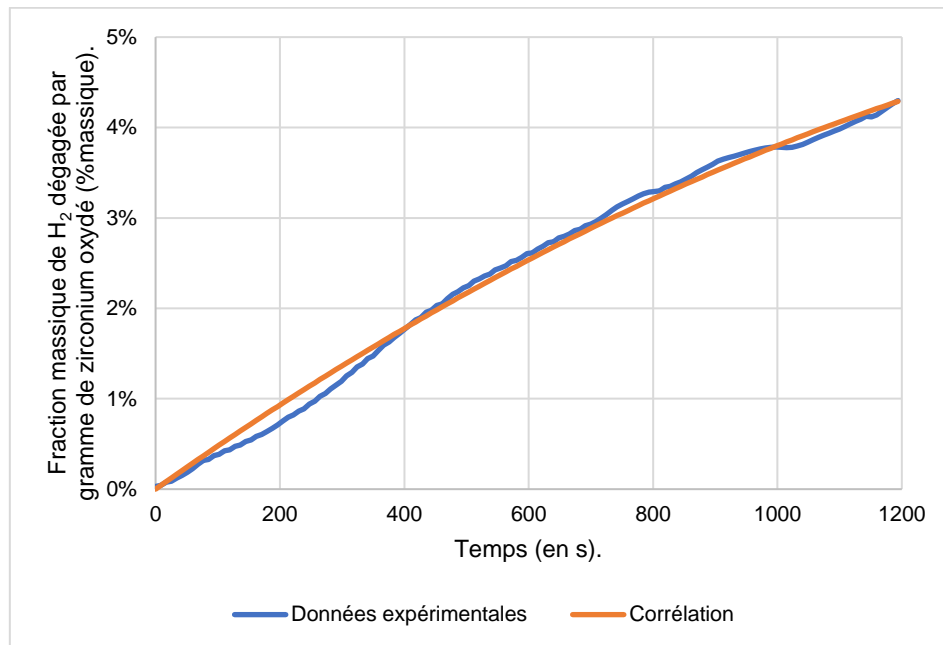


Figure IV-23 : Cinétique de production de dihydrogène par la réaction d'oxydation et corrélation associée.

La corrélation de la cinétique de production de dihydrogène est définie par l'équation IV-7 qui a été déterminée avec une régression polynomiale.

$$H_2(t) = c_1 \cdot t^2 + c_2 \cdot t \quad \text{Équation IV-7}$$

- $c_1$  et  $c_2$  : les coefficients du polynôme :  $c_1 = 1,07 \times 10^{-8} \text{ s}^{-2}$  et  $c_2 = 4,87 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,
- $t$  : le temps (en secondes),
- $H_2(t)$  : la masse de H<sub>2</sub> dégagée par gramme de Zr oxydé au cours du temps (%massique).

### IV-3.4. Analyses post-mortem : MEB-EDS

Des analyses MEB-EDS ont été effectuées sur les échantillons Zr-H2O-1, Zr-H2O-5 et Zr-H2O-20 (Figure IV-24).

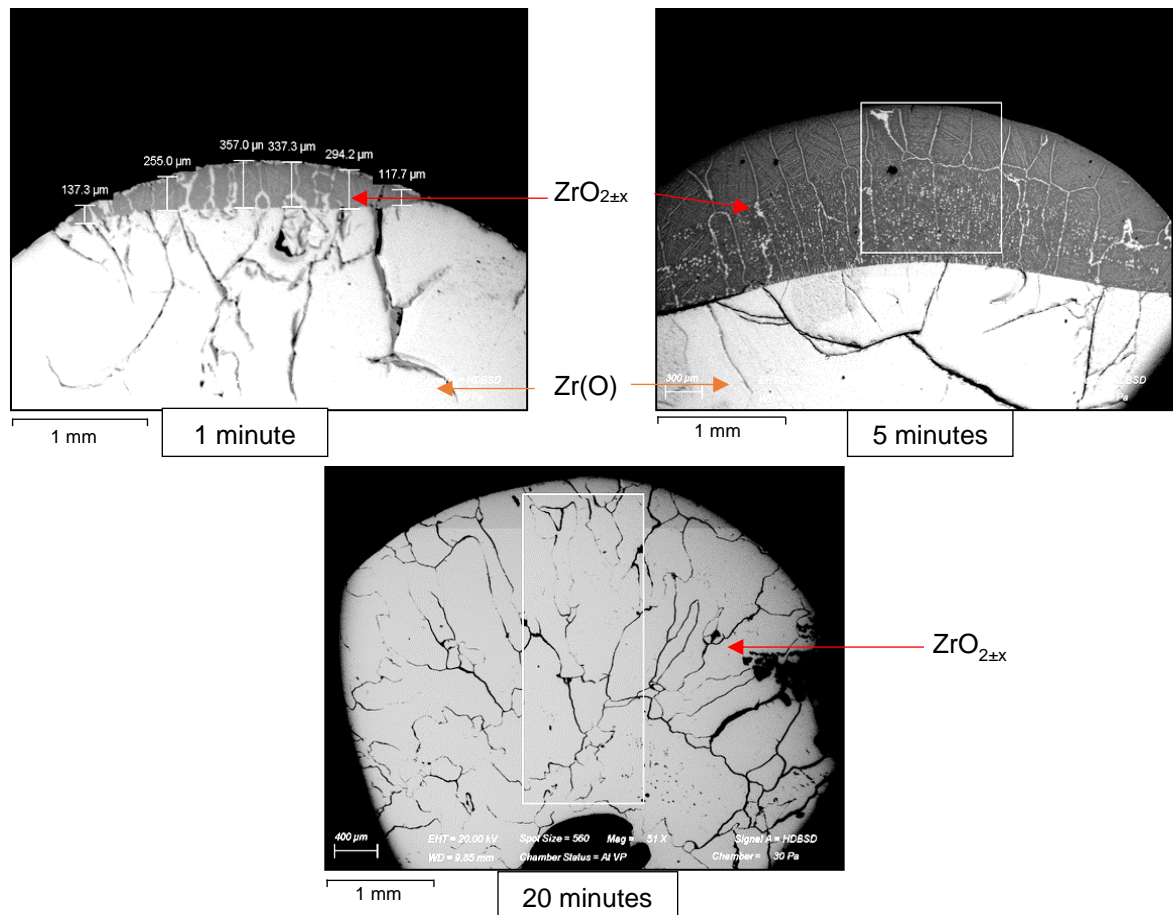


Figure IV-24 : Profils, en contraste chimique, des échantillons de zirconium oxydés sous vapeur d'eau pendant 1, 5 et 20 minutes.

Le tableau IV-8 regroupe les caractéristiques élémentaires et spatiales des échantillons de zirconium liquide oxydés pendant différentes durées.

Essai	Nombre de phase élémentaire	Identification de la phase élémentaire	Composition de la phase	Localisation des phases	Taille de la couche d'oxyde (en $\mu\text{m}$ )
Zr-H2O-1	2	Zr(O)	10-20 %at. O 80-90 %at. Zr	Volume de l'échantillon	Entre 117,7 et 357
		ZrO <sub>2±x</sub>	66 %at. O 33%at. Zr	Surface de l'échantillon	
Zr- H2O - 5	2	Zr(O)	11-28 %at. O 72-89 %at. Zr	Dans le volume de l'échantillon	1290
		ZrO <sub>2±x</sub>	66 %at. O 33%at. Zr	En surface, sur les côtés et en partie basse de l'échantillon	
Zr- H2O - 20	1	ZrO <sub>2±x</sub>	66 %at. O 33%at. Zr	Ensemble de l'échantillon excepté une zone au milieu du volume de l'échantillon	Sans objet

Tableau IV-8 : Caractéristiques des échantillons de zirconium oxydé sous vapeur d'eau.

L'échantillon oxydé pendant 1 minute sous vapeur d'eau présente une couche d'oxyde comprise entre 117 et 357  $\mu\text{m}$  à la surface de l'échantillon (Figure IV-25).

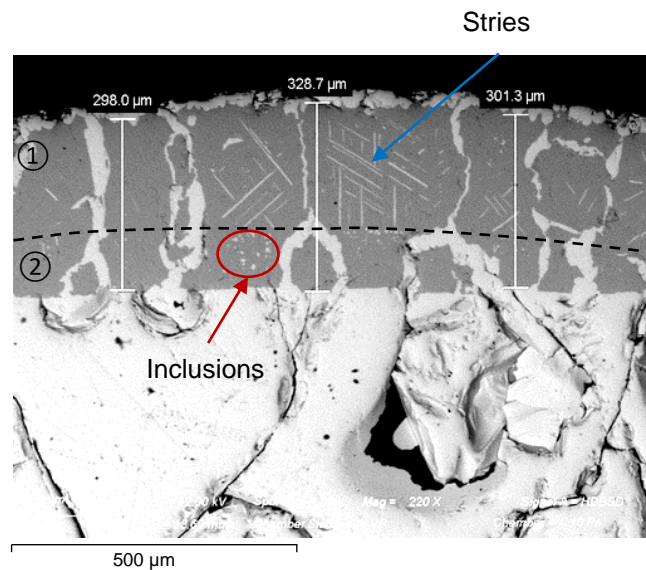


Figure IV-25 : Couche d'oxyde formée à la surface d'un échantillon de zirconium oxydé pendant 1 minutes sous vapeur d'eau.

Dans la couche d'oxyde de l'échantillon Zr-H2O-1, il est possible de distinguer deux zones avec des microstructures différentes comme dans le cas des échantillons oxydés sous oxygène :

- ① : stries de  $\alpha\text{-Zr(O)}$  dans une matrice  $\text{ZrO}_2$ ,
- ② : inclusions sphériques de  $\alpha\text{-Zr(O)}$  dans une matrice de  $\text{ZrO}_2$ .

La zone ① et la zone ② occupent respectivement 31% et 69% de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Dans le cas de l'échantillon Zr-H2O-5, comme dans le cas de l'échantillon Zr-O2-5, une couche d'oxyde d'une épaisseur de 1290  $\mu\text{m}$  est également observée à la surface de l'échantillon figure IV-26.

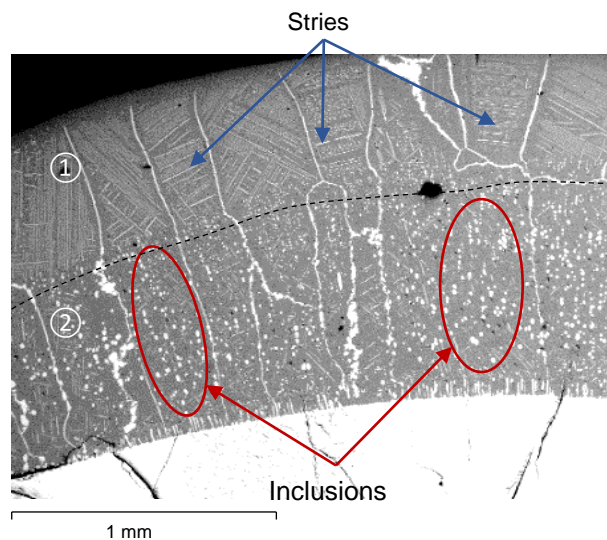


Figure IV-26 : Couche d'oxyde d'un échantillon de zirconium liquide oxydé pendant 5 minutes sous vapeur d'eau.

Comme dans le cas de l'échantillon Zr-O2-5 (Figure IV-9), la couche d'oxyde peut être décrite en deux zones :

- ① : stries de  $\alpha\text{-Zr(O)}$  dans une matrice  $\text{ZrO}_2$ ,
- ② : inclusions sphériques de  $\alpha\text{-Zr(O)}$  dans une matrice de  $\text{ZrO}_2$ .

Comme précédemment, la zone ① correspond à la transformation eutectoïde à haute température de la zircone cubique sous-stœchiométrique en oxygène.

La deuxième zone de la couche d'oxyde (① Figure IV-26) possède une microstructure qui pourrait s'apparenter à une transformation hypoeutectoïde lors de la descente en température. La zone ① occupe 34,8% de l'épaisseur de la couche d'oxyde et la zone ② occupe 65,2% de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La répartition des deux zones dans la couche d'oxyde s'inverse lorsque le temps d'oxydation augmente.

#### IV-4. Discussion

##### IV-4.1. Influence de la nature du gaz oxydant sur l'oxydation du zirconium liquide

Afin de mieux comprendre l'impact de la vapeur d'eau, les cinétiques d'oxydation déduites des essais sous dioxygène et des essais sous vapeur d'eau sont comparées. La présence de vapeur d'eau ralentit la cinétique d'oxydation du zirconium liquide par rapport à l'oxydation sous dioxygène (Figure IV-27). Par ailleurs, la cinétique d'oxydation déterminée sous vapeur d'eau ne semble pas présenter un régime d'oxydation linéaire dans les premiers instants ou du moins s'il existe, il n'a pas pu être mesuré. Au regard de la figure IV-27, de manière plus générale le zirconium sous dioxygène est totalement oxydé au bout de 1000 secondes tandis que le zirconium sous vapeur d'eau est oxydé au bout de 1200 secondes.

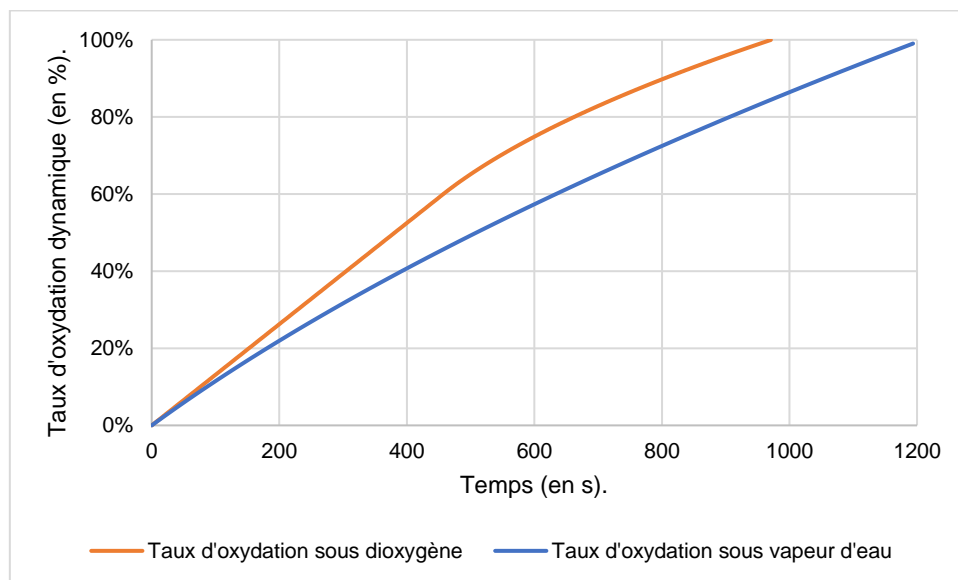


Figure IV-27 : Corrélations du taux d'oxydation dynamique sous dioxygène et sous vapeur d'eau en fonction du temps.

La différence de cinétique d'oxydation *i.e.* sous dioxygène et vapeur d'eau pourrait également traduire une différence au niveau des mécanismes élémentaires d'oxydation. Afin de confirmer cette hypothèse, les micrographies des échantillons oxydés pendant 1 et 5 minutes sous dioxygène et vapeur d'eau ont été comparées (Figure IV-28).

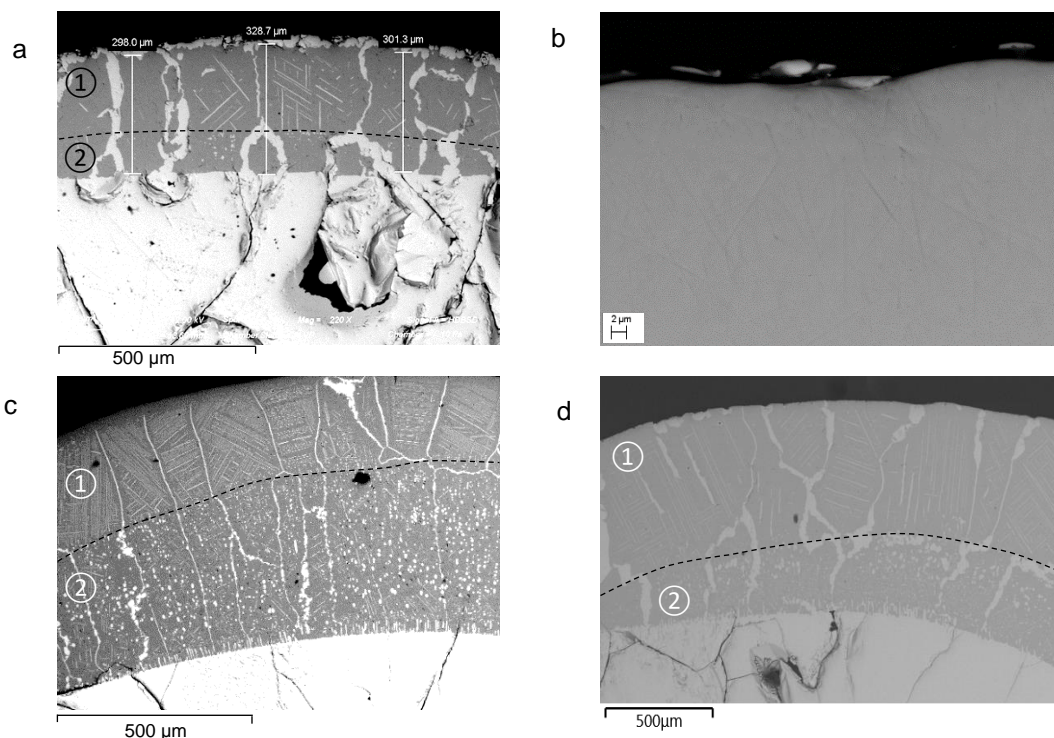


Figure IV-28 : Échantillons oxydés pendant 1 minute a) sous vapeur d'eau et b) sous dioxygène ; échantillons oxydés pendant 5 minutes c) sous vapeur d'eau et d) sous dioxygène.

Les différentes caractéristiques des couches d'oxyde sont résumées dans le tableau IV-9 :

	Zr-H2O-1	Zr-O2-1	Zr-H2O-5	Zr-O2-5
Épaisseur totale (en $\mu\text{m}$ )	117 et 357	0	1290	960
Épaisseur de la zone ① (en $\mu\text{m}$ .)	250	0	451	604
Épaisseur de la zone ② (en $\mu\text{m}$ )	107	0	839	356
Concentration d'oxygène dans le volume de l'échantillon (%at)	10-20	16-25	11-28	30-36
Cinétique d'oxydation	Parabolique	Linéaire	Parabolique	Linéaire

Tableau IV-9 : Caractéristiques des couches d'oxyde de différents échantillons oxydés sous oxygène et vapeur d'eau.

Dans un premier temps, après une minute, une couche d'oxyde composé de  $\text{ZrO}_{2-x}$  d'épaisseur maximale de 357  $\mu\text{m}$  est formée sous vapeur d'eau tandis que sous dioxygène aucune couche d'oxyde n'est observée. La couche d'oxyde formée sous vapeur d'eau est composée de 2 zones distinctes. La concentration atomique d'oxygène dans le volume de l'échantillon oxydé sous vapeur d'eau est plus faible que dans l'échantillon oxydé sous dioxygène. Du point de vue thermodynamique, la formation d'une couche de  $\text{ZrO}_{2-x}$  sous vapeur d'eau pourrait être plus favorable que la formation de la solution solide  $\text{Zr(O)}$ .

La cinétique d'oxydation sous vapeur d'eau au bout d'une minute est parabolique tandis que sous dioxygène cette dernière est linéaire. La présence de la couche d'oxyde initiale à la surface de l'échantillon Zr-H2O-5 conditionne le régime cinétique. Pour rappel, un régime linéaire indique que la réaction d'oxydation est limitée par des réactions aux interfaces (internes ou externes) tandis qu'un

régime parabolique indique que l'oxydation est limitée par la diffusion d'espèces chimiques au travers de la couche d'oxyde [19, 26].

Dans le cas des échantillons oxydés pendant 5 minutes, la couche d'oxyde formée sous vapeur d'eau est plus épaisse ( $\approx 1200 \mu\text{m}$ ) que sous dioxygène ( $\approx 960 \mu\text{m}$ ). Le régime cinétique au bout de 5 minutes d'oxydation est linéaire sous dioxygène tandis que sous vapeur d'eau le régime est parabolique. Les couches d'oxydes, formées sous dioxygène ou vapeur d'eau, présentent deux zones distinctes (zones ① et ② sur la Figure IV-28). La zone ①, qui possède une concentration atomique moyenne plus élevée ( $\approx 63 \text{ %at.}$ ) que la zone ② ( $\approx 60 \text{ %at.}$ ), est plus épaisse que sous vapeur d'eau. Par ailleurs, il apparaît que la concentration atomique d'oxygène est plus faible dans le volume de l'échantillon oxydé, *i.e* sous la couche d'oxyde et dans le cœur de l'échantillon, sous vapeur d'eau que celui oxydé sous dioxygène. Les différences d'épaisseur de la zone ① ainsi que la concentration atomique d'oxygène dans le volume expliquent la variation de masse constatée entre les échantillons oxydés sous vapeur d'eau ou sous oxygène.

Les analyses métallographiques effectuées et notamment celle de l'épaisseur des couches d'oxyde n'expliquent pas la différence de cinétique entre les essais effectués sous vapeur d'eau et sous oxygène. En effet, la couche d'oxyde formée au bout de 5 minutes sous dioxygène est plus importante que la couche d'oxyde formée sous vapeur d'eau au bout d'une minute.

Une spécificité existe quant à l'oxydation sous vapeur d'eau

Lors de l'oxydation du zirconium, une partie du dihydrogène dégagée par la réaction d'oxydation peut être absorbée pour ensuite diffuser au travers de la couche d'oxyde de zircone via les sites interstitiels. L'hydrogène absorbé précipite alors dans la partie métallique sous forme d'hydrures de zirconium [93, 105, 106].

Par ailleurs, l'hydrogène fragilise les alliages de zircaloy et le zirconium [107, 93]. Ce phénomène a été observé dans le cas des échantillons de zirconium oxydé sous vapeur d'eau lors de la préparation des échantillons pour l'observation par MEB-EDS. À protocole identique, de manière qualitative, les échantillons oxydés sous vapeur d'eau sont cassants et friables tandis que les échantillons oxydés sous dioxygène présentent une bonne tenue mécanique. La friabilité des échantillons de zirconium oxydé sous vapeur d'eau peut être induite par la présence d'hydrogène.

Afin de confirmer, ou non, cette hypothèse, il serait pertinent d'effectuer des essais visant à mesurer le taux d'hydrogène absorbé par des échantillons de zirconium liquide oxydé sous vapeur d'eau à haute température. Également, il serait intéressant de faire varier la pression partielle de vapeur d'eau afin d'estimer l'impact de ce paramètre sur la cinétique d'oxydation du zirconium. Des essais et des analyses complémentaires sont à effectuer en faisant varier la pression partielle de vapeur d'eau, afin de déterminer l'impact de la vapeur d'eau sur les mécanismes et cinétiques d'oxydation du zirconium liquide.

#### IV-4.2. Comparaison avec l'oxydation du zircaloy sous vapeur d'eau à l'état solide

Une comparaison entre la cinétique d'oxydation du zirconium liquide à  $1873^\circ\text{C}$  sous vapeur d'eau déterminée avec le montage VITOX et la cinétique d'oxydation des alliages zircaloy 2 et 4 solides à  $1850^\circ\text{C}$  [99, 108, 109] sous vapeur d'eau a été effectuée. Les compositions de ces deux alliages sont données dans le tableau IV-10.

Selon Mazères [110], les éléments d'alliages du zircaloy permettent d'augmenter les propriétés mécaniques (Sn) et la résistance à la corrosion (Fe, Ni et Cr) du zirconium.

	Zr	Sn	Fe	Ni	Cr
Zircaloy-2	Balance	1,2-1,7	0,07-0,2	0,03-0,08	0,05-0,15
Zircaloy-4	Balance	1,2-1,7	0,18-0,24	Sans objet	0,07-0,13

Tableau IV-10 : Composition en pourcentage massique des alliages de Zircaloy-2 et Zircaloy-4 [93, 110].

Les données cinétiques relatives à l'oxydation des alliages zircaloy 2 et 4 [56], même s'ils ont des compositions différentes, permettent une première comparaison qualitative avec les essais d'oxydation du zirconium pur sous vapeur d'eau réalisés dans le cadre de cette thèse.

Dans leurs études respectives et avec deux techniques expérimentales différentes, Prater et al. [99] et Urbanic et al. [108], concluent que les cinétiques d'oxydation du zircaloy 2 et 4 sous vapeur d'eau à



1850°C sont paraboliques. Le tableau IV-11 résume les paramètres des essais d'oxydation de Prater et al. [99] et de Urbanic et al. [108]. Les relations entre les constantes de vitesse paraboliques  $k_p$  et la température proposée par Schanz et al. [109] sur la base des études de Prater et al. [99] et Urbanic et al. [108] sont également présentées.

	Prater et al. [99]	Urbanic et al. [108]
Suivi de l'oxydation	Mesure de la couche d'oxyde formée après essais d'oxydation avec différents temps d'interaction	Mesure du dégagement de dihydrogène durant essai d'oxydation Suivi de la prise de masse lors de l'essai d'oxydation
Température des essais	1300-1850 °C	1050-1850 °C
Atmosphère oxydante	Saturée en vapeur d'eau surchauffée	Saturée en vapeur d'eau surchauffée
Relation $k_p$ et température (1527<T<1850 °C) [109]	$k_p = 57,4 \times e^{\frac{-1,1 \times 10^5}{RT}} \pm 40\%$	$k_p = 3,289 \times e^{\frac{-0,691 \times 10^5}{RT}} \pm 50\%$

\*  $k_p$  en  $\text{kg/m}^2/\text{s}^{1/2}$ , la température  $T$  (en K) et la constante des gaz parfaits  $R=8,31 \text{ J/Kmol}$ .

Tableau IV-11 : Caractéristique des expériences de Prater et al. [99] et de Urbanic et al. [108] ainsi que les constantes de vitesse d'oxydation paraboliques  $k_p$  [109].

À partir des valeurs de  $k_p$  (Schanz et al. [109]), des lois cinétiques d'oxydation du zircaloy à 1850°C et sous vapeur d'eau sont proposées (Équation IV-8).

$$W = k_p^2 \cdot t$$

Équation IV-8

- $W$  : la prise de masse par unité de surface (en  $\text{kg}^2/\text{m}^4$ ),
- $k_p$  : la constante de vitesse d'oxydation (en  $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}^{1/2}$ ),
- $t$  : le temps (en s).

Pour les essais VITOX, la prise de masse  $m(t)$  (en kg) de l'échantillon est obtenue à partir des données de l'analyseur de gaz résiduel et normalisée par la surface initiale de l'échantillon de zirconium en contact avec l'atmosphère oxydante soit  $2,82 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ . Les lois de cinétiques d'oxydation de Prater et al. [99] et de Urbanic et al. [108] à 1850 °C sont comparées à la loi de cinétique d'oxydation VITOX à 1873 °C sur la figure IV-29.

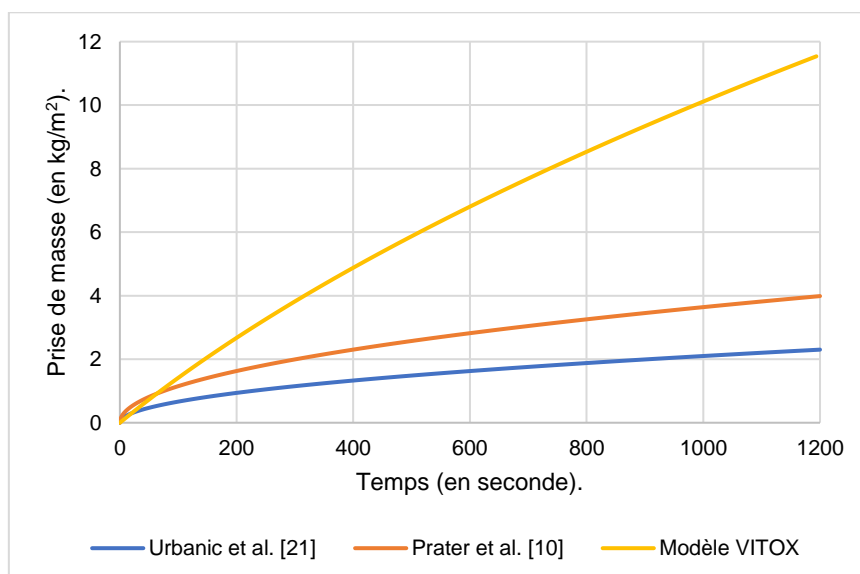


Figure IV-29 : Comparaison des cinétiques d'oxydation du zircaloy à 1850°C [99, 108, 109] et la cinétique d'oxydation du zirconium liquide à 1873°C.

Aux temps courts, entre 0 et 150 secondes, les trois cinétiques sont proches. La cinétique issue de l'étude de Prater et al. [99] est plus importante que la cinétique tirée de l'étude de Urbanic et al. [108]. La cinétique de l'étude VITOX se situe entre les cinétiques de Prater et al. [99] et de Urbanic et al. [108]. Entre 150 et 1200 secondes, la cinétique de VITOX est beaucoup plus rapide que les cinétiques d'oxydation de Prater et al. [99] et de Urbanic et al. [108] (Figure IV-29). Au bout de 1200 secondes, dans le cas des essais VITOX, la prise de masse maximale est de 11,3 kg/m<sup>2</sup> soit entre 3 à 5 fois supérieure à la prise de masse maximale déterminée avec les cinétiques d'oxydation de Prater et al. [99] et Urbanic et al. [108]. Le tableau IV-12 résume les prises de masse des échantillons en fonction de la cinétique d'oxydation ainsi que le taux d'oxydation associé au bout de 1200 secondes.

Cinétique	Prater et al. [99]	Urbanic et al. [108]	VITOX
Prise de masse maximale (en kg/m <sup>2</sup> )	4,0	2,3	11,3
Taux d'oxydation (en %)	34,7	19,9	98,0

Tableau IV-12 : Prise de masse des échantillons à 1200 secondes calculées à partir des cinétiques de Prater et al. [99], Urbanic et al. [108] et VITOX ainsi que le taux d'oxydation associés.

Comme dans le cas du fer, la comparaison entre la cinétique VITOX et les cinétiques de Prater et al. [99] et Urbanic et al. [108] montre qu'il est impératif d'effectuer des essais d'oxydation à l'état liquide et de ne pas extrapoler les cinétiques d'oxydation déterminées à l'état solide vers l'état liquide. Par ailleurs, il est important de rappeler que la cinétique d'oxydation du zirconium sous vapeur d'eau provoque un dégagement de dihydrogène qui peut avoir un impact sur l'accident grave.

Des essais d'oxydation sous vapeur d'eau avec du zircaloy 2 et 4 à l'état liquide sont impératifs pour établir des lois paramétriques fiables de ces mécanismes.

## IV-5. Conclusion

Les essais VITOX ont permis d'établir des lois de cinétique d'oxydation du zirconium liquide sous dioxygène et sous vapeur d'eau.

Sous dioxygène, la cinétique d'oxydation est composée de deux régimes :

- Un régime linéaire entre 0 et 450 secondes caractéristique de réactions aux interfaces,
- Un régime parabolique entre 450 et 978 secondes caractéristique d'un mécanisme de diffusion de l'oxygène à travers une couche d'oxyde solide.

Sous vapeur d'eau, la cinétique d'oxydation du zirconium liquide est parabolique entre 0 et 1200 secondes, caractéristique d'un mécanisme de diffusion de l'oxygène à travers une couche d'oxyde solide.

L'analyse des cinétiques d'oxydation, sous oxygène et vapeur d'eau, montre que l'oxydation sous dioxygène est plus rapide que sous vapeur d'eau. Les mécanismes élémentaires d'oxydation sont différents sous dioxygène et sous vapeur d'eau. Afin de comprendre cette différence de cinétique, des analyses post-mortem ont été effectuées par le biais d'un MEB équipé d'un EDS.

Les analyses métallographiques réalisées ont permis d'observer la formation d'une couche d'oxyde au bout d'une minute d'oxydation sous vapeur d'eau tandis que sous oxygène, aucune couche d'oxyde n'a été observée. Pour les échantillons oxydés entre 5 et 20 minutes, les analyses métallographiques montrent la formation du même type de microstructure dans les couches d'oxyde des échantillons oxydés sous oxygène et vapeur d'eau. La microstructure formée dans la partie supérieure de la couche d'oxyde correspondrait à la formation à haute température de zircone  $ZrO_{2-x}$  cubique (zone ①). La microstructure présente dans la seconde partie de la couche d'oxyde correspondrait à haute température à une zone où coexiste de la zircone  $ZrO_{2-x}$  cubique solide et la solution solide  $\alpha$ -Zr(O) (zone ②). Les zones ① et ② ne sont pas présentes dans les mêmes proportions dans les couches d'oxyde formées sous oxygène et sous vapeur d'eau.

Il serait pertinent d'effectuer des analyses et des essais complémentaires notamment :

- mener des essais d'oxydation avec les alliages utilisés dans les réacteurs nucléaires comme le zircaloy 2 et 4 et M5 à l'état liquide sous oxygène et vapeur d'eau,
- caractériser la microstructure des échantillons de zirconium oxydé sous oxygène lors du changement de régime linéaire-parabolique,
- mener des essais d'oxydation à différentes températures pour pouvoir exprimer la constante de vitesse parabolique en fonction de l'inverse de la température (relation d'Arrhenius),
- mener des essais complémentaires sous vapeur d'eau avec un moyen de mesure permettant de mesurer de manière plus fine le taux de dihydrogène dégagé par la réaction d'oxydation,
- quantifier le taux d'hydrogène absorbé par les échantillons de zirconium sous vapeur d'eau afin de confirmer ou non si ce phénomène a un impact sur la cinétique d'oxydation et par extension sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche de  $ZrO_{2-x}$  cubique.



## Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a pour objectif principal d'étudier les mécanismes et cinétiques d'oxydation du fer et du zirconium liquide à l'état liquide sous dioxygène et vapeur d'eau à haute température. Une partie de ce travail de thèse porte également sur la mise en place du dispositif expérimental VITOX dédié pour ce type d'études.

Le premier chapitre de ce manuscrit est revenu sur le concept d'accident grave nucléaire et la formation du corium, magma liquide complexe formé à très haute température. Les différents phénomènes qui se produisent lors d'un accident grave sont également présentés dans cette partie. Un focus est effectué sur le phénomène d'oxydation qui intervient lorsque le corium est en contact avec une atmosphère composée de vapeur d'eau et de dioxygène. La cinétique et les mécanismes d'oxydation associées du corium liquide restent peu ou mal connues du fait du faible nombre d'études expérimentales sur cette thématique.

Afin de découpler les phénomènes, les études réalisées dans le cadre de cette thèse se sont focalisées sur certains éléments majeurs du corium : le zirconium et le fer.

Une revue bibliographique a été effectuée sur l'oxydation à l'état liquide du fer et du zirconium à l'état liquide. Cependant, il s'avère que peu d'études se sont intéressées à l'oxydation du fer liquide sous dioxygène et à notre connaissance, aucune étude s'intéressant à l'oxydation du zirconium liquide n'a été trouvée. Une revue bibliographie sur les mécanismes d'oxydation à haute température à l'état solide a servi de référence sur les principaux phénomènes impliqués pour l'oxydation des métaux. Une analyse des études existantes sur le fer et le zirconium à l'état solide sous dioxygène et vapeur d'eau a également été réalisée afin de comprendre et de quantifier l'impact de la vapeur d'eau sur l'oxydation du fer et du zirconium à l'état solide. Il s'avère que dans le cas du fer solide, la vapeur d'eau accélère la cinétique d'oxydation tandis que l'effet inverse est constaté dans le cas de l'oxydation du zirconium à l'état solide.

Le chapitre 2 de ce manuscrit présente un dispositif expérimental innovant VITOX (VITI-OXidation) ; mis en place, qualifié et développé durant ce travail de thèse. VITOX permet d'effectuer des essais analytiques sur des métaux liquides à très haute température (jusqu'à 2700°C) sous dioxygène (Ar-O<sub>2</sub>) et sous vapeur d'eau (Ar-H<sub>2</sub>O). Un système de générateur de gaz oxydant permet un contrôle fin et fiable de la quantité d'espèces oxydantes (O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) ainsi que du débit de gaz oxydant injectés dans le montage VITOX. Ce contrôle de l'atmosphère permet de connaître avec précision la quantité d'espèces oxydantes en contact avec l'échantillon et de prévenir le régime « *oxidant starvation* ». Pour rappel le régime « *oxidant starvation* » survient lorsque la quantité d'espèce oxydante est en trop faible quantité vis-à-vis de la capacité d'absorption du matériau. L'oxymètre (en mode oxygène) et l'analyseur de gaz résiduel (en mode vapeur d'eau) permettent de mesurer la concentration volumique de dioxygène ou la concentration molaire de dihydrogène à la sortie du montage VITOX. Ces mesures sont ensuite exploitées pour déterminer le taux d'oxydation des échantillons en fonction du temps. Le taux d'oxydation en fonction du temps permet d'établir des lois cinétiques. Des analyses post-mortem (MEB/EDS) permettent d'identifier les phases solides formées pour proposer un ou des mécanisme(s) d'oxydation des échantillons.

Deux méthodes de post-traitement des données expérimentales provenant du dispositif VITOX ont ainsi été développées afin de déterminer les cinétiques d'oxydation :

- une approche statique : analyse de l'évolution du taux d'oxydation après essais des échantillons en fonction du temps basée sur la prise de masse finale des échantillons après essais,
- une approche dynamique : analyse du taux d'oxydation en ligne des échantillons en fonction du temps basée sur les données de l'oxymètre et sur les données de l'analyseur de gaz résiduel.

Également, les méthodes utilisées pour identifier les différents régimes cinétiques d'oxydation sont détaillées dans le chapitre 2.

Les résultats obtenus sur le fer liquide sous dioxygène et sous vapeur d'eau sont présentés dans le chapitre 3. Sous dioxygène, la variation du taux d'oxydation statique des échantillons en fonction du temps présente une évolution singulière qui pourrait s'apparenter à une loi sigmoïde ou une loi de puissance. Cependant, ces hypothèses n'ont pas pu être vérifiées. Une corrélation mathématique non représentative d'un phénomène physique a donc été proposée et permet de décrire l'évolution de la courbe du taux d'oxydation dynamique en fonction du temps. Les analyses métallographiques montrent la présence de deux à trois phases dans les échantillons. La présence de globules FeO<sub>x</sub> dans la phase

de fer métallique (Figure 1) dans les échantillons oxydés aux temps courts (inférieur à 10 minutes) indique que la concentration massique d'oxygène devait être comprise entre 1800 et 2300 ppm dans la phase de fer liquide à haute température.

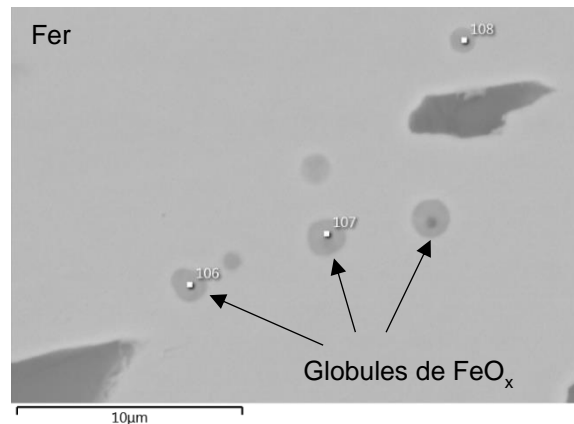


Figure 1 : Globules de  $FeO_x$  dans la phase de fer liquide.

Les analyses MEB-EDS montrent également la présence d'une couche d'oxyde à la surface des échantillons Fe-O2-1 et Fe-O2-10. L'analyse métallographique de l'essai Fe-O2-15 révèle que des globules de fer sont répartis dans tout le volume de l'échantillon, indiquant que des mouvements sont présents dans l'échantillon à haute température. Effectivement, le fer liquide ayant une densité plus élevée que l'oxyde de fer liquide, ce dernier devrait se situer dans la partie haute de l'échantillon. Également, dans tous les échantillons, une phase  $Fe_xAl_yO_z$  appelée hercynite se forme consécutivement à l'interaction entre l'oxyde de fer liquide et l'alumine du creuset.

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'oxydation du fer liquide, l'analyse des vidéos provenant du pyromètre visant l'échantillon pointe la présence de mouvements rapides en début d'oxydation puis à long terme. La formation d'une phase liquide à la surface de l'échantillon est également observée. D'après les analyses métallographiques, cette phase liquide est l'oxyde de fer  $FeO_x$ .

Dans le cas de la vapeur d'eau, une corrélation mathématique est proposée sur la base de l'évolution du taux d'oxydation dynamique en fonction du temps. L'évolution du taux d'oxydation dynamique sous vapeur d'eau est similaire à l'évolution du taux d'oxydation dynamique sous dioxygène ce qui peut indiquer que les mécanismes d'oxydation sont les mêmes sous dioxygène et sous vapeur d'eau. La cinétique d'oxydation sous vapeur d'eau est moins rapide que sous dioxygène. Les analyses MEB-EDS montrent la présence de phases identiques à celles présentes dans les échantillons oxydés sous vapeur d'eau. Grâce à ces résultats nouveaux, il a été possible de proposer une cinétique de production de dihydrogène. Des essais supplémentaires sont à mener afin de mieux comprendre l'impact de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation du fer liquide.

Une dernière partie compare la cinétique d'oxydation du fer liquide à 1620°C et la cinétique d'oxydation du fer solide à des températures comparables. La cinétique d'oxydation du fer liquide est nettement plus rapide. Cette comparaison met en exergue la nécessité d'effectuer des essais d'oxydation sur des métaux liquides et de ne pas extrapoler une cinétique déterminée à l'état solide vers l'état liquide.

Le dernier chapitre de ce manuscrit s'est intéressé à l'oxydation du zirconium liquide sous oxygène et vapeur d'eau. Sous dioxygène, le premier régime est linéaire (réactions à l'interface gaz/liquide) et le second régime est parabolique (diffusion de l'oxygène). Les analyses métallographiques MEB-EDS permettent d'identifier deux phases dans les échantillons oxydés entre 5 et 20 minutes à savoir une solution solide de zirconium et d'oxygène  $Zr(O)$  et une phase  $ZrO_{2\pm x}$ . La couche d'oxyde observée à la surface de l'échantillon Zr-O2-5 (Figure 2) révèle la présence de deux microstructures distinctes :

- une zone composée de  $ZrO_{2\pm x}$  avec des stries de  $Zr(O)$  dans la partie supérieure
- une zone composée de  $ZrO_{2\pm x}$  avec des inclusion sphériques et des stries de  $Zr(O)$  dans la partie inférieure.

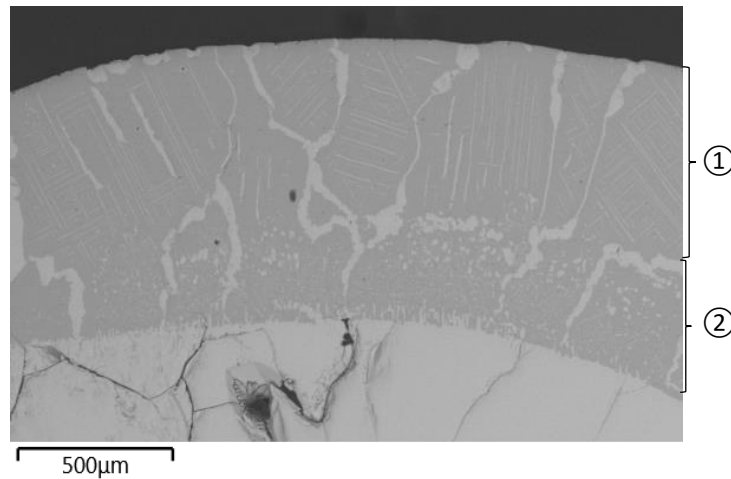


Figure 2 : Couche d'oxyde à la surface de l'échantillon Zr-O2-5.

La reconstitution du chemin de solidification indique que la zone supérieure est, à haute température, composée de zircone cubique sous-stœchiométrique en oxygène tandis que la zone inférieure est composée, à haute température, de Zr(O) et de zircone cubique sous-stœchiométrique en oxygène. Sous vapeur d'eau, en approche statique et dynamique, la cinétique d'oxydation est parabolique entre 0 et 20 minutes d'interaction. L'oxydation du zirconium à l'état liquide sous vapeur d'eau est limitée par un mécanisme de diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde. Par ailleurs, la cinétique d'oxydation sous vapeur d'eau est moins importante que sous dioxygène, ce qui est cohérent avec les études d'oxydation effectuées sur le zirconium à l'état solide sous vapeur d'eau. Dans ce cas, les analyses MEB-EDS montrent la formation d'une couche d'oxyde au bout d'une minute d'interaction, tandis que sous dioxygène cette couche est absente. Grâce à ces nouveaux résultats, il a été possible de proposer une cinétique de production de dihydrogène. Ces différents éléments permettent de proposer une phénoménologie complète de l'oxydation du zirconium liquide.

La différence d'épaisseur des couches d'oxyde formée sous dioxygène et vapeur d'eau ne suffit pas pour expliquer la différence de cinétique d'oxydation constatée. Une piste de réflexion a été proposée et consiste à s'intéresser au rôle du dihydrogène dans la réaction d'oxydation. Cette hypothèse est appuyée par la fragilité des échantillons de zirconium oxydé sous vapeur d'eau. En effet, l'hydrogène est un élément connu pour fragiliser le zirconium ainsi que le zircaloy. Cette réflexion reste tout de même à développer et à confirmer.

La dernière partie de ce chapitre fait une comparaison entre la cinétique d'oxydation déduite des essais VITOX en vapeur d'eau sur le zirconium liquide et des essais effectués sur le zircaloy à l'état solide à 1850°C. Il apparaît que la cinétique d'oxydation du zirconium liquide est plus importante que la cinétique d'oxydation du zircaloy à l'état solide sous vapeur d'eau. Ce résultat montre que les extrapolations à l'état liquide d'expériences réalisées à l'état solide sont contestables.

La figure 3, sur la base de la figure 4 en introduction, récapitule les résultats des essais d'oxydation sur le fer liquide et le zirconium liquide ainsi que les apports de la thèse aux problématiques de départ.

**Impact de la quantité de gaz oxydant ?**

→ régime réactionnel (réaction n'est pas limitée par l'apport d'espèce gazeuse)  
→ régime « *oxidant starvation* » (réaction limitée par l'apport de matière oxydante et cinétique représentative du transport du gaz oxydant dans le dispositif expérimental).

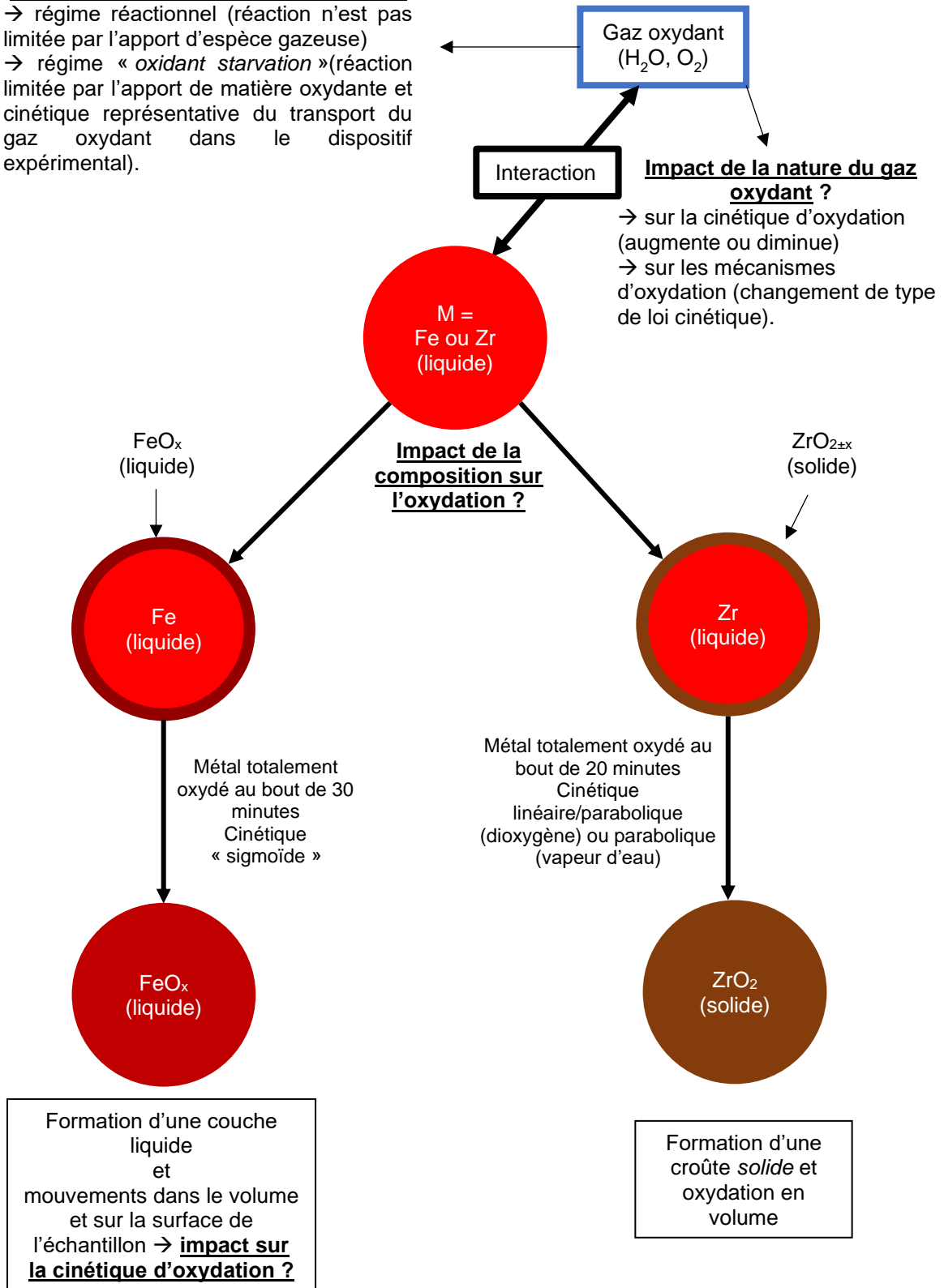


Figure 3 : Schéma récapitulatif des objectifs et apports de la thèse.



- **Perspectives de travail**

Plusieurs perspectives sont envisagées à la suite de ce travail de thèse.

Premièrement, d'un point de vue technologique, plusieurs améliorations peuvent être apportées notamment, une meilleure solution du confinement du gaz afin de limiter l'erreur sur la mesure de dioxygène et de dihydrogène ainsi qu'un changement de design du tube séparateur permettant d'éviter la fissuration et la fracturation du tube séparateur.

Ces deux aspects peuvent être améliorés en fractionnant le tube en séparateur en tronçons emboîtables ce qui faciliterait leur fabrication. D'autre part, lors d'essais d'oxydation, si un tronçon se fracture il peut être facilement remplacé par une pièce similaire ce qui n'est pas le cas des tubes séparateurs utilisés durant ce travail de thèse. La stabilité de l'empilement des tronçons, ainsi que la reprise de dilatations thermiques du montage pourraient être garantis par un système de ressort au niveau de l'actuel chapeau du tube séparateur. Ce système garantirait également une meilleure étanchéité de la section d'essai au niveau du chapeau du tube séparateur et limiterait la fuite du gaz oxydant ainsi que les erreurs de mesure qui en découlent. Par ailleurs, dans le cas de la vapeur d'eau, il serait intéressant d'utiliser un autre moyen de mesure pour suivre l'évolution de la concentration de dihydrogène dans la section d'essai et ainsi réduire l'erreur sur la mesure de dihydrogène.

Une autre amélioration pouvant être apportée au montage est le développement d'une solution de lévitation. L'échantillon serait sous forme de goutte pour éviter les problèmes de pollution de l'échantillon par des éléments extérieurs provenant du creuset. La mise en place d'une solution de lévitation devra être accompagnée d'un changement de moyen de chauffe. En effet, afin de maintenir la goutte de liquide en suspension de manière stable, il faudra que la montée en température soit plus rapide que celle actuellement obtenue par le chauffage par induction. Le chauffage par laser pourrait être une alternative. Mais ce dernier ne permettrait pas de chauffer l'échantillon de manière homogène ce qui pourrait impacter la cinétique d'oxydation mesurée.

Par ailleurs, la mise en place d'une solution de lévitation devra prendre en compte le changement de nature de gaz au cours d'un essai d'oxydation, ainsi que la formation d'une couche d'oxyde pouvant entraîner une déstabilisation de la goutte en lévitation au cours de l'essai.

Deuxièmement, du point de vue des essais d'oxydation, pour compléter l'étude sur le zirconium et le fer à l'état liquide sous dioxygène et vapeur d'eau, il serait pertinent d'effectuer des essais d'oxydation à différentes températures et à différentes pressions partielles de gaz oxydant ( $O_2$  ou  $H_2O$ ). Ces essais permettraient de quantifier l'impact de ces paramètres sur la cinétique et les mécanismes d'oxydation du fer et du zirconium à l'état liquide. Cela permettrait également, dans le cas du zirconium, d'exprimer la constante de vitesse parabolique  $k_p$  en fonction de l'inverse de la température.

Il serait par ailleurs intéressant d'effectuer des essais d'oxydation sur des matériaux présents dans les réacteurs nucléaires comme le zircaloy 2 et 4 ainsi que les aciers inoxydables 304L à l'état liquide sous oxygène et vapeur d'eau. Ces essais permettraient de produire des lois d'oxydation fiables et robustes pouvant être utilisées dans les codes accidents graves. D'autre part, il serait pertinent d'effectuer des essais d'oxydation sur de l'uranium à l'état liquide et des mélanges liquide binaires tels que Fe-Zr, Fe-U, et Zr-U ainsi que sur le mélange ternaire Fe-U-Zr sous dioxygène et vapeur d'eau.

Tous les essais d'oxydation proposés ci-dessus, aideront à mieux comprendre le phénomène d'oxydation des éléments du réacteur ou du corium, au cours d'un accident grave nucléaire. En effet, les lois d'oxydation actuellement implémentées dans les codes accidents graves proviennent d'expériences effectuées dans les années 60 (cas de l'acier 304L [111]) et dans les années 80 (cas du zircaloy [99, 108]) sur des matériaux à l'état solide. Le phénomène d'oxydation existant tout au long de l'accident grave, l'actualisation des lois cinétiques d'oxydation utilisées dans les outils de simulation ne pourra qu'être bénéfique pour la compréhension du déroulement d'un accident grave et la gestion du risque hydrogène.

À long terme, cela permettra de mieux appréhender et gérer le risque d'accident grave nucléaire et d'en limiter les conséquences sur les populations et l'environnement.



## Références bibliographiques

- [1] D. Jacquemain, les accidents graves de fusion du coeur des réacteurs nucléaires de puissance : Etat des connaissances, France: EDP Sciences, 2013.
- [2] B. Sehgal, Nuclear Safety in Light Water Reactors : Severe Accident Phenomenology, Elsevier Science Publishing Co. Inc., 2012.
- [3] Agence Internationale à l'Energie Atomique , «Brochure d'information, échelle internationale des évènements nucléaires et radiologiques».
- [4] J. Duco, «Accidents nucléaires : Three Mile Island,» *Techniques de l'ingénieur* , 2004.
- [5] M. Sanchez-Brusset, Mécanismes d'oxydation de l'acier liquide lors de l'interaction Corium-Béton à haute température en cas d'accident grave de réacteur nucléaire, Génie civil: Université de Perpignan, 2015.
- [6] J. Duco, «Accidents nucléaires : Tchernobyl (URSS),» *Techniques de l'ingénieur*, 2003.
- [7] E. Wattelle et P. Renaud, «L'accident de la centrale japonaise de Fukushima Daiichi,» *Techniques de l'ingénieur*, 2019.
- [8] A. Bentaib, H. Bonneville, C. Caroli, B. Chaumont, B. Clément, M. Cranga, F. Fichot, J. Fleurot, R. Gonzalez, V. Koundy, B. Laurent, J.-C. Micaelli, R. Meignen, F. Pichereau, D. Plassart, E. Raimond, A. Tenaud, J.-P. Van-Dorsselaere, G. Ducros, M. Durin, C. Journeau, D. Magallon, J.-M. Seiler, E. Studer et B. Tourniaire, «R&D relative aux accidents graves dans les réacteurs à eau pressurisée : Bilan et perspectives,» *Rapport IRSN-2006/73 Rev 1 et Rapport CEA-2006/474 Rev 1*.
- [9] A. Pivano, P. Piluso, N. Chikhi, J. Delacroix, P. Fouquart et R. Le Tellier , «Experiments on interactions of molten steel with suboxidized corium crust for in-vessel melt retention,» *Nuclear Engineering and Design*, vol. 355, pp. 1-11, 2019.
- [10] L. Manickam, «An experimental Study on Melt Fragmentation, Oxidation and Steam Explosion during Fuel Coolant Interactions,» KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2018.
- [11] V. Tyrpekl, «Material effect in the fuel-coolant interaction: structural characterization of the steam explosion debris and solidification mechanism,» Other, Université de Strasbourg, 2012.
- [12] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi et B. Sundman, «THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science,» *Calphad*, vol. 26, n°12, pp. 273-312, 2002.
- [13] C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger, M. Kurata, S. Gossé, E. Corcoran, A. Quaini, R. Hania, A. Smith, M. Piro, T. Besmann, P. Turchi, J. Dumas, M. Welland, T. Ogata, B. Lee, J. Kennedy, C. Adkins, M. Bankhead et D. Costa, «TAF-ID: An international thermodynamic database for nuclear fuels applications,» *Calphad*, vol. 72, 2021.
- [14] V. Almyashev, V. Granovsky, V. Khabensky, E. Krushinov, A. Sulatsky, S. Vitol, V. Gusarov, S. Bechta, M. Barrachin, F. Fichot, P. Bottomley, M. Fischer et P. Piluso, «Oxidation effects during corium melt in-vessel retention,» *Nuclear Engineering and Design*, vol. 305, pp. 389-399, 2016.
- [15] A. Sulatsky, V. Almyashev, V. Granovsky, V. Khabensky, E. Krushinov, S. Vitol, V. Gusarov, F. Fichot, L. Carenini, M. Bénédicte, P. Piluso, R. Le Tellier, C. Le Guennic, N. Bakouta, T. Keim et M. Lecomte, «Experimental study of oxidic-metallic melt oxidation,» *Nuclear Engineering and Design*, vol. 363, pp. 1-27, 2020.
- [16] A. Sulatsky, S. Smirnov, V. Granovsky, V. Khabensky, E. Krushinov, S. Vitol, S. Kotova, M. Fischer, S. Hellmann, W. Tromm, A. Miassoedev, D. Bottomley, P. Piluso et M. Barrachin, «Oxidation kinetics of corium pool,» *Nuclear Engineering and Design*, vol. 262, pp. 168-179, 2013.

- [17] M. Zancanaro, N. Bertrand et F. Rebillat, «Definition of Optimized Conditions to Extract Accurate Kinetic Laws from TGA Experiments : Modeling and Validation,» *Oxidation of Metals*, vol. 87, pp. 393-402, 2016.
- [18] N. Hun, «Mécanismes et cinétiques d'oxydation du SiC à hautes températures et à faibles pressions partielles d'oxygène; Application au gainage des réacteurs rapides à gaz,» *Physicochimie de la matière condensée*, Université Bordeaux 1, 2011.
- [19] P. Sarrazin, A. Galerie et J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique*, 2000.
- [20] T. Emi, W. Boorstein et R. Pehlke, «Absorption of Gaseous Oxygen by Liquid Iron,» *Metallurgical Transactions*, vol. 5, pp. 1959-1966, 1974.
- [21] M. Muller, «Etude du processus d'initiation pas laser de la combustion d'un alliage métallique sous atmosphère d'oxygène.,» *Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique*, Poitiers, 2013.
- [22] T. Steinberg, G. Mulholland, B. Wilson et F. Benz, «The combustion of Iron in High-Pressure Oxygen,» *Combustion and Flame*, vol. 89, pp. 221-228, 1992.
- [23] T. Steinberg, J. Kurtz et D. Wilson, «The Solubility of Oxygen in Liquid Iron Oxide During the Combustion of Iron Rods in High-Pressure Oxygen,» *Combustion and Flame*, vol. 113, pp. 27-37, 1998.
- [24] Y. Dah-Wei, «Rapid oxidation of liquid metals - tin and zinc systems,» *Thèse de doctorat*, 1992, The Pennsylvania State University.
- [25] E. Bergsmark, C. Simensen et P. Kofstad, «The Oxidation of Molten Aluminium,» *Materials Science and Engineering*, vol. 120, pp. 91-95, 1989.
- [26] M. Soustelle, *Handbook of Heterogenous Kinetics*, Londres: ISTE Ltd, 2010.
- [27] A. Khawam et D. Flanagan, «Solid-State Kinetic Models : Basics and Mathematical Fundamentals,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n°135, pp. 17315-17328, 2006.
- [28] D. Monceau et B. Pieraggi, «Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain,» *Oxidation of Metals*, vol. 50, n°15-6, pp. 477-493, 1998.
- [29] B. Pieraggi, «Calculations of Parabolic Reaction Rate Constants,» *Oxidation of Metals*, vol. 7, n°13/4, pp. 177-184, 1987.
- [30] J. Païdassi, «Sur la cinétique de l'oxydation du fer dans l'air dans l'intervalle 700-1250°C,» *Acta Metallurgica*, vol. 6, pp. 183-194, 1958.
- [31] A. Goursat et W. Smeltzer, «Kinetics and Morphological Development of the Oxide Scale on iron at High Temperatures in Oxygen at Low Pressure,» *Oxidation of Metals*, vol. 6, n°12, pp. 102-115, 1973.
- [32] L. Jansson et N.-G. Vannerberg, «The effect of the oxygen pressure and the growth of whiskers on the oxidation of pure Fe,» *Oxidation of Metals*, vol. 3, n°15, pp. 453-461, 1971.
- [33] F. Gesmundo et F. Viani, «The formation of multilayer scales in the parabolic oxidation of pure metals-II. Temperature and pressure dependance of the different rate constants\*,» *Corrosion Science*, vol. 18, pp. 231-243, 1978.
- [34] T. Mitchell, D. Voss et E. Butler, «the observation of stress effects during the high temperature oxidation of iron,» *Journal of Materials Science*, vol. 17, pp. 1825-1833, 1982.
- [35] G. Garnaud et R. Rapp, «Thickness of the Oxide Layers Formed During the Oxidation of Iron,» *Oxidation of Metals*, vol. 11, n°14, pp. 193-198, 1977.
- [36] M. Bénard et O. Coquelle, «Nouvelles recherches sur l'oxydation du fer aux températures élevées par la méthodes micrographiques,» chez *Société Française de Métallurgie*, 1946.
- [37] C. Tuck, M. Odgers et K. Sachs, «The oxidation of iron at 950°C in oxygen/water vapour mixtures,» *Corrosion Science*, vol. 9, pp. 271-285, 1969.

- [38] A. Rhamel et J. Tobolski, «Einfluss von wasserdampf und kohlendioxid auf die oxydation von eisen in sauerstoff bei hohen temperaturen,» *Corrosion Science*, vol. 5, pp. 333-346, 1965.
- [39] J. Ehlers, D. Young, E. Smaardijk, A. Tyagi, H. Penkalla, L. Singheiser et W. Quadackers, «Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments,» *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 3428-3454, 2006.
- [40] G. Wallwork, W. Smeltzer et C. Rosa, «The parabolic oxidation kinetics of alpha-zirconium at 850°C,» *Acta Metallica*, vol. 12, pp. 409-415, 1964.
- [41] A. Madeyski, D. Poulton et W. Smeltzer, «Parabolic oxidation kinetics of alpha-zirconium,» *Acta Metallurgica*, vol. 17, pp. 579-584, 1969.
- [42] G. Wallwork, C. Rosa et W. Smeltzer, «Breakaway phenomena in the oxidation of zirconium at 850 and 950°C,» *Corrosion Science*, vol. 5, pp. 113-120, 1965.
- [43] D. Cubicciotti, «The oxidation of zirconium at high temperatures,» vol. 72, pp. 4138-4141, 1950.
- [44] R. Hussey et W. Smeltzer, «The Oxidation Kinetics of Zirconium in the temperature Range 400°-600°C,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 111, n°15, pp. 564-568, 1964.
- [45] R. Hussey et W. Smeltzer, «The Mechanism of Oxidation of zirconium in the Temperature Range 400°-850°C,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 111, n°111, pp. 1221-1224, 1964.
- [46] Z. Koneska, R. Manojlovic et D. Stoevska-Gogovska, «Air-thermal oxidation of zirconium,» *Journal of Engineering & Processing Management*, vol. 9, n°11, pp. 81-85, 2017.
- [47] H.-I. Yoo, B.-J. Koo, J.-O. Hong, I.-S. Hwang et Y.-H. Jeong, «A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 299, pp. 235-241, 2001.
- [48] K. Östhagen et P. Kofstad, «Oxidation of Zirconium and Zirconium-oxygen alloys at 800°C,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 109, n°13, pp. 204-207, 1962.
- [49] J. Pemsler, «Studies on the Oxygen Gradients in Oxidizing Metals,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 112, n°15, pp. 477-484, 1965.
- [50] H. Porte, J. Schnizlein, R. Vogel et D. Fischer, «Oxidation of zirconium and Zirconium alloy,» *Journal of Electrochemical Society*, vol. 107, n°16, pp. 506-515, 1960.
- [51] J. Belle et M. Mallet, «Kinetics of the High Temperature Oxidation of Zirconium,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 101, n°17, pp. 339-342, 1954.
- [52] K. Sense, «On the Oxidation of Zirconium,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 109, n°15, pp. 377-382, 1962.
- [53] N. Lakshmi, H.-I. Yoo et M. Martin, «Oxidation Kinetics of Zirconium Examined by In Situ X-Ray Diffraction,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n°13, pp. 136-141, 2013.
- [54] M. Mallet, W. Albrecht et R. Bennett, «Reaction of Zirconium with Water Vapour at Subatmospheric Pressures,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 104, n°16, pp. 359-352, 1957.
- [55] R. Westerman, «High-Temperature Oxidation of Zirconium and Zircaloy-2 in Oxygen and Water Vapour,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 111, n°12, pp. 140-147, 1964.
- [56] R. Pawel et J. Campbell, «The Oxidation of Pure Zirconium in Steam from 1000 to 1416°C,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 128, n°19, pp. 1999-2005, 1981.
- [57] N. Chikhi, P. Fouquart, J. Delacroix et P. Piluso, «Measurement of Type 304L Stainless Steel and 16MND5 Ferritic Steel Density and Surface Tension: Possible Impact fir Stratified Molten Poll,» *Nuclear Technology*, vol. 205, pp. 200-212, 2019.
- [58] B. Turquais, «Modélisation et caractérisation de matériaux liquides à très haute température [1500 ; 2500 °C] par induction électromagnétique et pyrroreflectométrie,» Thèse, Université Grenoble Alpes, 2022.

- [59] A. Pivano, P. Piluso, N. Chikhi, J. Delacroix, P. Fouquart et R. Le Tellier, «Experiments on interactions of molten steel with suboxidized corium crust for in-vessel melt retention,» *Nuclear Engineering and Design*, vol. 355, p. 110271, 2019.
- [60] K. Plevacova, Etude des matériaux sacrificiels absorbants et diluants pour le contrôle de la réactivité dans le cas d'un accident hypothétique de fusion du coeur de réacteurs de quatrième génération, Thèse: Université d'Orléans, 2010.
- [61] T. Ishikawa, Y. Ito, J. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe et T. Masaki, «spectral emissivity measurements of liquid refractory metals by spectrometers combined with an electrostatic levitator,» *Measurement Science and Technology*, vol. 23, 2012.
- [62] H. Watanabe, M. Susa, H. Fukuyame et K. Nagata, «Phase (Liquid/Solid) Dependence of the Normal Spectral Emissivity for Iron, Cobalt and Nickel at Melting Points,» *International Journal of Thermophysics*, vol. 24, n°12, pp. 473-488, 2003.
- [63] Y. Touloukian et D. DeWitt, Thermal Radiative Properties-Nonmetallic Solids, New-York: IFI Plenum Data Corporation, 1972.
- [64] L. Brissonneau, H. Ikeuchi, P. Piluso, J. Gousseau, C. David, V. Testud, J. Roger, V. Bouyer, T. Kitagaki, A. Nakayoshi, S. Dubois et T. Washiya, «material characterization of the VULCANO corium concrete interaction test with concrete representative of Fukushima Daiichi Nuclear Plants,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 528, pp. 1-18, 2020.
- [65] R. Guinebretière, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, instrumentation et étude de la microstructure 2ème édition revue et augmentée, Paris: Lavoisier, 2006.
- [66] G. Vitter, «Jauges électrochimiques à oxygène pour contrôles industriels,» Thèse, INPG, 1980.
- [67] G. Bouchoux et M. Sablier, «Spectrométrie de masse - Principe et appareillage,» *Techniques de l'Ingénieur*, 2005.
- [68] J. Arianer, «Techniques du Vide,» DEA, 2006.
- [69] W. Umrath, «Fundamentals of Vacuum Technology».
- [70] A. Khawam et R. Douglas, «Solid-State Kinetics Models: Basics and Mathematical Fundamentals,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 110, n°135, pp. 17315-17328, 2008.
- [71] T. Emi, W. Boorstein et R. Pehlke, «Absorption of Gaseous Oxygen by Liquid Iron,» *Metallurgical Transactions*, vol. 5, pp. 1959-1966, 1974.
- [72] C. Agca, J. C. Neufeind, J. W. McMurray, R. Weber et A. Navrotsky, «Melting Temperature Measurement of refractory Oxide Ceramics as a Function of Oxygen Fugacity using Containerless Methods».
- [73] S. Minowa, M. Kato et M. Yamada, «Study on the Formation and Reduction of Hercynite (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),» *Transactions I.S.I.J.*, vol. 6, pp. 80-88, 1966.
- [74] R. J. Hill, «X-ray powder diffraction profile refinement of synthetic hercynite,» *American Mineralogist*, vol. 69, pp. 937-942, 1984.
- [75] M.-A. Van Ende, M. Guo, J. Proost, B. Blanpain et P. Wollants, «Formation and Morphology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Inclusions at the Onset of Liquid Fe Deoxidation by Al Addition,» *ISIJ International*, vol. 51, n°11, pp. 27-34, 2011.
- [76] P. Yan, L. Pandelaers, M. Guo et B. Blanpain, «Interfacial Reactions at Early Stages of Mn Addition to Liquid Fe,» *ISIJ International*, vol. 54, n°16, pp. 1209-1217, 2014.
- [77] Y. Wang, A. Karasev, J. H. Park, W. Mu et P. G. Jönsson, «Interfacial Phenomena and Inclusion Formation Behavior at Early Melting Stages of HCF<sub>e</sub>Cr and LCF<sub>e</sub>Cr Alloys in Liquid Iron,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2021.
- [78] M. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill, 1974.
- [79] K. Ogino, S. Hara, T. Miwa et S. Kimoto, «The Effect of Oxygen Content in Molten Iron on the Interfacial Tension between Molten Iron and Slag,» *Transaction ISIJ*, vol. 24, pp. 522-531, 1984.

- [80] M. J. Assael, K. Kakosimos, R. M. Banish, J. Brillo, I. Egry, R. Brooks, P. N. Queded, K. C. Mills, A. Nagashima, Y. Sato et W. A. Wakeham, «Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Aluminium and Liquid Iron,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 35, n°11, pp. 285-300, 2006.
- [81] F. Millot, J. Rifflet, G. Wille et V. Sarou-Kanian, «Density and surface tension of liquid iron oxides,» 18th European Conference on Thermophysical Properties, Pau, 2008.
- [82] E. Kapilashrami, A. Jakobsson, A. Lahiri et S. Seetharaman, «Studies of the Wetting Characteristics of Liquid Iron on Dense alumina by the X-Ray Sessile Drop Technique,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 34B, pp. 193-199, 2003.
- [83] H. Sun, K. Nakashima et K. Mori, «Influence of Slag Composition on Slag-Iron Interfacial Tension,» *ISIJ International*, vol. 46, n°13, pp. 407-412, 2006.
- [84] E. Ricci, E. Arato, A. Passerone et P. Costa, «Oxygen tensioactivity on liquid-metal drops,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 117, pp. 15-32, 2005.
- [85] Y. Chung et A. Cramb, «Dynamic and Equilibrium Interfacial Phenomena in Liquid Steel-Slag Systems,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 31B, pp. 957-971, 2000.
- [86] Y. Chung et A. Cramb, «Direct observation of spontaneous emulsification and associated interfacial phenomena at the slag-steel interface,» *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 356, pp. 981-993, 1998.
- [87] K. Mills, E. Hondros et Z. Li, «Interfacial phenomena in high temperature processes,» *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 2403-2409, 2005.
- [88] M. Rhamdhani, K. Coley et G. Brooks, «Role of the oxygen in interfacial phenomena during high temperature reactions,» chez *43rd Annual Conference of Metallurgist of CIM*, Ontario.
- [89] M. Muller, H. El-Rabii et R. Fabbro, «Liquid Phase Combustion of Iron in an Oxygen Atmosphere,» *Journal of Materials Science*, pp. 1-15, 2015.
- [90] R. Chen et W. Yuen, «Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen,» *Oxidation of Metals*, vol. 59, n°15/6, pp. 433-468, 2003.
- [91] L. Jansson et N.-G. Vannerberg, «The Effect of the Oxygen Pressure and the Growth of Whiskers on the Oxidation of Pure Fe,» *Oxidation of Metals*, vol. 3, n°15, pp. 453-461, 1971.
- [92] C. Le Coadou, «Caractérisation de films de zircone yttrée et développement d'un procédé de brasage avec du TA6V pour des applications biomédicales,» Matériaux, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [93] Y. Dali, «Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes.,» Sciences de l'ingénieur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [94] A. Sinhamahapatra, J.-P. Jeon, J. Kang, B. Han et J.-S. Yu, «Oxygen-Deficient Zirconia (ZrO<sub>2-x</sub>): A New Material for Solar Light Absorption,» *Nature*, pp. 1-8, 2016.
- [95] D. Douglass et C. Wagner, «The Oxidation of Oxygen-Deficient Zirconia and Its Relationship to the Oxidation of Zirconium,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 113, n°17, pp. 671-676, 1966.
- [96] D. Wang, Y. Guo, K. Liang et K. Tao, «Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement,» *Science in China*, vol. 42, n°11, pp. 80-86, 1999.
- [97] Z. Chen, «Relation microstructure et propriété mécanique des films de ZrO<sub>2</sub> obtenus par MOCVD,» chez *Autre*, Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [98] J. Abriata, J. Garcés et R. Versaci, «The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System,» *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 7, n°12, pp. 116-124, 1968.
- [99] J. Prater et E. Courtright, «Oxidation of Zircaloy-4 in Steam at 1300 to 2400°C,» *Zirconium in the Nuclear Industry : Seventh International Symposium*, pp. 489-503, 1987.

- [100] W. Haynes, D. Lide et J. Bruno, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Taylor & Francis Group, 2017.
- [101] G. Wallwork, W. Smeltzer et C. Rosa, «The Parabolic Oxidation Kinetics of Alpha-Zirconium at 850°C,» *Acta Metallurgica*, vol. 12, pp. 409-415, 1964.
- [102] A. Madeyski, D. Poulton et W. Smeltzer, «Parabolic Oxidation Kinetics of Alpha-Zirconium,» *Acta Metallurgica*, vol. 17, pp. 579-584, 1969.
- [103] H. Yoo, B.-J. Koo, J.-O. Hong, I.-S. Hwang et Y.-H. Jeong, «A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 299, pp. 235-241, 2001.
- [104] C. Dominguez, «Steam oxidation of boron carbide-stainless steel liquid mixtures,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 427, pp. 140-151, 2012.
- [105] S. Yamanaka, T. Nishizaki, M. Uno et M. Katsura, «Hydrogen dissolution into zirconium oxide,» *Journal of Alloys and Compounds*, Vols. 1 sur 2293-295, pp. 38-41, 1999.
- [106] M. Veshchunov et A. Berdyshev, «Modelling of hydrogen absorption by zirconium alloys during high temperature oxidation in steam,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 255, pp. 250-262, 1998.
- [107] I. Turque, «Effet de fortes teneurs en hydrogène sur les propriétés métallurgiques et mécaniques des gaines en alliages de zirconium après incursion à haute température,» Matériaux, Université Paris sciences et lettres, 2016.
- [108] V. Urbanic et T. Heidrick, «High-Temperature Oxidation of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 in steam,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 75, pp. 251-261, 1978.
- [109] G. Schanz, B. Adroguer et A. Volchek, «Advanced treatment of zircaloy cladding high-temperature oxidation in severe accident code calculations Part.I Experimental database and basic modeling,» *Nuclear Engineering and Design*, vol. 232, pp. 75-84, 2004.
- [110] B. Mazères, «Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation et des transformations de phases associées dans les gaines en alliage de zirconium,» Science et Génie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2013.
- [111] J. Bittel, L. Sjodahl et J. White, «Oxidation of 304L Stainless Steel by Steam and by Air,» *Corrosion-NACE*, vol. 25, n°11, pp. 7-14, 1969.



## Annexe 1

L'annexe 1 présente le certificat matière du zirconium utilisé lors des essais d'oxydation sous dioxygène et vapeur d'eau.

**Certificate of Analysis**

Product Name:  
Zirconium – rod, diam. 6.35 mm, ≥99% trace metals basis

Product Number: 267724  
Batch Number: MKCK3793  
Brand: ALDRICH  
CAS Number: 7440-67-7  
Formula: Zr  
Formula Weight: 91.22 g/mol  
Quality Release Date: 03 JUL 2019

**Zr**

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Conforms	Conforms
Grey		
Appearance (Form)	Conforms	Conforms
Rods		
Diameter	Conforms	Conforms
6.35 mm		
ICP Major Analysis	Confirmed	Confirmed
Confirms Zr Component		
Trace Metal Analysis	≤ 10000 ppm	812 ppm
Aluminum (Al)		113 ppm
Barium (Ba)		<1 ppm
Beryllium (Be)		<1 ppm
Calcium (Ca)		3 ppm
Chromium (Cr)		73 ppm
Copper (Cu)		15 ppm
Iron (Fe)		553 ppm
Lithium (Li)		9 ppm
Magnesium (Mg)		<1 ppm
Manganese (Mn)		16 ppm
Strontium (Sr)		1 ppm
Titanium (Ti)		31 ppm
Purity	Meets Requirements	Meets Requirements
>=99% Based On Trace Metals Analysis		
Purity excludes Hafnium		

## Annexe 2

Cette annexe présente le travail de modélisation de la chambre d'oxydation haute température du dispositif VITOX effectué durant un stage.

### • Objectif

Ce travail de modélisation vient en support de la partie expérimentale (Figure 1). Ce modèle fournit des informations importantes telles que la répartition de l'oxygène dans la chambre haute température VITOX et la quantité d'oxygène disponible au plus près de l'interface échantillon/gaz.

Les objectifs de cette modélisation sont de :

- représenter le transfert de masse externe de l'oxygène du réservoir vers l'interface de l'échantillon dans la chambre haute température VITOX (Figure 1),
- estimer la répartition de l'oxygène dans la chambre haute température en condition d'essais, inaccessible expérimentalement.

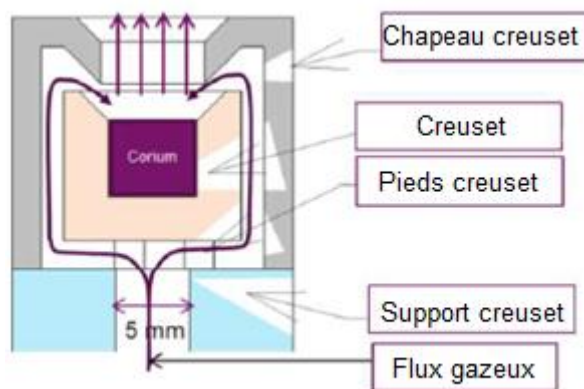


Figure 1 : Schéma de la chambre haute température VITOX et représentation du flux gazeux (en violet).

Cette modélisation a été effectuée par le biais du logiciel COMSOL et à l'aide du module « Convection-Diffusion Equation (cdeq) ».

### • Résultats

- Étude aérodynamique stationnaire

Différentes conditions limites ont été définies dans le cadre de l'étude aérodynamique et sont données figure 2.

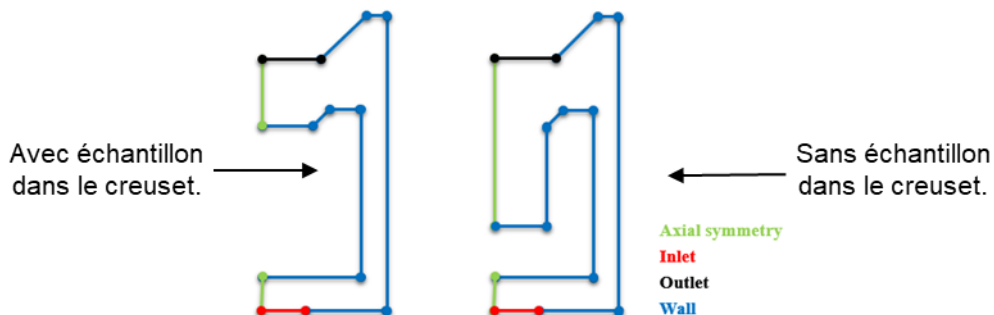


Figure 2 : Conditions limites du modèle aérodynamique.

Les conditions limites définies pour l'entrée du gaz oxydant (« Inlet » dans la Figure 2) sont les suivantes :

$u = -U_0 n$  avec  $U_0 = v_c * \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)$  où  $v_c = 14,184 \text{ m/s}$  et  $R = 2,5 \text{ mm}$  représentent respectivement la vitesse d'entrée maximale et le rayon de la section d'entrée.

Les conditions limites définies pour la sortie du gaz oxydant (« Outlet » dans la Figure 2) sont les suivantes :

$[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)]n = -p_0' n$  avec  $p_0' \leq p_0$  et  $p_0 = 0 \text{ Pa}$

La condition limite définie aux parois du creuset (« Wall » dans la Figure 2) est  $U=0$ .

Cette étude a été menée pour trois valeurs du nombre de Reynolds (Re) (Équation 1) : 34, 4 ; 172 (correspond au Re des essais VITOX) et 860.

$$Re = \frac{VL_c}{\nu}, \quad \text{Équation 1}$$

avec  $V$  la vitesse caractéristique du fluide (en  $\text{m.s}^{-1}$ ),  $L_c$  la dimension caractéristique (en  $\text{m}$ ) et  $\nu$  la viscosité cinématique du fluide (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Il est alors possible de déterminer l'influence des champs de vitesse ( $v_c$ ) sur l'aérodynamique du gaz oxydant dans la chambre haute température VITOX. Il a été montré que plus la valeur du nombre de Reynolds est importante plus le flux gazeux est instable c'est-à-dire qu'il va y avoir une séparation du flux et apparition de couches limites (Figure 3) notamment près de la surface de l'échantillon et dans le coin bas droit de la chambre. Il est possible que la couche limite près de la surface de l'échantillon favorise la circulation du gaz et la diffusion de l'oxygène.

Afin de vérifier cette hypothèse une étude portant sur les mécanismes couplés de convection et de diffusion de l'oxygène dans la chambre haute température VITOX a été menée. Pour cela deux grandeurs ont été intégrées dans le modèle : le nombre de Péclet (Pe) (Équation 2) qui permet de prendre en compte la compétition entre diffusion et convection. Le nombre de Sherwood (Sh) (Équation 3) permet de tenir compte du transfert de masse de l'oxygène.

$$Pe = \frac{L_c V}{D}, \quad \text{Équation 2}$$

avec  $L_c$  la longueur caractéristique (en  $\text{m}$ ),  $V$  la vitesse caractéristique du fluide (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) et  $D$  le coefficient de diffusion (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

$$Sh = \frac{K_c L_c}{D}, \quad \text{Équation 3}$$

avec  $K_c$  le coefficient de transfert de masse (en  $\text{m.s}^{-1}$ ),  $L_c$  la longueur caractéristique (en  $\text{m}$ ) et  $D$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'argon (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

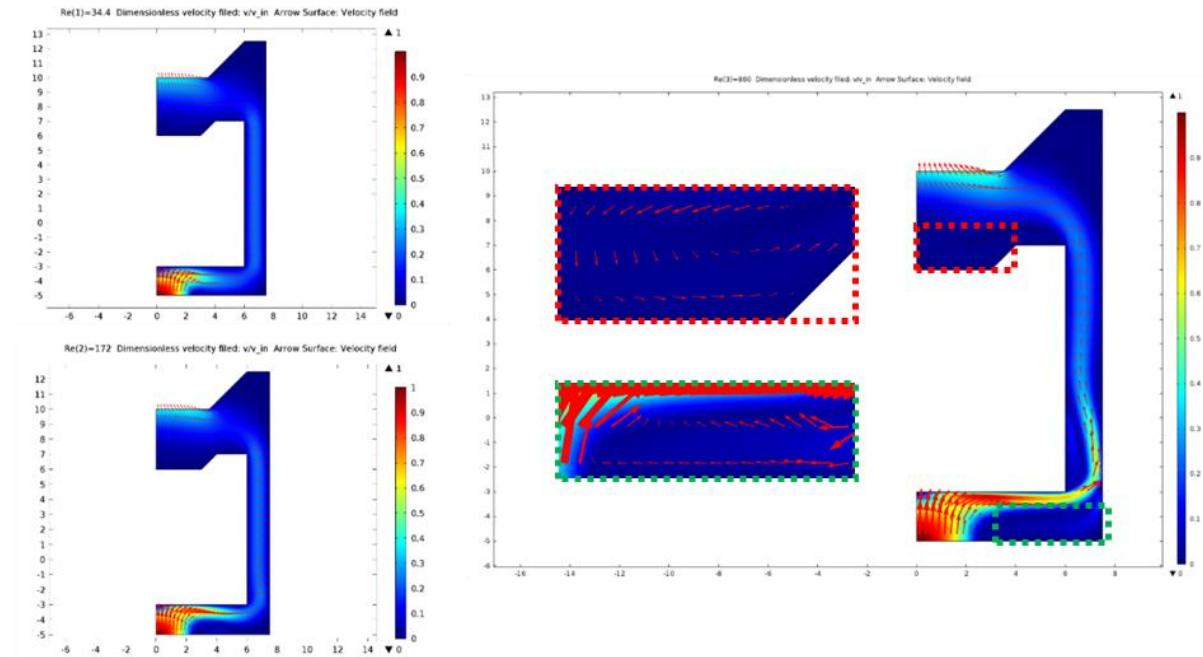


Figure 3 : Représentation des champs de vitesse dans la chambre haute température VITOX pour  $Re = 34,3 ; 172$  et  $860$ .

- Étude de diffusion et de convection stationnaire

Les différentes conditions limites définies sont données sur la figure 4.

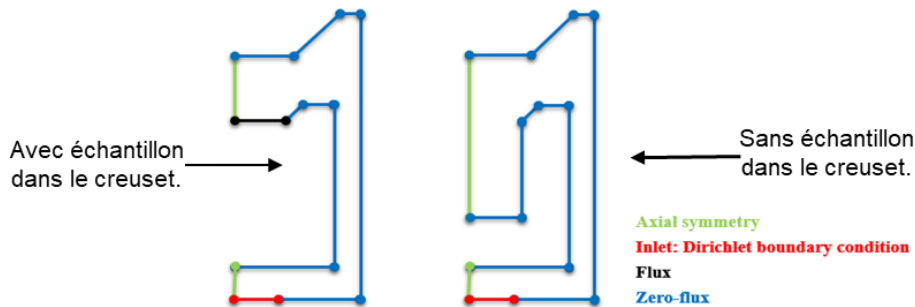


Figure 4 : Conditions limites du modèle de convection et de diffusion.

Les conditions limites définies pour l'entrée du gaz oxydant (« Inlet » dans la Figure 4) sont les suivantes :

- $C_0 = r$  et  $g_{réaction} = -\mu$  avec  $C_0 = c_{Oin} * \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)$  mol/m<sup>3</sup> où  $c_{Oin}$  est la concentration maximale en entrée et  $R$  le rayon de l'orifice (ici, l'hypothèse définie est que le profil de concentration est de type convectif).

Les conditions limites définies pour la sortie du gaz oxydant (« Flux » dans la Figure 4) sont les suivantes :

- $-n \cdot (-c \nabla c_0) = g - qc_0$  et  $\nabla = \left[\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z}\right]$  avec  $g = 0$  et  $q = cDiff * \frac{Sh}{L_{ext}}$  avec la corrélation  $Sh = f(Re, Pe)$  représentative du transfert de masse dans le cas de plaque infinie.

Les conditions limites définies aux parois du creuset («Zero-Flux » dans la Figure 4) sont les suivantes :

- $-n \cdot (-c \nabla c_0) = 0$  et  $\nabla = \left[\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z}\right]$

Cette modélisation a été effectuée pour deux valeurs extrêmes de Péclet : 20,2 et 505. La valeur du nombre de Reynolds est fixée à 172 c'est-à-dire représentative des essais VITOX (Figure 5) :

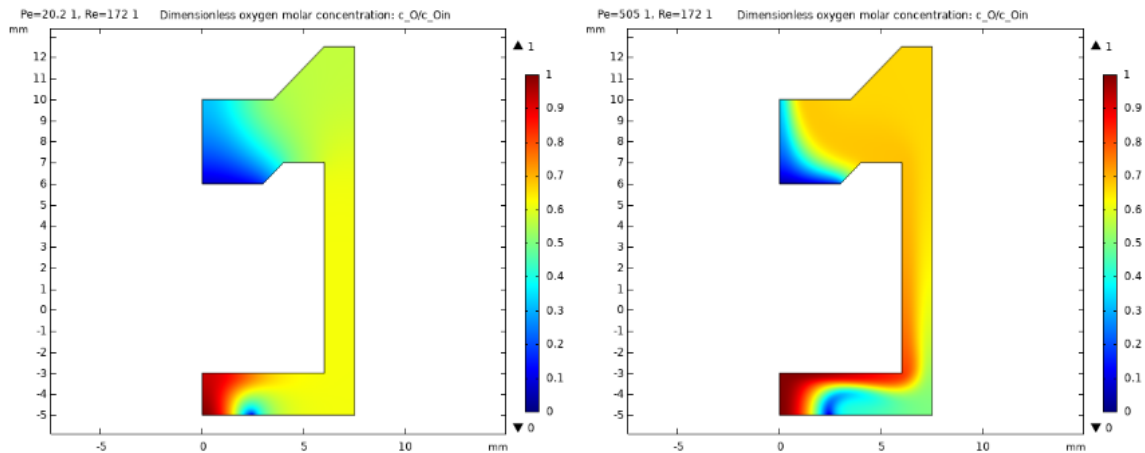


Figure 5 : Répartition de la concentration molaire dans la chambre haute température VITOX.

Cette modélisation montre que pour des faibles valeurs de Péclet (20,2), le phénomène de diffusion tend à homogénéiser la concentration molaire d'oxygène dans la chambre haute température VITOX. *A contrario*, pour des hautes valeurs de Péclet (505), la répartition concentration molaire d'oxygène est tributaire de l'écoulement gazeux dans la section d'essai VITOX. Il est à noter que la concentration molaire à la surface de l'échantillon est de 0 mol/m<sup>3</sup>, cela signifie que l'échantillon consomme tout l'oxygène disponible dans cette zone. Cette constatation révèle l'impact significatif du transfert de masse de l'oxygène de l'atmosphère vers l'échantillon sur le phénomène de diffusion de l'oxygène. Afin de mieux comprendre les mécanismes prépondérants de ce phénomène, la corrélation de l'équation 4 a été utilisée pour mettre en évidence l'impact de la valeur du coefficient de transfert de masse sur la diffusion de l'oxygène.

$$Sh = f(Re, Pe)$$

Équation 4

avec Sh le nombre de Sherwood représentatif du transfert de masse, Pe le nombre de Péclet et Re le nombre de Reynolds.

Le coefficient de transfert de masse de l'oxygène depuis l'atmosphère vers l'échantillon a été multiplié par 0,1 ; 0,01 et 0,001 pour des nombres de Reynolds (172) et de Péclet (101) fixes et représentatifs des essais VITOX ( Figure 6).

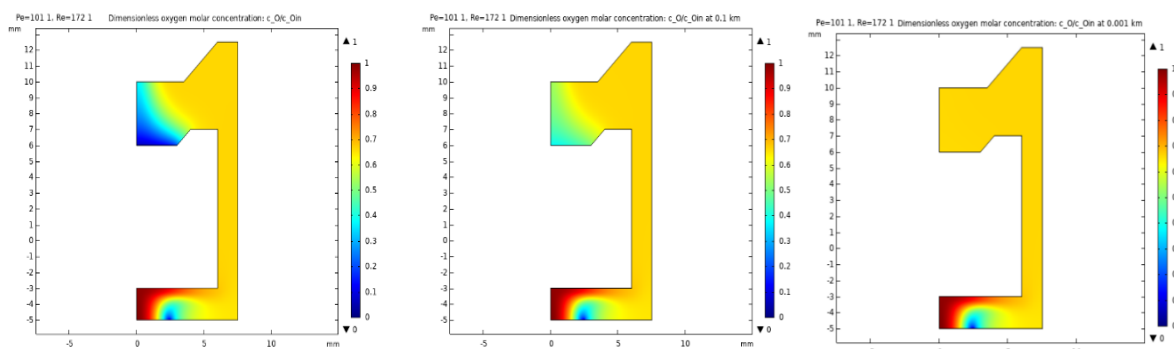


Figure 6 : Distribution de la concentration d'oxygène dans la chambre haute température VITOX pour des distributions en oxygène multipliées par 1, 0,1 et 0,001.

Au regard de la figure 6, il s'avère que lorsque le coefficient du transfert de masse diminue, la distribution en oxygène a tendance à s'homogénéiser dans la chambre haute température. Il y a donc une influence prépondérante du transfert de masse sur la distribution en oxygène dans la section d'essai. La distribution en oxygène dans la section d'essai ne dépendra que de la consommation de l'oxygène par l'échantillon.

- Étude aérodynamique couplée au transport chimique transitoire

Une étude en régime transitoire a également été menée afin d'estimer la durée du régime transitoire avant l'installation d'un régime permanent d'un point de vue de la distribution de la concentration d'oxygène. Dans des conditions d'écoulement similaire aux essais d'oxydation ( $Re=172$  et  $Pe=101$ ), il s'avère que le régime permanent s'installe moins 0,1 s après injection du gaz oxydant dans le banc d'essai VITOX (Figure 7).

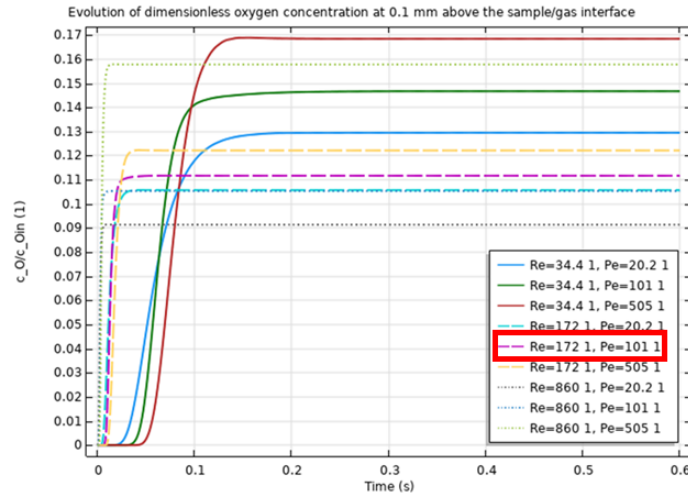


Figure 7 : Évolution de la concentration d'oxygène à 0,1 mm de la surface de l'échantillon en fonction du temps.

La mise en place du régime permanent d'un point de vue de la distribution de la concentration d'oxygène dans la chambre d'oxydation n'est pas limitante lors d'un essai d'oxydation VITOX au regard des échelles de temps mises en jeu.

## Annexe 3

Caractéristique des creusets en alumine et en zircone utilisés lors des essais d'oxydation sur le fer et la zircone à l'état liquide sous dioxygène et vapeur d'eau.

	Unités	Alumine AF997PY	Zircone Y-FSZ
Composition (%massique)		99,7 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92% ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Couleur		Ivory	White
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	3,86	5,85
Porosité ouverte	Volume %	0	0
Dureté	HV	1800	1000
Résistance en flexion 3 points à température ambiante	MPa	300	150
Résistance en compression à température ambiante	MPa	2000	-
Module d'élasticité (E)	GPa	370	200
Ténacité à la rupture	Mpa (m) <sup>1/2</sup>	4,5	6
Coefficient de dilatation thermique (entre la température ambiante et 1000°C)	x 10 <sup>-6</sup>	8,6	10
Conductivité thermique (entre 20°C et 100°C)	W/mK	26	2
Résistance aux chocs thermiques		+	++
Température d'utilisation maximale	°C	1700	1000-2300
Résistance diélectrique	kV/mm	20	-

## Annexe 4

Cette annexe présente la méthode utilisée pour déterminer si la fonction sigmoïde permet de décrire l'évolution du taux d'oxydation statique en fonction du temps des essais sur le fer liquide sous dioxygène.

D'après Khawam et al. [70], la fonction sigmoïde est décrite par l'équation 1.

$$\alpha(t) = 1 - \exp^{-kt^n} \quad \text{Équation 1 [70]}$$

- n un nombre entier compris entre 2 et 4,
- k la constante de vitesse de réaction (en s<sup>-1</sup>),
- t le temps (en s).

Une seconde méthode a donc été utilisée en place. Cette dernière consiste à trouver une expression de  $\alpha(t)$  égale au produit de la constante de vitesse de réaction k et du temps (chapitre 2 section II-6.4.1). L'obtention d'une droite dans ce cas permet de déterminer la valeur de k.

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt \quad \text{Équation 2 [70]}$$

L'application graphique de l'équation 2 avec le taux d'oxydation statique  $\alpha_{\text{stat}}$  est représentée sur la figure 1.

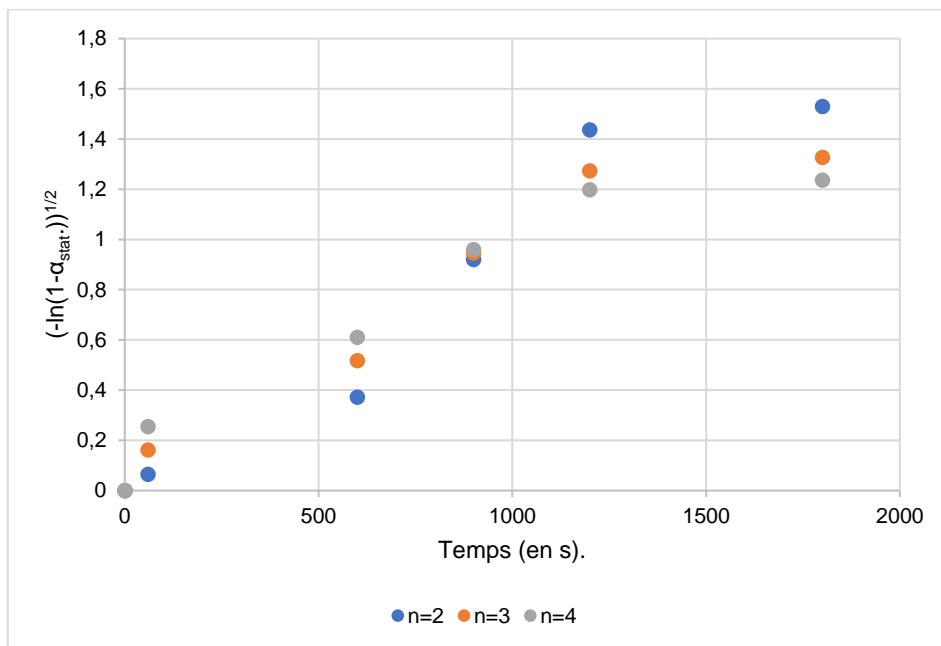


Figure 1 : Application de l'Équation sur le taux d'oxydation statique en fonction du temps.

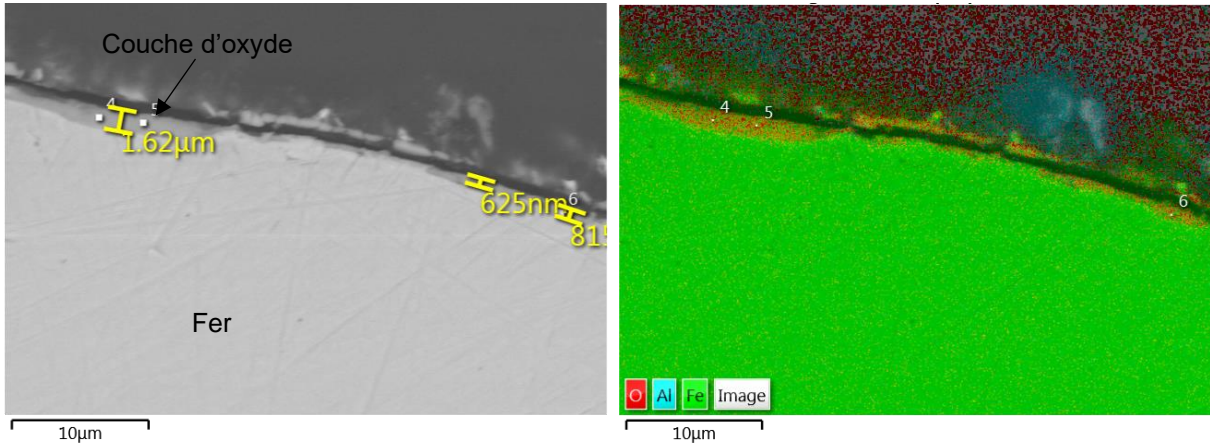
Pour des puissances n comprises entre 2 et 4, la linéarité de la fonction définie Équation n'est pas vérifiée.



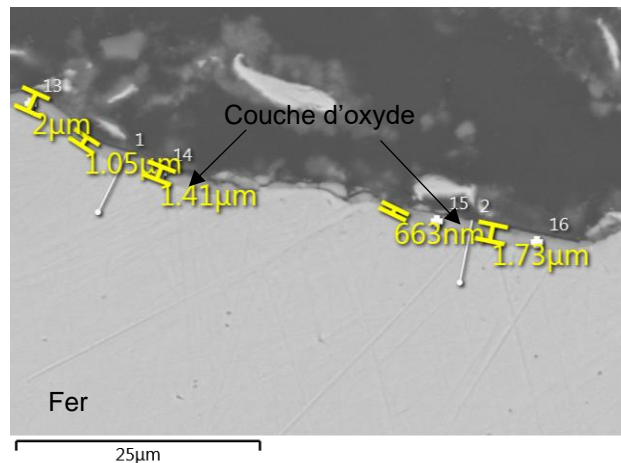
## Annexe 5

Cette annexe présente les principales analyses effectuées par MEB-EDS sur l'échantillon Fe-O2-1, représentatif de cette famille d'essais. Deux régions ont été sélectionnées pour cette analyse : la couche d'oxyde à la surface de la phase métallique et les globules de FeO<sub>x</sub> présents dans la phase de fer métallique.

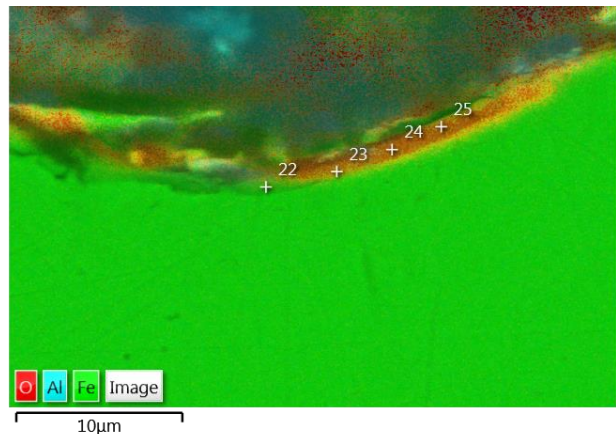
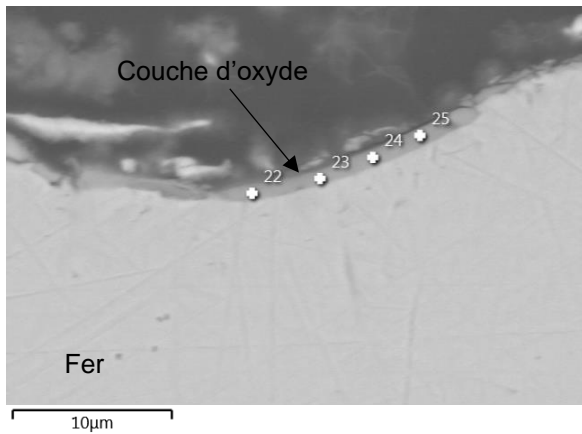
- Couche d'oxyde à la surface de la phase métallique



Descriptif de spectre	Spectre 4	Spectre 5	Spectre 6
O (en %at.)	52,78	51,80	47,40
Al (en %at.)	0,75	0,71	0,63
Fe (en %at.)	46,47	47,50	51,97
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00

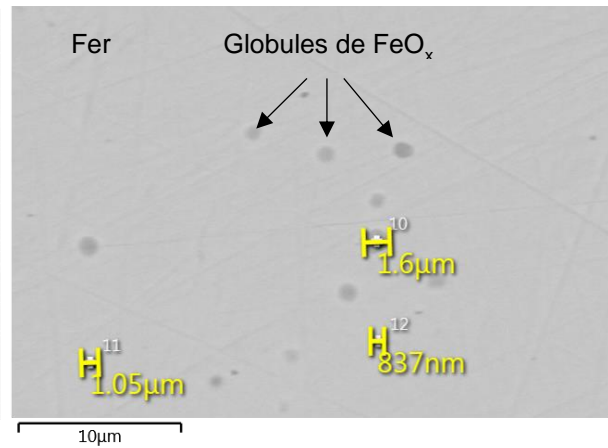
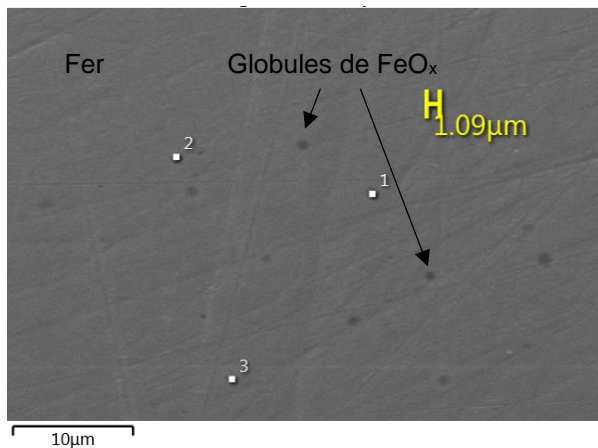


Descriptif de spectre	Spectre 17	Spectre 18	Spectre 19	Spectre 20	Spectre 21
O (en %at.)	42,38	35,45	35,26	34,88	35,74
Fe (en %at.)	57,62	64,55	64,74	65,12	64,26
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

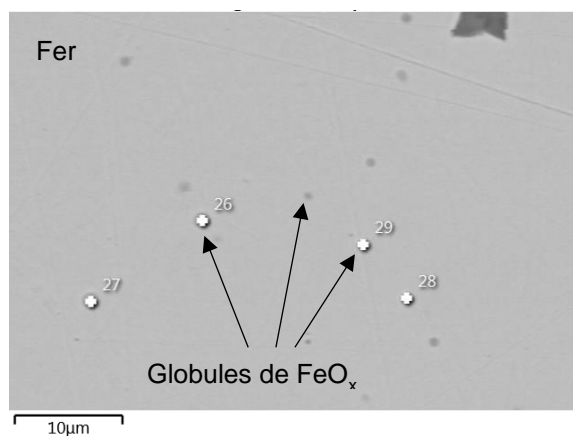
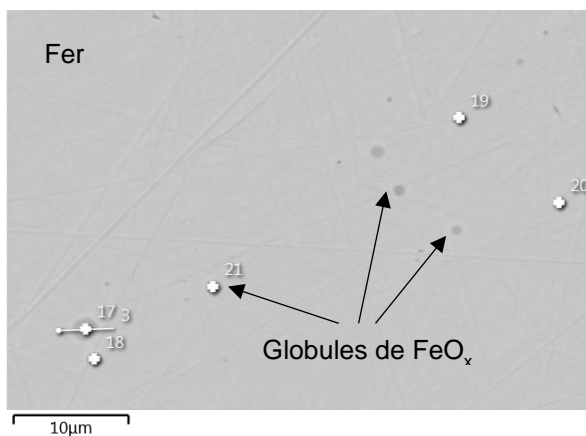


Descriptif de spectre	Spectre 22	Spectre 23	Spectre 24	Spectre 25
O (en %at.)	51,05	52,58	54,36	55,86
Al (en %at.)	0,77	0,60	0,45	0,47
Fe (en %at.)	48,18	46,81	45,19	43,67
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00

- **Globules de FeO<sub>x</sub> dans la phase de fer métallique**



Descriptif de spectre	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3	Spectre 10	Spectre 11	Spectre 12
O (en %at.)	32,64	29,30	29,95	40,49	36,81	29,95
Fe (en %at.)	67,36	70,70	70,05	59,51	63,19	70,05
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



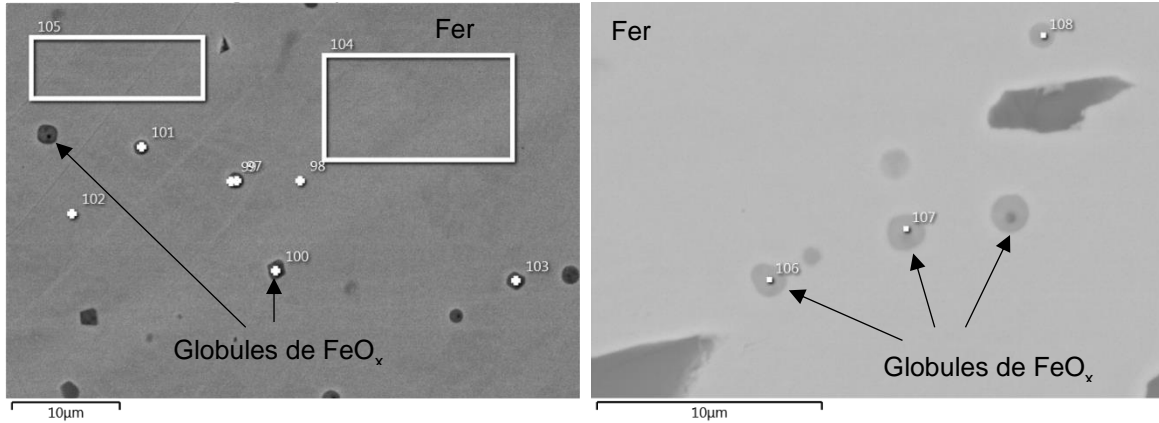
Descriptif de spectre	Spectre 17	Spectre 18	Spectre 19	Spectre 20	Spectre 21
O (en %at.)	42,38	35,45	35,26	34,88	35,74
Fe (en %at.)	57,62	64,55	64,74	65,12	64,26
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 26	Spectre 27	Spectre 28	Spectre 29
O (en %at.)	40,20	39,42	33,53	32,79
Fe (en %at.)	59,80	60,58	66,47	67,21
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00

## Annexe 6

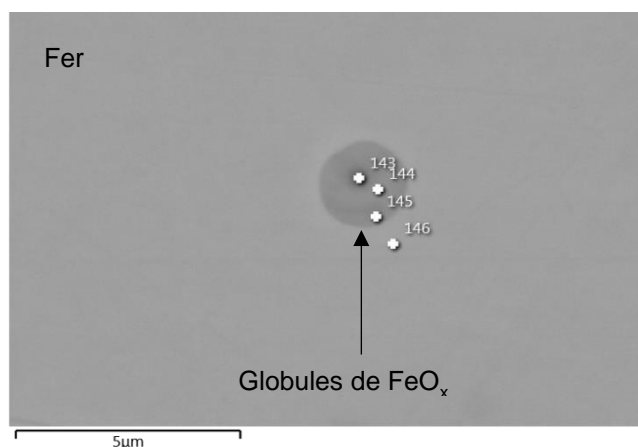
Cette annexe présente les principales analyses effectuées par MEB-EDS sur l'échantillon Fe-O2-10. Trois zones ont été sélectionnées pour cette analyse : la couche d'oxyde à la surface de la phase métallique, les globules de FeO<sub>x</sub> présents dans la phase de fer métallique et l'hercynite Fe<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

- **Couche d'oxyde à la surface de la phase métallique**



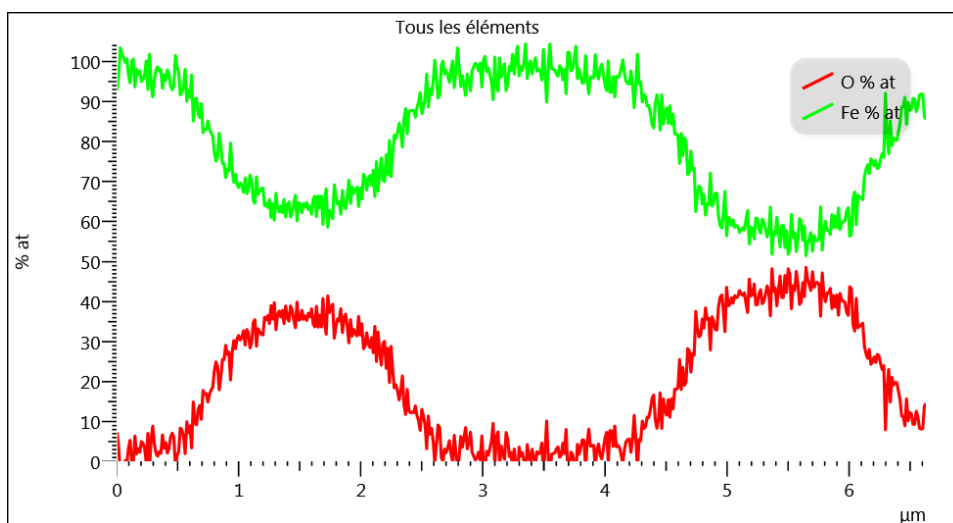
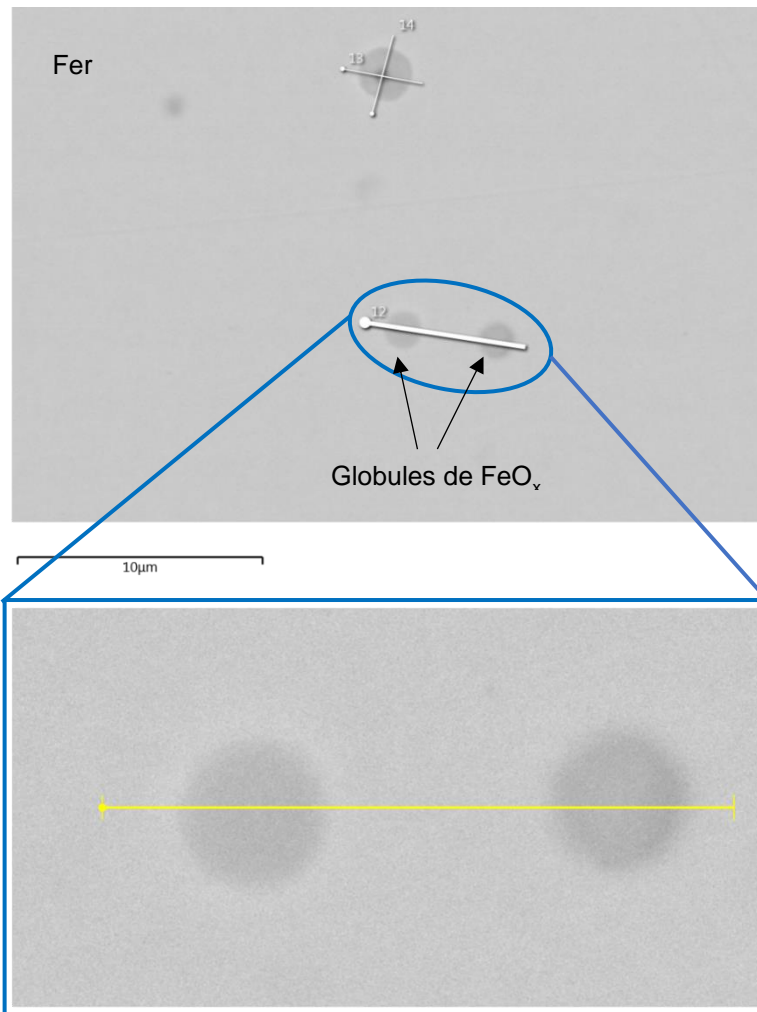
Descriptif de spectre	Spectre 97	Spectre 98	Spectre 99	Spectre 100	Spectre 101	Spectre 102
O (en %at.)	41,88		36,65	41,85	37,90	
Fe (en %at.)	58,12	100,00	63,35	58,15	62,10	100,00
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 103	Spectre 104	Spectre 105	Spectre 106	Spectre 107	Spectre 108
O (en %at.)	41,43			40,72	43,11	35,24
Fe (en %at.)	58,57	100,00	100,00	59,28	56,89	64,76
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

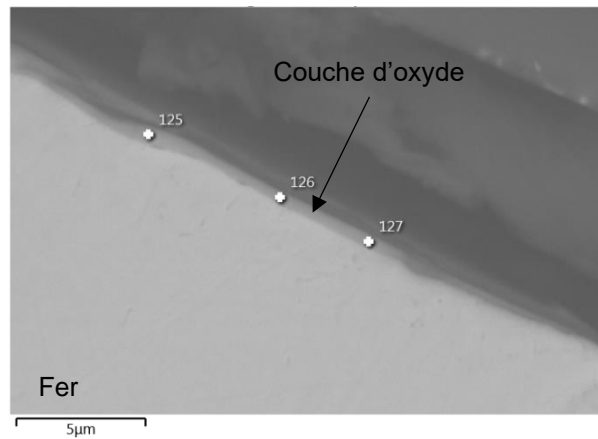
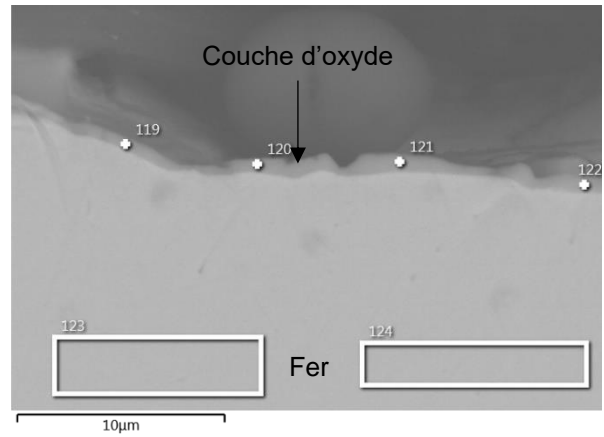
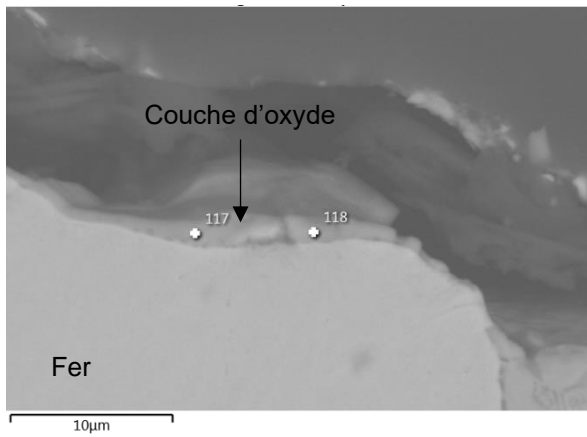


Descriptif de spectre	Spectre 143	Spectre 144	Spectre 145	Spectre 146
O (en %at.)	30,45	44,88	39,29	
Fe (en %at.)	69,55	55,12	60,71	100,00
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00

La figure ci-dessous montre des globules  $\text{FeO}_x$  dans une phase fer. Une ligne quantitative tracée au travers de deux globules montre l'évolution de la fraction atomique de fer et d'oxygène en fonction de la longueur de la ligne quantitative.



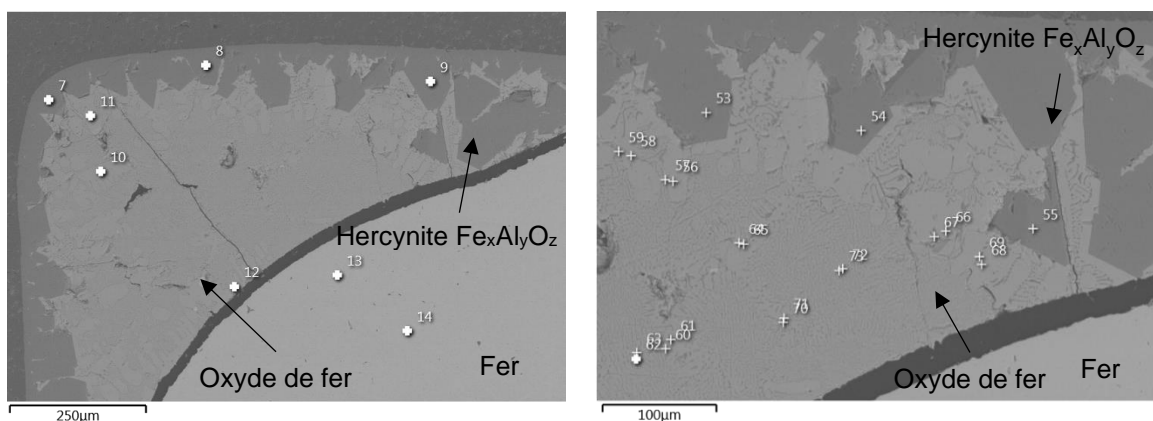
- **Couche d'oxyde à la surface de la phase métallique**



Descriptif de spectre	Spectre 117	Spectre 118	Spectre 119	Spectre 120	Spectre 121	Spectre 122
O (en %at.)	51,29	48,79	44,56	52,85	49,87	45,03
Al (en %at.)	1,77	1,42	0,71	0,84	0,44	3,70
Fe (en %at.)	46,94	49,79	54,73	46,31	49,70	51,27
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectres 123 et 124	Spectre 125	Spectre 126	Spectre 127
O (en %at.)		46,61	38,74	32,85
Al (en %at.)		0,53	0,54	0,53
Fe (en %at.)	100,00	52,86	60,72	66,62
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00

- **Hercynite  $Fe_xAl_yO_z$  dans le coin bas gauche de l'échantillon**



Descriptif de spectre	Spectre 7	Spectre 8	Spectre 9	Spectre 10	Spectre 11	Spectre 12
O (en %at.)	55,10	55,61	55,43	48,46	48,98	48,50
Al (en %at.)	28,59	28,15	28,44	0,53	0,48	0,46
Fe (en %at.)	16,31	16,24	16,13	51,01	50,54	51,04
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 13	Spectre 14	Spectre 53	Spectre 54	Spectre 55	Spectre 56
O (en %at.)			55,53	55,47	56,01	49,09
Al (en %at.)			27,97	27,84	26,71	0,41
Fe (en %at.)	100,00	100,00	16,50	16,69	17,27	50,50
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 57	Spectre 58	Spectre 58	Spectre 65	Spectre 66	Spectre 67
O (en %at.)	52,94	49,57	49,57	52,64	48,81	53,41
Al (en %at.)	21,25	0,61	0,61	23,52	0,51	24,74
Fe (en %at.)	25,81	49,82	49,82	23,84	50,68	21,84
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

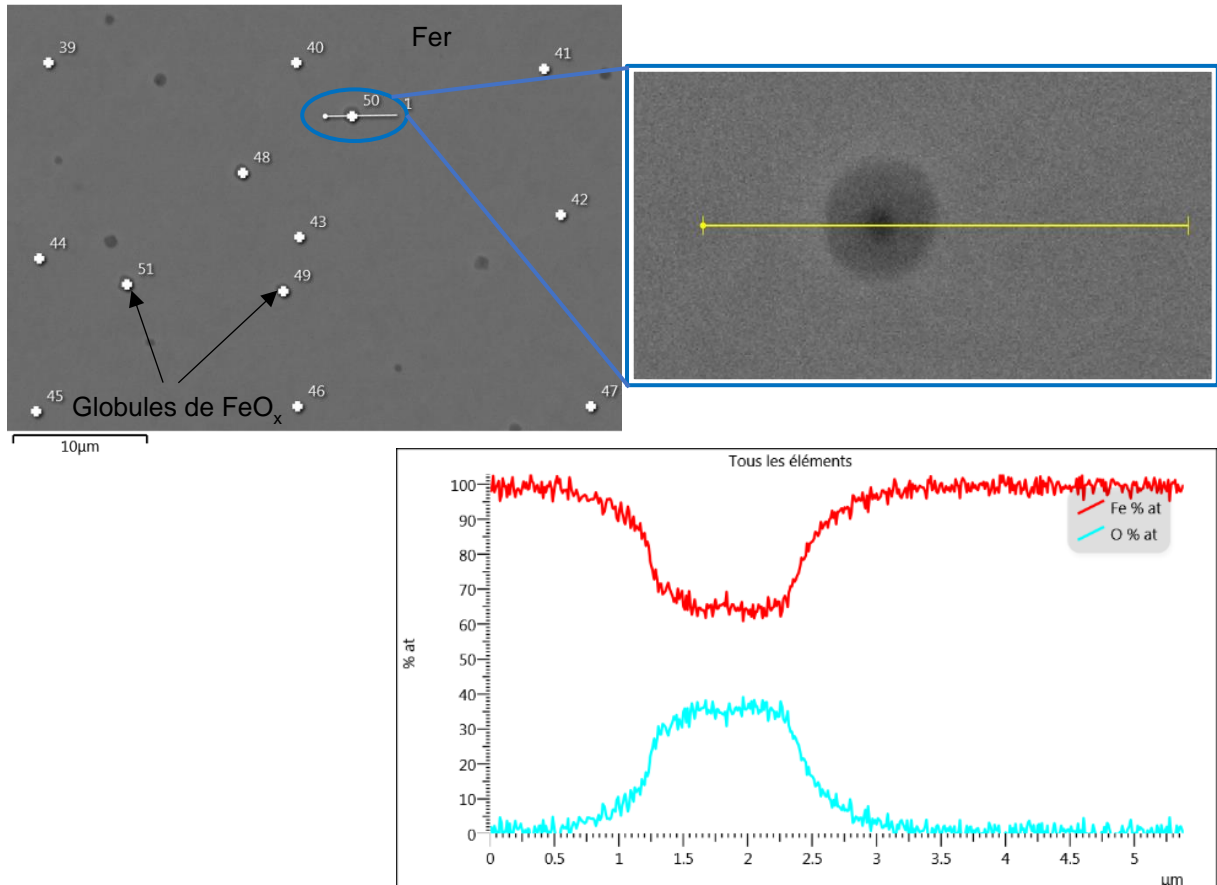
Descriptif de spectre	Spectre 68	Spectre 69	Spectre 70	Spectre 71	Spectre 72	Spectre 73
O (en %at.)	48,51	51,74	52,15	49,09	50,14	48,65
Al (en %at.)	0,38	20,83	21,10	0,38	5,08	1,06
Fe (en %at.)	51,11	27,43	26,76	50,52	44,79	50,29
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

## Annexe 7

Cette annexe présente les principales analyses effectuées par MEB-EDS sur l'échantillon Fe-O2-15. Deux zones ont été sélectionnées pour cette analyse : les globules de  $\text{FeO}_x$  présents dans la phase de fer métallique et l'hercynite  $\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  ainsi que les globules de fer.

- **Globules de  $\text{FeO}_x$**

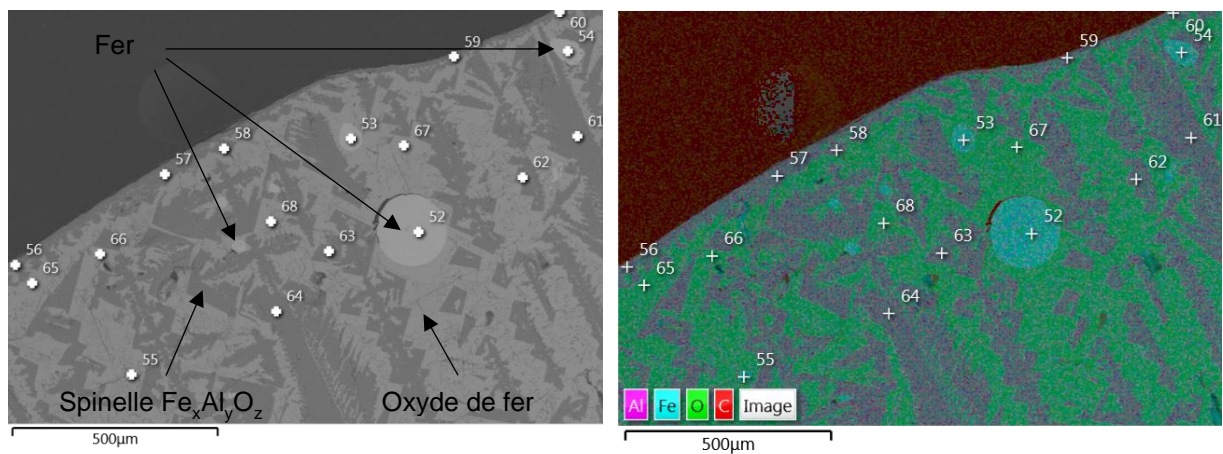
La figure ci-dessous montre des globules  $\text{FeO}_x$  dans une phase fer. Une ligne quantitative tracée à travers d'un globule montre l'évolution de la fraction atomique de fer et d'oxygène en fonction de la longueur de la ligne quantitative.



Descriptif de spectre	Spectre 39 à 47	Spectre 48	Spectre 49	Spectre 50	Spectre 51
O (en %at.)		33.93	35.49	37.16	35.51
Fe (en %at.)	100.00	66.07	64.51	62.84	64.49
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00



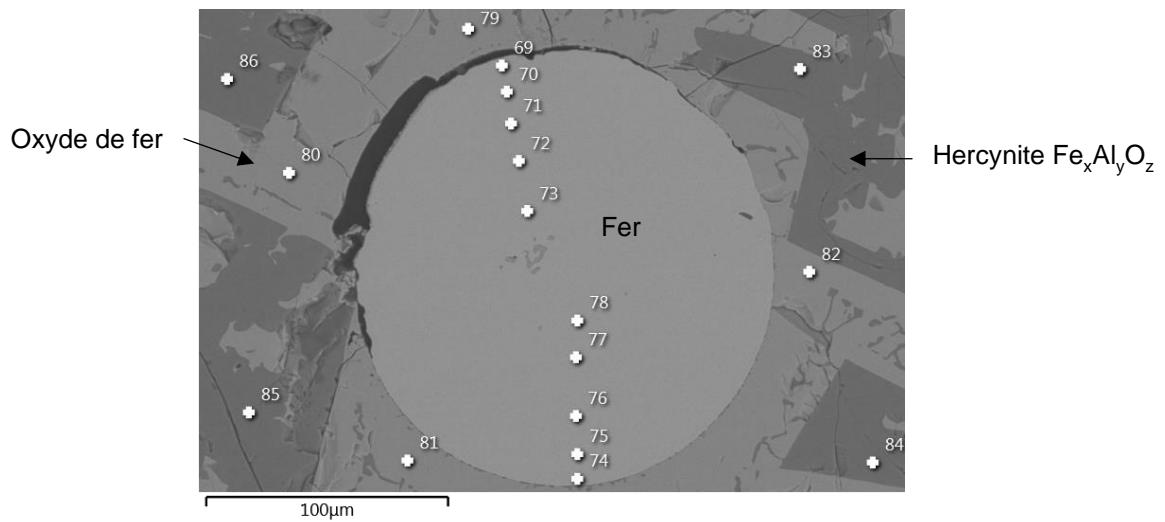
- Hercynite  $Fe_xAl_yO_z$  et globules de fer**



Descriptif de spectre	Spectres 52 à 55	Spectre 56	Spectre 57	Spectre 58	Spectre 59	Spectre 60
O (en %at.)		56,98	56,39	55,69	56,48	56,33
Al (en %at.)		27,00	27,98	28,21	27,68	27,98
Fe (en %at.)	100,00	16,02	15,63	16,10	15,84	15,68
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 61	Spectre 62	Spectre 63	Spectre 64	Spectre 65	Spectre 66
O (en %at.)	55,54	55,44	55,45	55,85	49,02	48,96
Al (en %at.)	28,33	28,18	28,23	28,10	0,51	0,53
Fe (en %at.)	16,13	16,38	16,32	16,05	50,47	50,51
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 67	Spectre 68
O (en %at.)	49,38	48,82
Al (en %at.)	0,60	0,58
Fe (en %at.)	50,02	50,59
Total	100,00	100,00

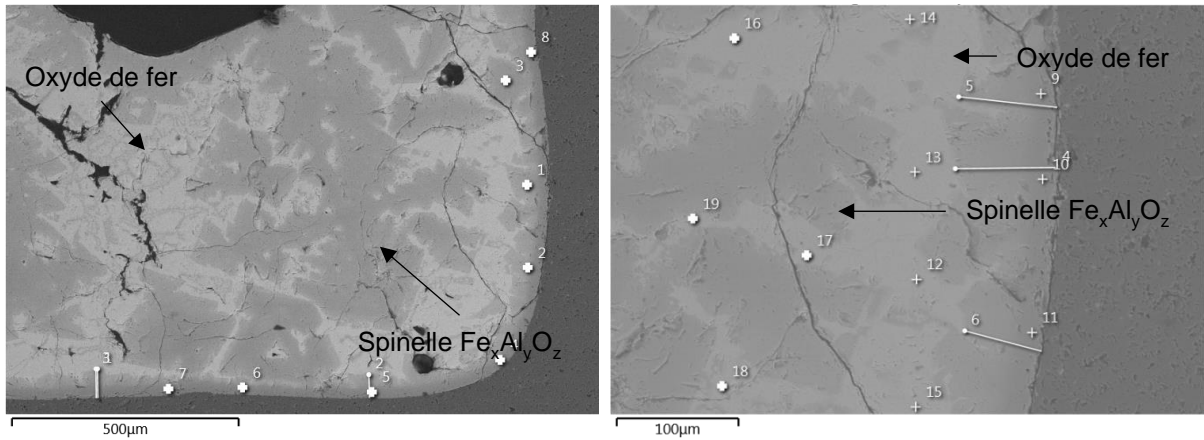


Descriptif de spectre	Spectres 69 à 78	Spectre 79	Spectre 80	Spectre 81	Spectre 82	Spectre 83
O (en %at.)		48,63	48,34	49,02	49,58	55,63
Al (en %at.)		0,37	0,54	0,44	0,51	28,09
Fe (en %at.)	100,00	51,00	51,12	50,53	49,91	16,28
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 84	Spectre 85	Spectre 86
O (en %at.)	55,57	55,34	55,48
Al (en %at.)	28,17	28,31	28,27
Fe (en %at.)	16,27	16,35	16,25
Total	100,00	100,00	100,00

## Annexe 8

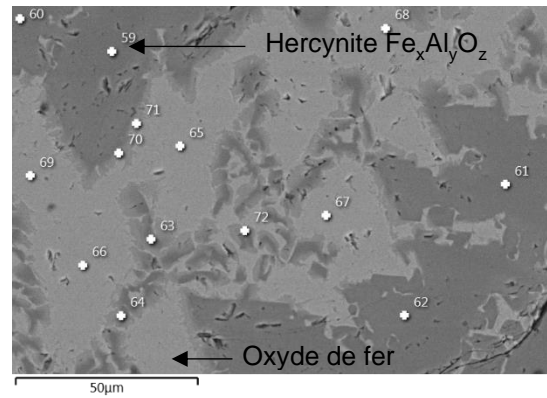
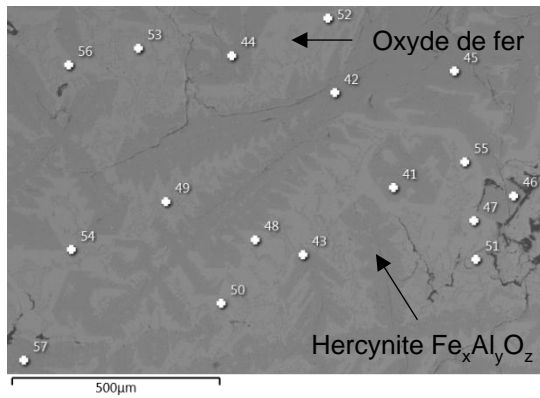
Cette annexe présente les principales analyses effectuées par MEB-EDS sur les phases de l'hercynite  $Fe_xAl_yO_z$  et d'oxyde de fer  $FeO_x$  présentes dans l'échantillon Fe-O2-20



Descriptif de spectre	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3	Spectre 4	Spectre 5	Spectre 6
O (en %at.)	55,28	54,84	55,74	55,90	55,26	54,76
Al (en %at.)	16,36	18,71	17,70	26,71	27,16	26,11
Fe (en %at.)	28,35	26,45	26,57	17,39	17,58	19,14
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 7	Spectre 8	Spectre 9	Spectre 10	Spectre 11	Spectre 12
O (en %at.)	55,24	55,81	55,63	55,51	55,31	49,94
Al (en %at.)	26,82	27,36	26,49	27,02	27,73	0,67
Fe (en %at.)	17,94	16,83	17,88	17,48	16,95	49,40
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 13	Spectre 14	Spectre 15	Spectre 16	Spectre 17	Spectre 18
O (en %at.)	49,33	50,01	50,07	49,79	49,75	50,07
Al (en %at.)	0,68	0,41	0,51	0,50	0,37	0,54
Fe (en %at.)	49,99	49,58	49,42	49,71	49,88	49,39
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



Descriptif de spectre	Spectre 41	Spectre 42	Spectre 43	Spectre 44	Spectre 45	Spectre 46
O (en %at.)	55,00	54,29	54,43	54,82	54,39	53,89
Al (en %at.)	12,64	14,01	11,33	12,41	14,44	12,11
Fe (en %at.)	32,36	31,70	34,24	32,77	31,17	33,99
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 47	Spectre 48	Spectre 49	Spectre 50	Spectre 51	Spectre 52
O (en %at.)	48,63	49,51	49,42	49,19	49,13	49,91
Al (en %at.)	0,58	0,76	0,43	0,61	0,34	0,47
Fe (en %at.)	50,80	49,73	50,15	50,20	50,54	49,62
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

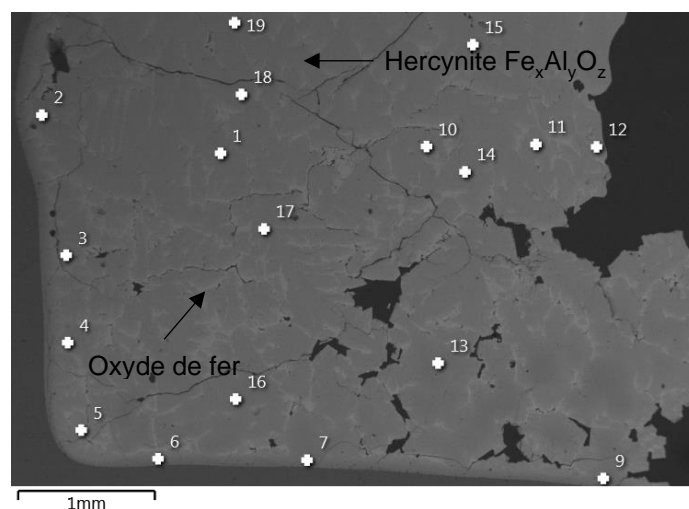
Descriptif de spectre	Spectre 53	Spectre 54	Spectre 55	Spectre 56	Spectre 57	Spectre 59
O (en %at.)	49,72	49,53	49,29	49,88	54,38	54,05
Al (en %at.)	0,55	0,59	0,59		12,94	12,46
Fe (en %at.)	49,73	49,89	50,12	50,12	32,68	33,50
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 60	Spectre 61	Spectre 62	Spectre 63	Spectre 64	Spectre 65
O (en %at.)	54,17	54,07	53,63	53,41	53,74	48,70
Al (en %at.)	11,60	12,34	12,11	12,54	13,22	0,37
Fe (en %at.)	34,23	33,59	34,26	34,05	33,05	50,93
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 66	Spectre 67	Spectre 68	Spectre 69	Spectre 70	Spectre 71
O (en %at.)	48,99	48,86	48,79	48,82	54,04	53,96
Al (en %at.)	0,41	0,43	0,44	0,47	2,33	0,46
Fe (en %at.)	50,61	50,71	50,77	50,71	43,63	45,58
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

## Annexe 9

Cette annexe présente les principales analyses effectuées par MEB-EDS sur les phases de l'hercynite  $Fe_xAl_yO_z$  et d'oxyde de fer  $FeO_x$  présentes dans l'échantillon Fe-O2-30



Descriptif de spectre	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3	Spectre 4	Spectre 5	Spectre 6
O (en %at.)	56,07	56,41	56,04	56,06	55,66	55,49
Al (en %at.)	15,03	17,05	16,06	16,03	12,55	22,63
Fe (en %at.)	28,90	26,55	27,89	27,91	31,80	21,88
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

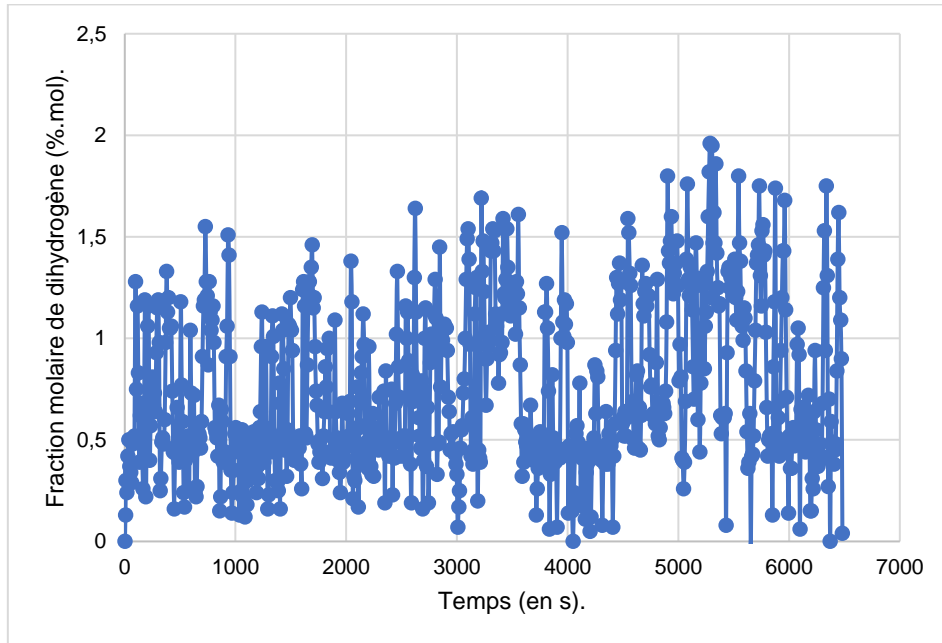
Descriptif de spectre	Spectre 7	Spectre 9	Spectre 10	Spectre 11	Spectre 12	Spectre 13
O (en %at.)	54,98	53,91	55,05	53,92	53,09	54,88
Al (en %at.)	23,35	23,53	14,34	15,27	14,53	20,92
Fe (en %at.)	21,67	22,56	30,62	30,81	32,37	24,20
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 14	Spectre 15	Spectre 16	Spectre 17	Spectre 18	Spectre 19
O (en %at.)	54,67	54,38	55,76	55,84	55,65	55,54
Al (en %at.)	15,00	15,19	19,00	15,06	15,19	13,73
Fe (en %at.)	30,33	30,43	25,24	29,10	29,16	30,73
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

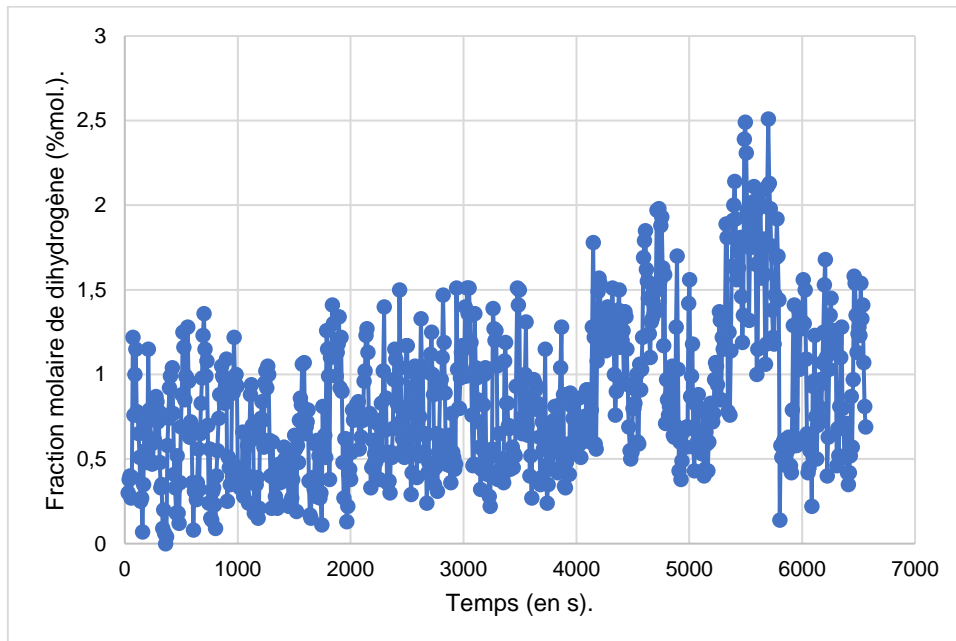
## Annexe 10

Cette annexe présente les mesures brutes de la fraction molaire de dihydrogène mesurées avec l'analyseur de gaz résiduel lors des essais Fe-H2O-15, Fe-H2O-20 et Fe-H2O-30.

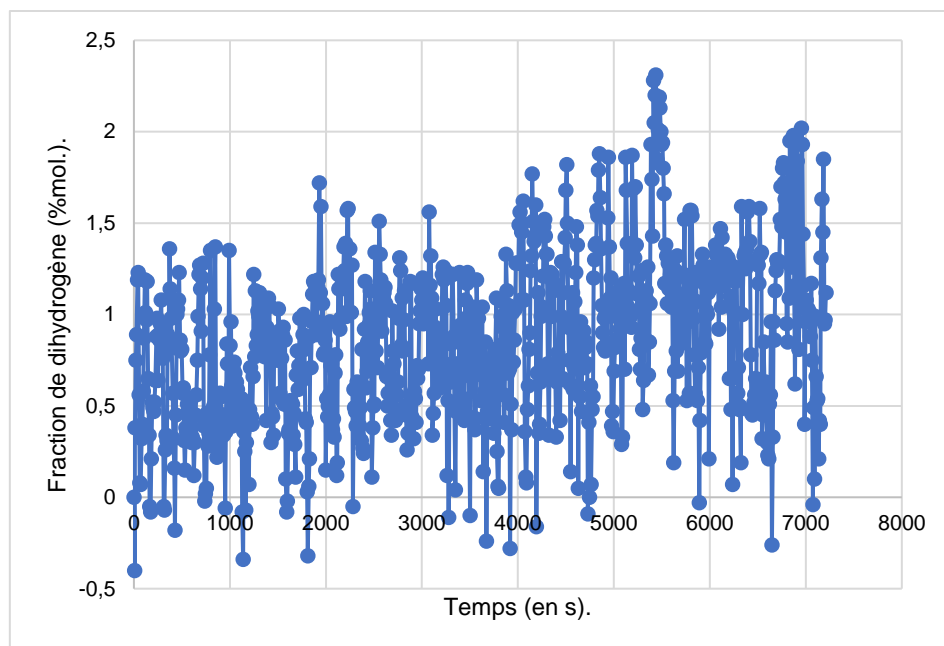
### Évolution de la fraction molaire de dihydrogène en fonction du temps lors de l'essai Fe-H2O-15



### Évolution de la fraction molaire de dihydrogène en fonction du temps lors de l'essai Fe-H2O-20

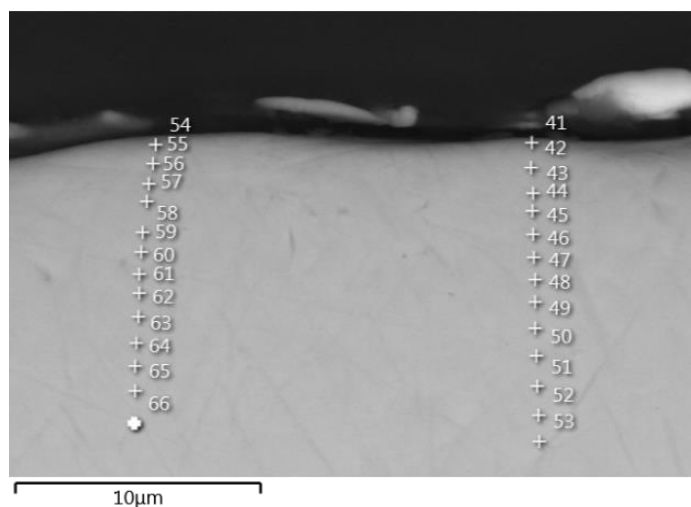


**Évolution de la fraction molaire de dihydrogène en fonction du temps lors de l'essai Fe-H2O-30**



## Annexe 11

Cette annexe présente les analyses MEB-EDS effectuées sur la partie haute de l'échantillon de l'échantillon de Zr-O2-1.



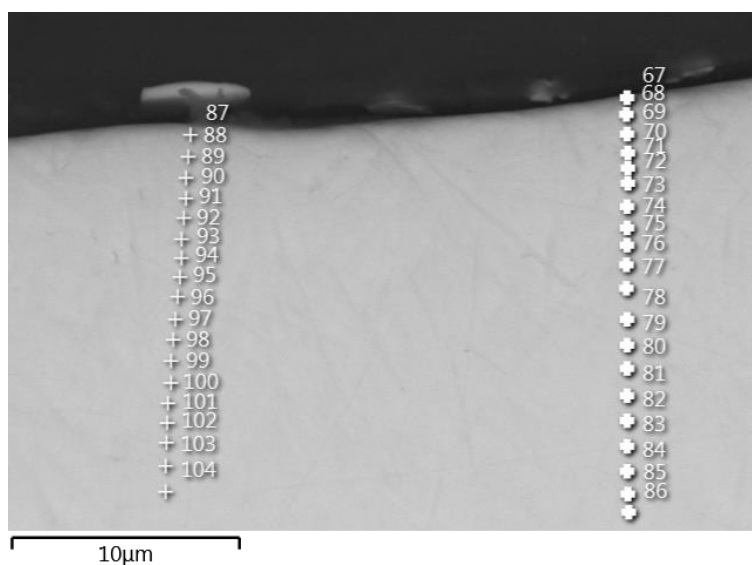
Descriptif de spectre	Spectre 41	Spectre 42	Spectre 43	Spectre 44	Spectre 45	Spectre 46
O (en %at.)	49,34	23,26	20,16	20,16	20,09	20,26
Zr (en %at.)	50,66	76,74	79,84	79,84	79,91	79,74
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 47	Spectre 48	Spectre 49	Spectre 50	Spectre 51	Spectre 52
O (en %at.)	19,86	20,18	18,28	18,32	19,82	16,90
Zr (en %at.)	80,14	79,82	81,72	81,68	80,18	83,10
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 54	Spectre 55	Spectre 56	Spectre 57	Spectre 58	Spectre 59
O (en %at.)	55,49	24,01	21,93	22,55	20,26	19,72
Zr (en %at.)	44,51	75,99	78,07	77,45	79,74	80,28
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 60	Spectre 61	Spectre 62	Spectre 63	Spectre 64	Spectre 65
O (en %at.)	20,92	20,05	18,33	19,36	18,84	18,61
Zr (en %at.)	79,08	79,95	81,67	80,64	81,16	81,39
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00





Descriptif de spectre	Spectre 67	Spectre 68	Spectre 69	Spectre 70	Spectre 71	Spectre 72	Spectre 73
O (en %at.)	57,01	24,85	23,19	20,77	20,71	18,28	18,79
Zr (en %at.)	42,99	75,15	76,81	79,23	79,29	81,72	81,21
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 74	Spectre 75	Spectre 76	Spectre 77	Spectre 78	Spectre 79	Spectre 80
O (en %at.)	21,61	19,73	20,22	20,60	20,16	20,18	20,08
Zr (en %at.)	78,39	80,27	79,78	79,40	79,84	79,82	79,92
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 81	Spectre 82	Spectre 83	Spectre 84	Spectre 85	Spectre 86	Spectre 87
O (en %at.)	18,68	18,66	18,37	19,03	18,20	20,62	54,37
Zr (en %at.)	81,32	81,34	81,63	80,97	81,80	79,38	45,63
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 88	Spectre 89	Spectre 90	Spectre 91	Spectre 92	Spectre 93	Spectre 94
O (en %at.)	25,52	21,06	22,67	21,23	18,99	16,42	20,32
Zr (en %at.)	74,48	78,94	77,33	78,77	81,01	83,58	79,68
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

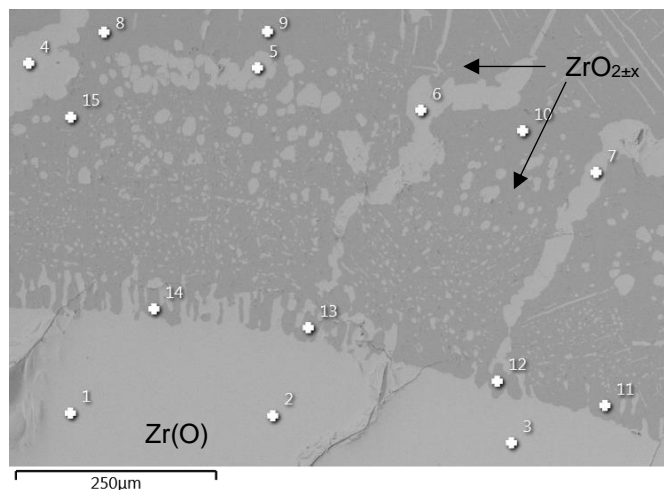
Descriptif de spectre	Spectre 95	Spectre 96	Spectre 97	Spectre 98	Spectre 99	Spectre 100	Spectre 101
O (en %at.)	19,18	19,16	17,35	19,25	19,43	17,81	20,40
Zr (en %at.)	80,82	80,84	82,65	80,75	80,57	82,19	79,60
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 102	Spectre 103	Spectre 104
O (en %at.)	19,82	17,44	20,65
Zr (en %at.)	80,18	82,56	79,35
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00

## Annexe 12

Cette annexe présente les analyses MEB-EDS effectuées dans la couche d'oxyde de l'échantillon Zr-O2-5.

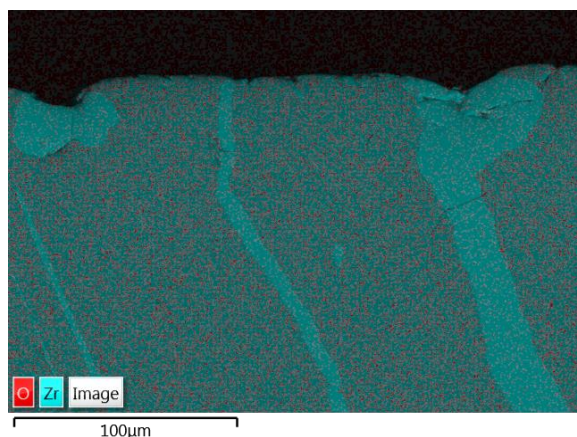
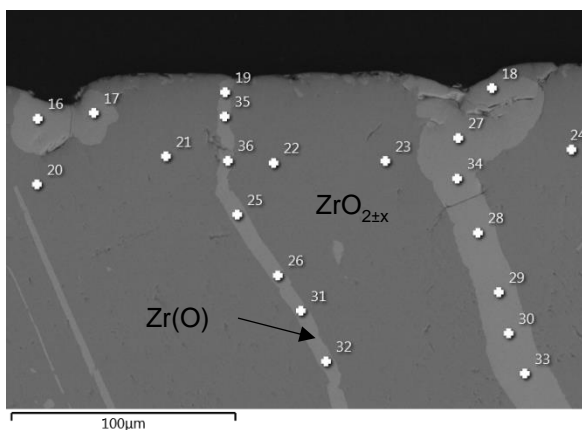
- Couche d'oxyde



Descriptif de spectre	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3	Spectre 4	Spectre 5	Spectre 6
O (en %at.)	32,26	31,56	30,99	32,16	32,67	31,69
Zr (en %at.)	67,74	68,44	69,01	67,84	67,33	68,31
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 7	Spectre 8	Spectre 9	Spectre 10	Spectre 11	Spectre 12
O (en %at.)	31,22	65,21	64,89	64,62	64,45	65,09
Zr (en %at.)	68,78	34,79	35,11	35,38	35,55	34,91
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 13	Spectre 14	Spectre 15
O (en %at.)	64,61	64,80	64,86
Zr (en %at.)	35,39	35,20	35,14
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00



Descriptif de spectre	Spectre 16	Spectre 17	Spectre 18	Spectre 19	Spectre 20	Spectre 21
O (en %at.)	31,90	36,02	35,68	32,43	65,02	65,51
Zr (en %at.)	68,10	63,98	64,32	67,57	34,98	34,49
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 22	Spectre 23	Spectre 24	Spectre 25	Spectre 26	Spectre 27
O (en %at.)	65,34	64,63	65,03	31,56	32,38	33,28
Zr (en %at.)	34,66	35,37	34,97	68,44	67,62	66,72
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

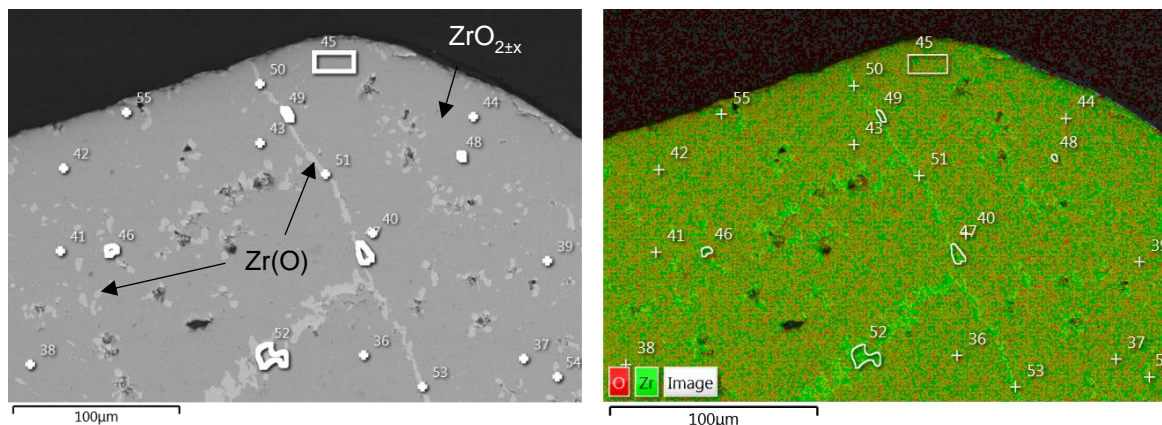
Descriptif de spectre	Spectre 28	Spectre 29	Spectre 30	Spectre 31	Spectre 32	Spectre 33
O (en %at.)	32,24	30,10	32,77	32,55	32,04	32,36
Zr (en %at.)	67,76	69,90	67,23	67,45	67,96	67,64
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 34	Spectre 35	Spectre 36
O (en %at.)	32,10	31,72	34,15
Zr (en %at.)	67,90	68,28	65,85
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00

## Annexe 13

Cette annexe présente les analyses MEB-EDS effectuées dans la couche d'oxyde et dans le volume de l'échantillon Zr-O2-10.

- Couche d'oxyde

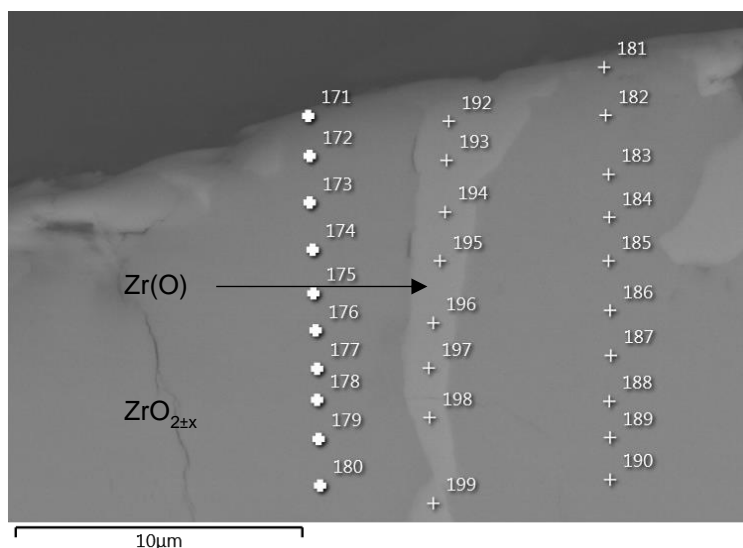


Descriptif de spectre	Spectre 36	Spectre 37	Spectre 38	Spectre 39	Spectre 40	Spectre 41
O (en %at.)	63,76	63,80	64,66	63,84	64,25	64,37
Zr (en %at.)	36,24	36,20	35,34	36,16	35,75	35,63
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 42	Spectre 43	Spectre 44	Spectre 45	Spectre 46	Spectre 47
O (en %at.)	64,35	64,36	62,98	64,21	34,93	34,89
Zr (en %at.)	35,65	35,64	37,02	35,79	65,07	65,11
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 48	Spectre 49	Spectre 50	Spectre 51	Spectre 52	Spectre 53
O (en %at.)	36,45	34,76	36,33	38,43	31,06	35,71
Zr (en %at.)	63,55	65,24	63,67	61,57	68,94	64,29
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 54	Spectre 55
O (en %at.)	31,69	31,11
Zr (en %at.)	68,31	68,89
Total (en %at.)	100,00	100,00



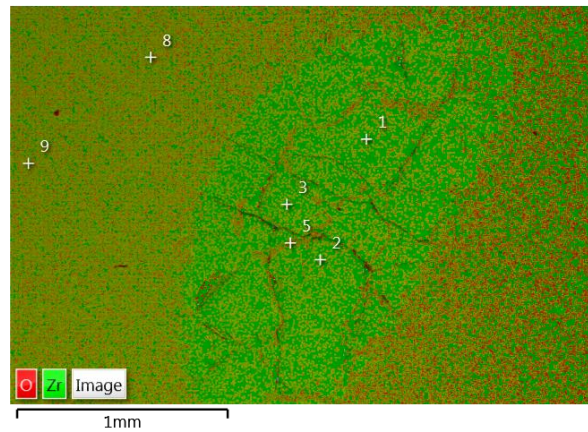
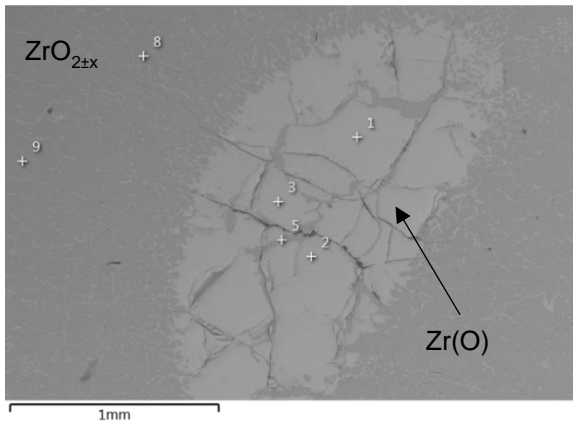
Descriptif de spectre	Spectre 171	Spectre 172	Spectre 173	Spectre 174	Spectre 175	Spectre 176
O (en %at.)	78,26	70,35	67,58	67,33	67,14	66,99
Zr (en %at.)	21,74	29,65	32,42	32,67	32,86	33,01
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 177	Spectre 178	Spectre 179	Spectre 180	Spectre 181	Spectre 182
O (en %at.)	66,54	66,52	66,02	66,10	72,54	66,99
Zr (en %at.)	33,46	33,48	33,98	33,90	27,46	33,01
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

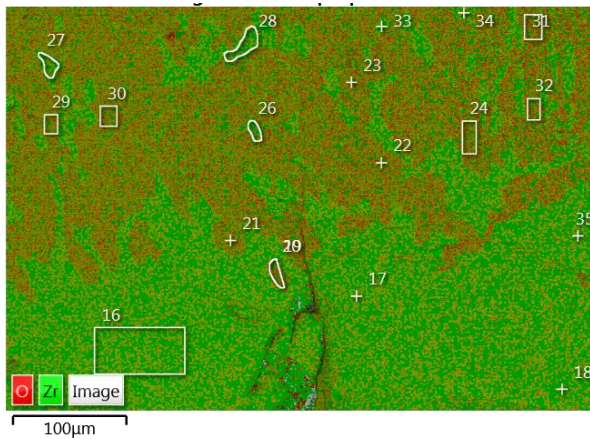
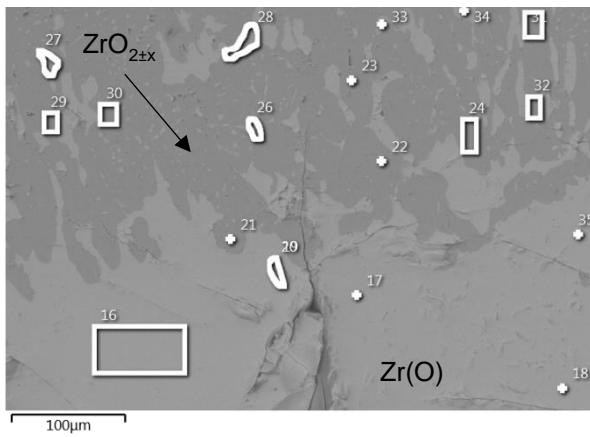
Descriptif de spectre	Spectre 183	Spectre 184	Spectre 185	Spectre 186	Spectre 187	Spectre 188
O (en %at.)	65,68	65,89	65,88	65,49	65,24	65,36
Zr (en %at.)	34,32	34,11	34,12	34,51	34,76	34,64
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 189	Spectre 190	Spectre 192	Spectre 193	Spectre 194	Spectre 195
O (en %at.)	65,58	65,07	44,27	36,35	40,18	41,89
Zr (en %at.)	34,42	34,93	55,73	63,65	59,82	58,11
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

- Volume de l'échantillon**



Descriptif de spectre	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3	Spectre 5	Spectre 8	Spectre 9
O (en %at.)	30,56	31,04	31,46	64,50	63,86	62,61
Zr (en %at.)	69,44	68,96	68,54	35,50	36,14	37,39
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



Descriptif de spectre	Spectre 16	Spectre 17	Spectre 18	Spectre 19	Spectre 20	Spectre 21
O (en %at.)	30,46	29,94	29,72	62,07	62,90	64,23
Zr (en %at.)	69,54	70,06	70,28	37,93	37,10	35,77
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 22	Spectre 23	Spectre 24	Spectre 26	Spectre 27	Spectre 28
O (en %at.)	63,60	64,42	64,37	30,38	30,66	30,21
Zr (en %at.)	36,40	35,58	35,63	69,62	69,34	69,79
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

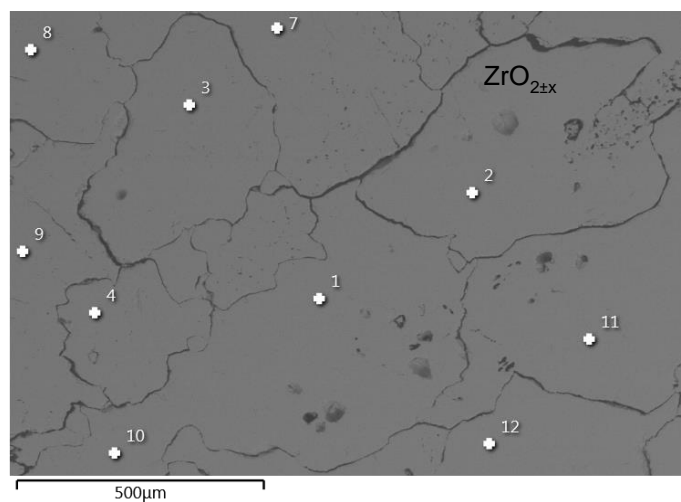
Descriptif de spectre	Spectre 29	Spectre 30	Spectre 31	Spectre 32	Spectre 33	Spectre 34	Spectre 35
O (en %at.)	64,78	64,36	64,37	63,87	30,15	29,71	28,86
Zr (en %at.)	35,22	35,64	35,63	36,13	69,85	70,29	71,14
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



## Annexe 14

Cette annexe présente les analyses MEB-EDS effectuées dans le volume et vers la surface de l'échantillon Zr-H2O-20.

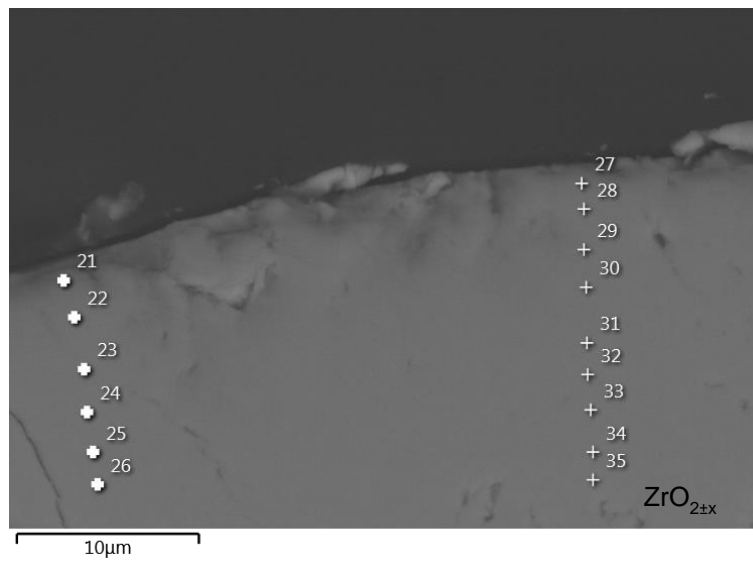
- Volume de l'échantillon



Descriptif de spectre	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3	Spectre 4	Spectre 7	Spectre 8
O (en %at.)	65,04	64,01	64,97	64,86	64,40	65,27
Zr (en %at.)	34,96	35,99	35,03	35,14	35,60	34,73
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 9	Spectre 10	Spectre 11	Spectre 12
O (en %at.)	64,82	64,27	64,20	64,33
Zr (en %at.)	35,18	35,73	35,80	35,67
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00

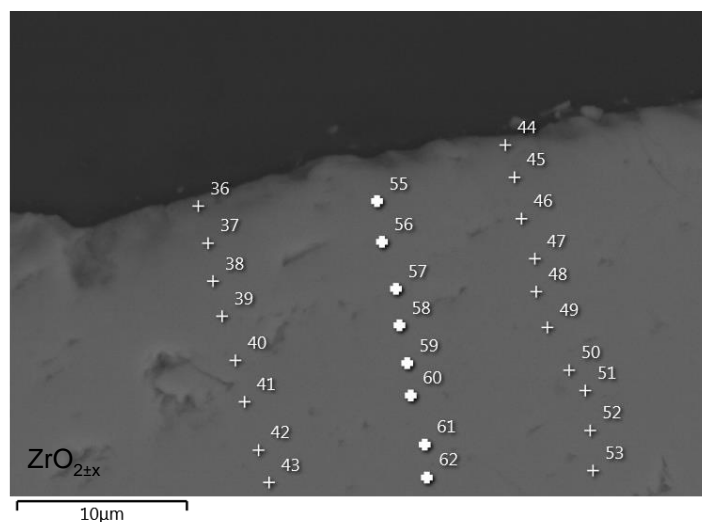
- Vers la surface de l'échantillon



Descriptif de spectre	Spectre 22	Spectre 23	Spectre 24	Spectre 25	Spectre 26	Spectre 27
O (en %at.)	65,59	65,18	63,87	65,06	65,28	67,37
Zr (en %at.)	34,41	34,82	36,13	34,94	34,72	32,63
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 28	Spectre 29	Spectre 30	Spectre 31	Spectre 32	Spectre 33
O (en %at.)	66,64	66,53	66,33	65,02	64,56	65,09
Zr (en %at.)	33,36	33,47	33,67	34,98	35,44	34,91
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 34	Spectre 35
O (en %at.)	64,70	64,60
Zr (en %at.)	35,30	35,40
Total (en %at.)	100,00	100,00



Descriptif de spectre	Spectre 36	Spectre 37	Spectre 38	Spectre 39	Spectre 40	Spectre 41
O (en %at.)	70,66	68,70	67,04	65,43	64,76	65,50
Zr (en %at.)	29,34	31,30	32,96	34,57	35,24	34,50
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 42	Spectre 43	Spectre 44	Spectre 45	Spectre 46	Spectre 47
O (en %at.)	64,90	64,77	70,01	66,67	66,27	65,92
Zr (en %at.)	35,10	35,23	29,99	33,33	33,73	34,08
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

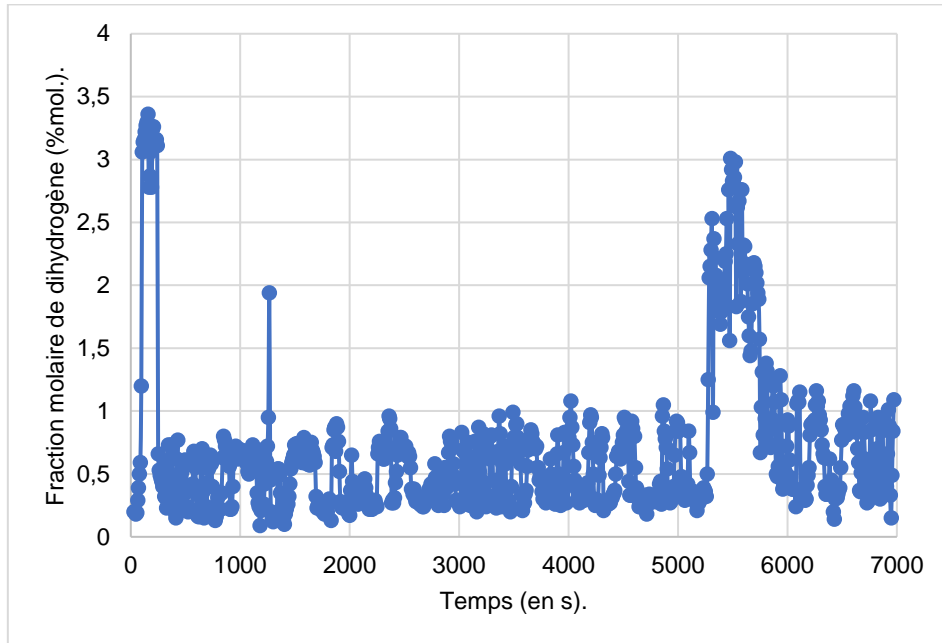
Descriptif de spectre	Spectre 48	Spectre 49	Spectre 50	Spectre 51	Spectre 52	Spectre 53
O (en %at.)	64,73	64,77	64,85	64,64	63,84	64,13
Zr (en %at.)	35,27	35,23	35,15	35,36	36,16	35,87
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Descriptif de spectre	Spectre 55	Spectre 56	Spectre 57	Spectre 58	Spectre 59	Spectre 60
O (en %at.)	65,56	66,15	65,50	65,55	64,89	64,40
Zr (en %at.)	34,44	33,85	34,50	34,45	35,11	35,60
Total (en %at.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

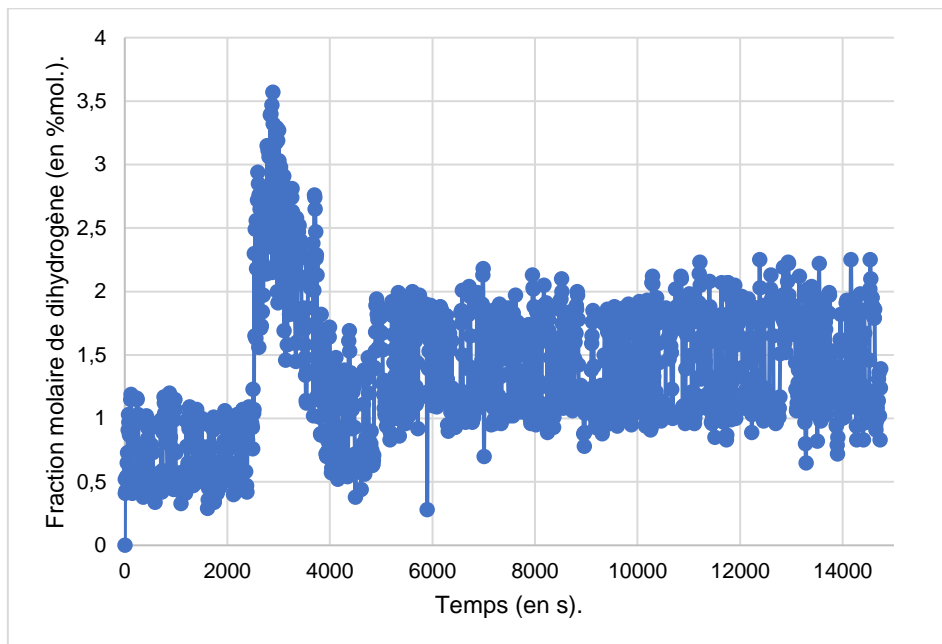
## Annexe 15

Cette annexe regroupe les mesures brutes de la fraction molaire de dihydrogène mesurées avec l'analyseur de gaz résiduel lors des essais Zr-H2O-5 et Zr-H2O-20.

### Évolution de la fraction molaire de dihydrogène en fonction du temps lors de l'essai Zr-H2O-5

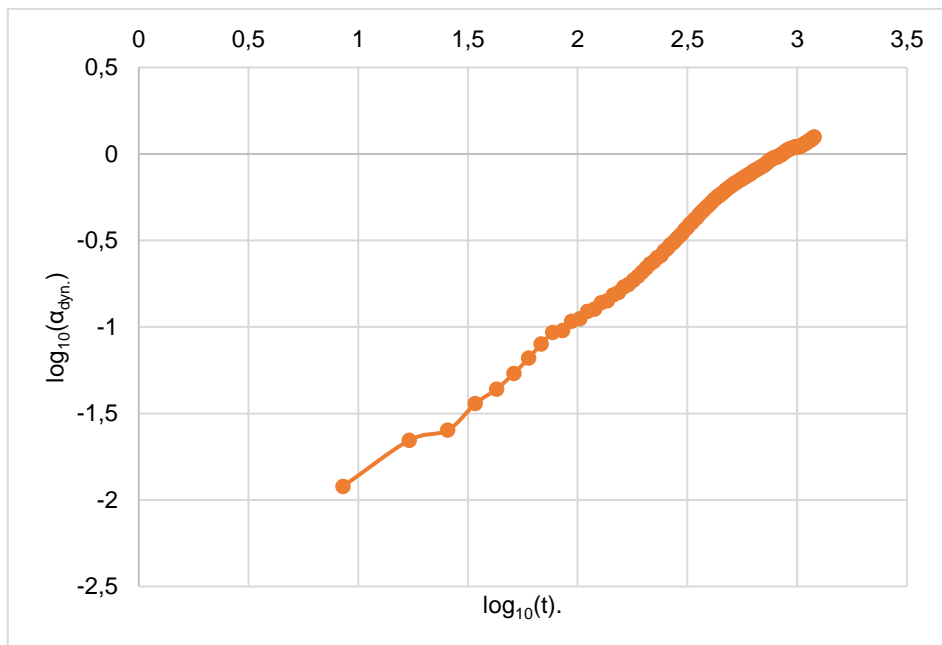


### Évolution de la fraction molaire de dihydrogène en fonction du temps lors de l'essai Zr-H2O-20



## Annexe 16

Cette annexe présente la transformée  $\log_{10}\text{-}\log_{10}$  du taux d'oxydation dynamique de l'essai Zr-H<sub>2</sub>O-20 déterminée à partir des données de l'analyseur de gaz résiduel en fonction du temps.



**Sarah THILLIEZ**

**ÉTUDES DES MÉCANISMES COUPLÉS D'INTERACTION ET DE CHANGEMENT DE PHASES EN MILIEU OXYDANT DE PHASES LIQUIDES MÉTALLIQUES EN CONDITIONS D'ACCIDENTS GRAVES NUCLÉAIRES À HAUTE TEMPÉRATURE**

Résumé :

Ce travail de thèse s'intéresse à l'oxydation du zirconium et du fer à l'état liquide sous dioxygène et vapeur d'eau en conditions d'accidents graves nucléaires à très haute température. Un dispositif expérimental nommé VITOX, permettant de déterminer la cinétique d'oxydation de métaux à haute température ( $T > 1600^{\circ}\text{C}$ ) sous différentes atmosphères ( $\text{Ar-O}_2$  et  $\text{Ar-H}_2\text{O}$ ), a été conçu, qualifié et mis en œuvre au cours de ce travail de thèse. L'approche expérimentale est complétée par des analyses métallographiques MEB-EDS, menant à la définition des mécanismes d'oxydation prépondérants. Les essais d'oxydation effectués sur le fer liquide à  $1620^{\circ}\text{C}$  ont montré la formation d'une couche d'oxyde liquide à la surface puis dans le volume des échantillons. Une loi cinétique de forme sigmoïde a ainsi pu être établie. Les analyses post-mortem mettent en évidence un mécanisme d'oxydation d'abord basé sur l'absorption d'oxygène à la surface liquide, puis sur la diffusion de l'oxygène dans le volume de l'échantillon. Dans le cas de l'oxydation du zirconium à l'état liquide, un oxyde solide se forme à la surface des échantillons, menant à la prévalence d'une loi cinétique de type parabolique. Les analyses post-mortem confirment un mécanisme d'oxydation basé sur la diffusion en volume de l'oxygène dans la couche oxyde. Finalement, la cinétique sous vapeur d'eau relativement à l'oxygène s'avère moins rapide pour le fer liquide, le zirconium liquide, illustrant l'impact de la nature du gaz oxydant. À terme, les données expérimentales et lois cinétiques déterminées durant ce travail de thèse pourront être utilisées afin d'alimenter des codes scénarios qui s'intéressent notamment à la production de dihydrogène au cours d'un accident grave.

Mots clés : Accident grave nucléaire, état liquide, zirconium, fer, oxydation

**INVESTIGATION OF INTERACTION AND PHASE-CHANGE MECHANISMS OF LIQUID METALLIC PHASES IN OXIDANT ATMOSPHERE IN SEVERE NUCLEAR ACCIDENT CONDITIONS AT HIGH TEMPERATURE.**

Summary:

In the framework of severe nuclear accident, this thesis work investigates the oxidation of zirconium and iron at liquid state under dioxygen and steam at high temperature. In order to study these phenomena, the VITOX experimental facility has been specifically designed. The VITOX facility allows to conduct separate-effect oxidation experiments at high temperature ( $T > 1600^{\circ}\text{C}$ ) with various oxidant atmospheres ( $\text{Ar-O}_2$  and  $\text{Ar-H}_2\text{O}$ ). The experimental approach is completed with metallographic analyses carried out with SEM-EDS in order to determine the oxidation mechanisms of zirconium and iron at liquid state. The iron experiments at  $1620^{\circ}\text{C}$  under dioxygen and steam water have enhanced the generation of a liquid oxide layer at sample surface. The oxidation kinetics established in this configuration is regarded as a sigmoid function. The metallographic analysis reveals that the oxidation mechanism of liquid iron is based first on oxygen absorption, then on oxygen diffusion in the sample bulk. In the case of liquid zirconium oxidation, a solid oxide layer is formed at the surface of the liquid sample leading to oxidation kinetics which can be described as a parabolic evolution. The metallographic analysis has shown that the limiting oxidation mechanism is the oxygen diffusion through the solid oxide layer. Finally, the oxidation kinetics under steam in comparison with oxygen reveals slower for liquid iron, and liquid zirconium, highlighting the impact of oxidant atmosphere nature. In term, the experimental data and the kinetics laws defined during the present thesis can feed the scenarios codes, particularly when considering the dihydrogen production during a severe accident

Keywords: Severe nuclear accident, liquid state, zirconium, iron, oxidation



**Laboratoires d'Études et d'Expérimentations  
pour les Accidents Graves**  
CEA Cadarache,  
DES/IRESNE/DTN/SMTA/LEAG  
Bâtiment 219 13108 Saint-Paul-Lez-Durance

