

NNT : 2013 EMSE 0725

## THÈSE

présentée par

Marina LASSERRE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

### MODELISATION DES PHENOMENES DE CORROSION DU ZIRCALOY-4 SOUS MELANGES OXYGENE-AZOTE A HAUTE TEMPERATURE

soutenue à Saint-Etienne, le 17-12-2013

Membres du jury

Rapporteurs :	Yves WOUTERS	Professeur, IUT/UJF, Grenoble
	Daniel MONCEAU	Directeur de recherche CNRS, ENSIACET, Toulouse
Examineurs :	Sébastien CHEVALIER	Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
	Martin STEINBRÜCK	Ingénieur de recherche, KIT, Eggenstein-Leopoldshafen
	Jean-Paul MARDON	Expert international, AREVA, Lyon
	Olivia COINDREAU	Ingénieur de recherche, IRSN, Cadarache
Directeurs de thèse :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
	Véronique PERES	Maître de recherche, ENSM, Saint-Etienne
Invités :	Christian DURIEZ	Ingénieur de recherche, IRSN, Cadarache
	Emilie BEUZET	Ingénieur de recherche, EDF, Clamart

**Spécialités doctorales :**  
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**  
 K. Wolski Directeur de recherche  
 S. Drapier, professeur  
 F. Gruy, Maître de recherche  
 B. Guy, Directeur de recherche  
 D. Graillet, Directeur de recherche  
 O. Roustant, Maître-assistant  
 O. Boissier, Professeur  
 J.C. Pinoli, Professeur  
 A. Dolgui, Professeur

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

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS

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

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 <sup>ère</sup> classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 <sup>ème</sup> classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

# Remerciements

---

---

Je désire exprimer toute ma gratitude à Sébastien CHEVALIER pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi qu'à Yves WOUTERS et Daniel MONCEAU pour avoir accepté et pris le temps de rapporter mon travail de thèse. Je remercie également Martin STEINBRÜCK, Christian DURIEZ et Émilie BEUZET pour leur participation au jury de thèse.

Je souhaite remercier le Laboratoire d'Etude et de Simulation des Accidents Majeurs (LESAM) de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), le département Procédés et Réactivité des Systèmes Solide-gaz, Instrumentation et Capteurs (PRESSIC) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne mais aussi Areva de m'avoir fait confiance pour mener à bien cette thèse.

Je souhaite remercier tout particulièrement ma directrice de thèse Michèle PIJOLAT pour sa rigueur scientifique et son aide très précieuse tout au long de ma thèse. C'est grâce à toi que j'ai pu évoluer dans mon travail et acquérir des connaissances solides dans le domaine de la cinétique hétérogène.

Je souhaite remercier également Véronique PERES, mon encadrante qui m'a suivie à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Merci Véronique pour tes conseils, ta disponibilité, ta gentillesse et ton aide au quotidien. Merci aussi pour ton accueil lorsque nous nous déplaçons pour des réunions d'avancement à l'IRSN.

Je souhaite adresser mes sincères remerciements à mon encadrante de l'IRSN Olivia COINDREAU qui a toujours été là pour moi et qui m'a soutenue tout au long de ma thèse. Merci de m'avoir intégrée dans l'équipe du LESAM, merci pour tes conseils, tes explications et ton aide dans le travail à fournir. Je n'oublierai pas ta générosité, ton accueil et nos moments de discussions durant ces trois années. Ça a été un réel plaisir pour moi de travailler à tes côtés.

Je remercie mon correspondant industriel Jean-Paul MARDON pour sa gentillesse, son grand soutien au congrès ICONÉ en Chine et sa présence à ma soutenance de thèse.

Un grand merci à Christian DURIEZ, ingénieur de recherche à l'IRSN au sein du Laboratoire d'Expérimentation en Mécanique et Matériaux (LE2M), et à Michel MERMOUX, directeur de recherche CNRS du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenoble, pour votre gentillesse et pour avoir été présents à chaque réunion d'avancement durant ces trois ans. Vos remarques et vos conseils m'ont beaucoup apporté pour l'avancée de mes travaux et merci Michel pour avoir pris le temps de réaliser la caractérisation de mes échantillons par spectroscopie Raman.

Ce travail est le fruit d'un travail d'équipe efficace et je souhaite tous vous remercier pour l'intérêt que vous y avez porté, pour votre engagement et votre confiance.

Je remercie chaleureusement tous les membres du département PRESSIC, LESAM mais aussi du LE2M pour leur accueil, leur aide dans l'avancée de mes travaux et leur gentillesse. J'aimerais remercier sincèrement les personnes qui ont contribué à la réussite de ce travail : Richard DROGO, Olivier VALFORT, Marc ROUVIÈRE, Yamina AMZAL, Maryline MONDON, Sergio SAO-JOAO, Paul JOUFFREY, Gilles BLANC, Albert BOYER, Andrée-Aimée TOUCAS, Nathalie CELLE, Eric SERRIS, Loïc FAVERGEON et Stéphanie JAVELLE à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne ; ainsi que Joëlle FLEUROT, Marie-Claire KALLEND, Pauline LACOTE et Mathieu GUERAIN à l'IRSN.

Je pense à présent à toutes les personnes que j'ai eu la chance de rencontrer et que je considère comme des amis incontournables ! Mes petites Pauline, Raquel, Aurélie et Lydie ainsi que leurs hommes Julien, Zaher, Joseph et Maxime, merci pour votre amitié, votre écoute, votre grand soutien ainsi que tous ces moments extra que nous avons passés ensemble à Saint-Etienne et lors de virées entre amis. Je pense aussi à Pedro, Omar, Jing, Damien, Ivan, Mounir, Sébastien, Lara, Sylvain, Franck, Estelle, Jules, Thomas et Jinane avec qui j'ai partagé des moments très agréables. Je remercie ma fine équipe du LE2M, des amis qui m'ont merveilleusement bien accueillie et intégrée à l'IRSN : Pauline, Élodie, Mathieu et Rémi. J'ai une pensée particulière pour Andréa et Léticia qui ont été très présentes pour moi lorsque j'étais au LESAM, merci pour tous ces moments de partage et je vous souhaite une bonne continuation.

Que ce soit à Saint-Etienne et à Pertuis, j'ai rencontré en dehors du travail des personnes en or qui m'ont accompagné durant ces trois années. Je pense à mon cupidon québécois Charles-David, à Cacou, à MacFly, à Sylvia, à Mumu, à Daniel et à Audrey, à mes voisins adorés Marion et Antho mais aussi aux Jeremy's et à Magali et Vincent. Chaque moment que j'ai passé à vos côtés, je les ai particulièrement appréciés et j'ai pu découvrir grâce à vous tous les secrets de vos régions !

Je voulais remercier ma belle-famille : mes beaux-parents, ma belle-sœur et mon beau-frère qui ont tenu à être présents à ma soutenance, qui se sont donnés à fond pour les préparatifs de la soutenance et qui m'ont toujours très bien accueillie.

Je ne remercierai jamais assez ma famille : mes parents, mes frères, Coco et mes grand-mères. Vous m'avez toujours soutenue et encouragée malgré la distance. Je suis très fière de vous avoir auprès de moi, merci de me donner la force d'avancer et de croire autant en moi.

Je pense maintenant à ma petite famille à moi, mon mari Xavier, mon pilier. Il m'est impossible d'exprimer en quelques lignes tout ce que tu as fait pour moi et tout ce que je ressens pour toi... Merci pour ta présence mais surtout ta patience et ton aide au quotidien. Je n'oublierai jamais tous les moments de bonheur que l'on a passés, que l'on passe et que l'on passera ensemble...



# Sommaire

---

---

Introduction.....	1
Notations .....	3
Chapitre I : étude bibliographique.....	7
I. 1. Généralités sur le zirconium et ses alliages .....	9
I. 1. 1. Le zirconium.....	10
I. 1. 2. L'alliage zircaloy-4.....	11
I. 2. Le système zirconium - oxygène - azote .....	12
I. 2. 1. Le système zirconium - oxygène.....	12
I. 2. 1. 1. Le diagramme de phase.....	12
I. 2. 1. 2. Les solutions solides $\alpha$ -Zr(O) et $\beta$ -Zr(O).....	13
I. 2. 1. 3. L'oxyde de zirconium : la zircone.....	14
I. 2. 1. 4. Pression d'oxygène en équilibre avec ZrO <sub>2</sub> .....	16
I. 2. 2. Le système zirconium - azote.....	17
I. 2. 2. 1. Le diagramme de phase.....	17
I. 2. 2. 2. Les solutions solides $\alpha$ -Zr(N) et $\beta$ -Zr(N).....	18
I. 2. 2. 3. Les nitrures de zirconium .....	18
I. 2. 2. 4. Comparaison des propriétés mécaniques, physiques et thermiques de la zircone monoclinique et des nitrures de zirconium. ....	24
I. 2. 2. 5. Pression d'azote en équilibre avec ZrN.....	25
I. 2. 3. Le système zirconium - oxygène - azote.....	26
I. 2. 3. 1. Le diagramme de phase.....	26
I. 2. 3. 2. Insertion de l'azote dans la zircone .....	29
I. 2. 3. 3. Les oxynitrures de zirconium .....	29
I. 2. 3. 4. Pressions d'oxygène et d'azote en équilibre avec ZrO <sub>2</sub> et ZrN.....	31
I. 3. La corrosion sous air du zirconium et du zircaloy-4.....	32
I. 3. 1. Cinétique de corrosion sous oxygène et azote .....	33
I. 3. 1. 1. Cinétique de corrosion sous oxygène pur .....	33
I. 3. 1. 2. Cinétique de corrosion sous azote pur .....	36
I. 3. 2. Cinétique de corrosion sous air .....	37
I. 3. 2. 1. Principales études réalisées dans le domaine de la corrosion sous air .....	38
I. 3. 2. 2. Domaine pré-transitoire .....	39
I. 3. 2. 3. Les mécanismes de la transition cinétique.....	41
I. 3. 2. 4. Domaine post-transitoire .....	44
I. 3. 2. 5. Bilan.....	49
I. 3. 3. Etude de la réactivité de l'azote au cours du processus de corrosion sous air .....	49
I. 3. 3. 1. Phénomène de « starvation » en oxygène .....	49
I. 3. 3. 2. Phases susceptibles de réagir avec l'azote : essais de nitruration d'échantillons pré-oxydés .....	50

I. 3. 4. Microstructure des échantillons corrodés sous air.....	51
I. 3. 4. 1. Couleur de la couche d'oxyde .....	51
I. 3. 4. 2. Structure de la couche d'oxyde .....	52
I. 3. 5. Chemins réactionnels proposés .....	57
I. 3. 5. 1. Mécanisme de dissolution de l'azote dans la zircone durant le domaine pré-transitoire .....	57
I. 3. 5. 2. Mécanisme de « starvation » locale en oxygène en fond de fissure durant le domaine post-transitoire.....	58
<b>I. 4. Conclusions .....</b>	<b>60</b>
<b>I. 5. Démarche de la thèse .....</b>	<b>61</b>
<b>Chapitre II : chemin réactionnel dans le domaine post-transitoire.....</b>	<b>63</b>
<b>II. 1. Allure des courbes cinétiques.....</b>	<b>65</b>
II. 1. 1. Matériel et méthodes.....	65
II. 1. 1. 1. Echantillons.....	65
II. 1. 1. 2. Analyses thermogravimétriques.....	65
II. 1. 1. 3. Caractérisations .....	69
II. 1. 2. Reproductibilité .....	70
II. 1. 3. Influence des pressions partielles d'oxygène et d'azote.....	71
II. 1. 3. 1. Comparaison des mélanges oxygène - hélium, oxygène - azote et azote - hélium .....	71
II. 1. 3. 2. Effet du rapport $P(N_2)/P(O_2)$ .....	73
II. 1. 4. Conclusion.....	74
<b>II. 2. Caractérisation des échantillons .....</b>	<b>74</b>
II. 2. 1. Aspect général des échantillons.....	74
II. 2. 2. Microscopie optique .....	78
II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage .....	83
II. 2. 4. Spectroscopie Raman.....	85
II. 2. 5. Spectrométrie de masse d'ions secondaires.....	88
II. 2. 6. Conclusion.....	92
<b>II. 3. Proposition d'un chemin réactionnel.....</b>	<b>92</b>
<b>Chapitre III : modélisation cinétique et mécanisme réactionnel.....</b>	<b>99</b>
<b>III. 1. Notions de base et méthodologie .....</b>	<b>101</b>
III. 1. 1. Pseudo-stationnarité du système .....	102
III. 1. 2. Hypothèse de l'étape déterminante.....	103
III. 1. 3. Démarche suivie.....	104
<b>III. 2. Vérification des hypothèses de modélisation .....</b>	<b>105</b>
III. 2. 1. Test de pseudo-stationnarité .....	105
III. 2. 1. 1. Principe.....	105
III. 2. 1. 2. Résultats.....	106
III. 2. 2. Test du « $\Phi.S_m$ ».....	109
III. 2. 2. 1. Principe.....	109
III. 2. 2. 2. Résultats.....	110

III. 2. 3. Conclusions .....	112
<b>III. 3. Mécanisme réactionnel : modèle de <math>\Phi</math>.....</b>	<b>112</b>
III. 3. 1. Influence des pressions partielles d'oxygène et d'azote sur la vitesse .....	112
III. 3. 2. Proposition d'un mécanisme réactionnel.....	123
III. 3. 2. 1. Choix de la réaction .....	123
III. 3. 2. 2. Mécanisme réactionnel et expression de la réactivité surfacique de croissance .....	124
III. 3. 2. 3. Confrontation des lois de $\Phi$ à l'expérience.....	130
III. 3. 3. Conclusions .....	131
<b>III. 4. Etude de la fonction d'espace : modèle de <math>S_m</math>.....</b>	<b>132</b>
III. 4. 1. Principe du modèle de germination - croissance de Mampel .....	133
III. 4. 2. Expression du degré d'avancement lié à l'apparition et à la croissance des nodules .....	135
<b>III. 5. Expression de la vitesse globale .....</b>	<b>137</b>
III. 5. 1. Simulation des courbes de vitesse de prise de masse en fonction du temps.....	137
III. 5. 2. Confrontation aux expériences.....	139
III. 5. 3. Conclusions .....	148
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>149</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>153</b>
<b>ANNEXE A : Débits de gaz .....</b>	<b>165</b>
<b>ANNEXE B : Effet de la température .....</b>	<b>167</b>
<b>B. 1. Allure des courbes de prise de masse et de vitesse .....</b>	<b>167</b>
<b>B. 2. Caractérisation des échantillons.....</b>	<b>169</b>
B. 2. 1. Aspect général des échantillons .....	169
B. 2. 2. Microscopie optique.....	170
<b>B. 3. Confrontation du modèle aux courbes expérimentales .....</b>	<b>172</b>
<b>ANNEXE C : Analyses nanoSIMS 50.....</b>	<b>179</b>
<b>ANNEXE D : Méthode d'évaluation des vitesses avant et après décrochement.....</b>	<b>187</b>
D. 1. 1 <sup>ère</sup> méthode : valeur des vitesses avant et après décrochement .....	188
D. 2. 2 <sup>ème</sup> méthode : régression linéaire de la prise de masse avant et après décrochement .....	190
D. 3. 3 <sup>ème</sup> méthode : extrapolation de la vitesse avant décrochement .....	191
D. 4. Comparaison des incertitudes obtenues.....	192
<b>ANNEXE E : Détails des calculs de <math>S_m</math> par le modèle de Mampel .....</b>	<b>195</b>
E. 1. Notion de germes fantômes .....	195
E. 2. Probabilité de non-recouvrement d'un point par des disques de tailles identiques .....	195
E. 3. Probabilité de non-recouvrement d'un point par des disques de tailles différentes .....	197
E. 3. 1. Calcul du nombre de disques et de leur surface .....	197
E. 3. 2. Expression du degré de transformation des tranches de profondeur x.....	199

**E. 4. Expression du degré d'avancement de toutes les tranches ..... 201**  
E. 4. 1. Calcul des fonctions  $F(x,t)$  et  $H(x,t)$  pour une germination à vitesse constante.....202

# Introduction

---

---

Durant l'année 2012, 75% de la production d'électricité en France a été d'origine nucléaire. Une centrale nucléaire est un site industriel utilisant le processus de fission de noyaux atomiques pour produire l'électricité. Le parc nucléaire français en exploitation est constitué de dix-neuf sites de type Réacteur à Eau Pressurisée (REP). Dans les REP en fonctionnement en France, le combustible nucléaire se présente sous forme de pastilles cylindriques d'oxyde d'uranium ou d'un mélange d'oxydes (MOX) empilées dans des gaines en alliage de zirconium (principalement le zircaloy-4). Un assemblage combustible est constitué de 264 crayons combustibles placés côte à côte. Lors de leur utilisation dans le réacteur, puis lors de leur séjour en piscine de désactivation, les assemblages combustibles sont immergés dans l'eau. Les gaines des crayons combustibles assurent la première barrière de confinement d'un REP. Les deuxième et troisième barrières de confinement, assurées respectivement par le circuit primaire et l'enceinte de confinement lorsque le combustible est dans le cœur du réacteur, sont absentes lorsque le combustible est déchargé du cœur.

Les accidents survenus à Three Mile Island (1979), à Tchernobyl (1986) et à Fukushima (2011) ont montré que des accidents graves, qui à la conception des centrales nucléaires étaient jugés comme hautement improbables, pouvaient survenir. Le dernier de ces accidents a notamment mis en exergue la vulnérabilité des piscines de désactivation du combustible usé. En effet, la gaine des crayons combustibles est alors l'unique barrière de confinement des produits de fission. On peut envisager un scénario durant lequel les gaines seraient exposées à l'air tel que la vidange (dénoyage) d'une piscine de désactivation du combustible usé. Mais d'autres types d'accidents où le combustible est exposé à l'air sont envisageables : accident lorsque le réacteur est en opération (résultant du percement de la cuve suite à l'apparition d'une brèche dans le circuit primaire), accident lors d'une opération de maintenance (arrêt de tranche), accident durant le transport du combustible usé vers La Hague, etc. Dans les deux premiers scénarios, il y aurait une perte de réfrigérant (l'eau) ou une perte de refroidissement qui conduirait à une augmentation de la température des assemblages combustibles. Simultanément, les assemblages combustibles seraient exposés à l'air et se corroderaient, ce qui pourrait provoquer leur dégradation et le relâchement de produits de fission fortement nocifs et radiotoxiques pour l'environnement. Il est important de mentionner que, lors d'un accident, les gaines de crayons combustibles seraient constituées d'une couche fine de pré-oxyde (corrosion par l'eau lors du fonctionnement normal en réacteur) et se corroderaient dans des atmosphères complexes (mélange vapeur d'eau, oxygène et azote) à différentes températures. En terme de sûreté nucléaire, l'un des enjeux est de pouvoir prédire la vitesse à laquelle la gaine se corroderait afin d'estimer le délai avant la

rupture de la première barrière de confinement et de mettre en œuvre des moyens de protection des populations adaptés.

A ce jour, l'oxydation sous air du zirconium et de ses alliages ainsi que les mécanismes de dégradation dus à la présence d'azote sont encore mal compris. Les lois cinétiques disponibles dans la littérature sont très simplifiées. Notre objectif est donc d'apporter des informations quant au rôle de l'azote sur la cinétique de corrosion sous air et de proposer un modèle cinétique de corrosion à haute température sous différentes conditions de pressions partielles d'oxygène et d'azote. Ce modèle est destiné à alimenter le code accident grave ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code) développé par l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) et Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH (GRS).

Ce travail porte donc sur la modélisation des phénomènes de corrosion du zircaloy-4 sous mélanges oxygène - azote à haute température. La thèse s'est déroulée en deux temps, une première partie effectuée au sein du département PRESSIC de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et une deuxième partie au sein du Laboratoire d'Etude et de Simulation des Accidents Majeurs de l'IRSN de Cadarache. Ce travail a également été cofinancé par AREVA.

L'étude cinétique a été mise en œuvre à l'aide de la technique d'analyse thermogravimétrique (mesure de la prise de masse d'un échantillon dans un milieu gazeux en fonction du temps) associée à des caractérisations morphologiques de la couche corrodée à différents stades de la transformation (microscopie optique, microscopie électronique à balayage, spectroscopie Raman et spectrométrie de masse d'ions secondaires).

Ce mémoire se décompose en trois chapitres. Le premier présente l'état de l'art de la corrosion sous air du zirconium et du zircaloy-4 et il fait la synthèse des différents chemins réactionnels proposés. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale du processus de corrosion sous différents mélanges oxygène - azote à 850 °C. Il est complété par l'analyse des échantillons corrodés de manière à proposer un chemin réactionnel. Le troisième chapitre est dédié à l'établissement d'un modèle cinétique de corrosion sous un mélange oxygène - azote grâce à la validation des hypothèses de modélisation.

# Notations

$A$	quantité réduite
$b$	nombre de barrières énergétiques anormales par unité de longueur (nombre.m <sup>-1</sup> )
$B_0$	coefficient de proportionnalité
$c, c_1, c_2$	côtés de la plaquette (mm)
$d_{\text{ext}}$	diamètre externe du tube cylindrique (mm)
$d_{\text{int}}$	diamètre interne du tube cylindrique (mm)
$\frac{d(\Delta m/S)}{dt}$	vitesse de prise de masse (g.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)_{\text{oxygène}}$	valeur de la vitesse due à l'oxygène (mg.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)_{\text{max}}$	valeur maximale de la vitesse durant l'essai (mg.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D$	coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$e$	épaisseur de la plaquette (m ou mm)
$e'$	électron
$e_0$	demi-épaisseur de la plaquette (m)
$h$	hauteur du tube cylindrique (mm)
$k_i$	constante de vitesse de l'étape $i$
$K_i$	constante d'équilibre de l'étape $i$
$l_0$	longueur arbitraire (1 m)
$M(\text{O}_2)$	masse molaire de l'oxygène (g.mol <sup>-1</sup> )
$M(\text{ZrO}_2)$	masse molaire de la zircone (g.mol <sup>-1</sup> )
$n_0$	nombre de moles initial (mol)
$N'_O$	anion N <sup>3-</sup> en position oxygène dans la zircone
$N^X_{\text{N}(\text{ZrN})}$	ion azote en position normale dans le réseau du nitrure de zirconium
$N^*$	espèce réactive du mécanisme de corrosion
$O^*$	espèce réactive du mécanisme de corrosion
$O\text{-s}$	oxygène adsorbé sur un site $s$ à la surface de la zircone
$O^X_{\text{O}(\text{ZrO}_2)}$	ion oxygène en position normale dans le réseau de la zircone



$P(O_2)$	pression partielle d'oxygène (atm ou kPa)
$P(O_2)_{eq}$	pression d'oxygène à l'équilibre (atm)
$P(O_2)_{exp}$	pression d'oxygène dans le cadre de nos essais (atm ou kPa)
$P(N_2)$	pression partielle d'azote (atm ou kPa)
PBR	rapport de Pilling et Bedworth
R	constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )
s	site d'adsorption vacant à la surface de la zircone
S	surface totale de la plaquette ( $\text{m}^2$ )
$S_L(t)/S$	fraction de surface libre encore dans le domaine pré-transitoire
$S_m(t)$	fonction d'espace ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ )
t	temps (s)
v	vitesse de la réaction ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$v_i$	vitesse de l'étape élémentaire i ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
V	volume d'une zone réactionnelle ( $\text{m}^3$ )
$V_O^{\bullet\bullet}$	lacune d'oxygène
$V_m(\text{Zr})$	volume molaire du zirconium ( $\text{m}^3.\text{mol}$ )
$V_m(\text{ZrO}_2)$	volume molaire de la zircone ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )
$w(x,t)$	probabilité pour qu'un point donné de la surface ne soit pas recouvert par un germe
x	profondeur d'une tranche (m)
X	épaisseur de la couche d'oxyde (m)
y	quantité réduite
$Zr_{Zr(\text{ZrN})}^X$	ion zirconium en position normale dans le réseau du nitrure de zirconium
$Zr_{Zr(\text{ZrO}_2)}^X$	ion zirconium en position normale dans le réseau de la zircone
$\alpha$	degré d'avancement de la réaction
$\alpha(x,t)$	degré de transformation de l'ensemble des tranches de profondeur x
$\gamma$	fréquence surfacique de germination (nombre de germes. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$\Delta C$	écart des concentrations en espèces diffusantes entre deux interfaces ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$\Delta_r G^0(T)$	variation d'enthalpie libre standard de réaction à la température T ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$\Delta H(T)$	variation d'enthalpie de réaction à la température T ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$\Delta m$	gain de masse (g)
$\theta$	temps adimensionné
$\lambda_i$	coefficient multiplicateur relatif à l'étape élémentaire i
v	coefficient stœchiométrique algébrique

$\Phi$	réactivité surfacique de croissance ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$\Phi_{\text{post}}$	réactivité surfacique de croissance en régime post-transitoire ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$\Phi_{\text{pré}}$	réactivité surfacique de croissance en régime pré-transitoire ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )



# Chapitre I : étude bibliographique

---

---

Ce chapitre fait la synthèse des données de la littérature sur le phénomène de corrosion sous air du zirconium et de l'alliage zircaloy-4. Il est constitué d'une première partie qui présente le matériau étudié puis d'une deuxième partie qui concerne le système  $Zr - O_2 - N_2$ . Les études de corrosion, les données relatives aux cinétiques et aux mécanismes de corrosion sous air sont ensuite exposées dans une troisième partie.



## I. 1. Généralités sur le zirconium et ses alliages

Une filière de réacteur nucléaire est caractérisée par un combustible comportant des noyaux fissiles, un modérateur pour ralentir les neutrons et un caloporteur pour extraire l'énergie.

Les principales filières de réacteur existantes sont :

- les REL (Réacteurs à Eau Légère) dont les plus courants sont les REP (Réacteurs à Eau Pressurisée) et les REB (Réacteurs à Eau Bouillante) ;
- les réacteurs CANDU (CANada Deuterium Uranium) ;
- les RBMK (Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalny : réacteur de grande puissance à tubes de force) ;
- les réacteurs UNGG (Uranium Naturel - Graphite - Gaz) ;
- les RNR (Réacteurs à Neutrons Rapides).

Les réacteurs à eau légère (REP et REB) représentent 80% des tranches installées dans le monde et 90% de la production des différentes filières de réacteur. En France, environ 75% de l'électricité est produite par les réacteurs à eau pressurisée (génération II) en 2012. Chaque tranche de la filière REP a une puissance électrique nette comprise entre 900 MW et 1450 MW. Le caloporteur est de l'eau ordinaire portée à 155 bars (environ 300 °C), le modérateur est également de l'eau ordinaire (borée) et le combustible est le dioxyde d'uranium ou un mélange d'oxydes (MOX)  $UO_2 - PuO_2$  (contenant de 5% à 10% de plutonium). La gaine des crayons combustibles est un tube en alliage de zirconium, dont la longueur est d'environ 4 m, le diamètre externe de 9,5 mm et l'épaisseur de 570  $\mu m$  environ. Le cœur du réacteur possède au total entre 157 et 205 assemblages combustibles (soit environ 50 000 crayons combustibles).

Le zircaloy-4 « bas-étain » qui est un alliage constitué de zirconium allié avec 1,3% en poids d'étain est utilisé dans la plupart des REP en tant que première barrière de confinement du combustible nucléaire. Il présente une grande transparence aux neutrons thermiques, une tenue mécanique compatible avec les conditions d'utilisation en réacteur, une bonne résistance à la corrosion dans l'eau et ses propriétés sont stables sous irradiation. Le zircaloy-4 « bas-étain » possède une meilleure résistance à la corrosion que le zircaloy-4 « haut étain » (1,5% en poids d'étain environ [1]) créé dans les années 50.

D'autres alliages de zirconium qui contiennent du niobium sont également utilisés en tant que matériaux de gainage du combustible nucléaire mais ne seront pas décrits car ils ne sont pas étudiés dans le cadre de cette thèse.

### I. 1. 1. Le zirconium

Le zirconium existe à l'état naturel sous la forme minéralogique  $ZrSiO_4$  (zircon) dont les gisements se situent principalement en Australie et en Afrique du Sud. Le zirconium est un métal de transition, il possède une conductivité thermique particulièrement basse et des propriétés mécaniques qui dépendent de son état métallurgique, c'est-à-dire du traitement thermomécanique qu'il a subi [2]. Les propriétés physiques, thermiques et mécaniques du zirconium trouvées dans la littérature sont données dans le Tableau 1.

**Tableau 1 - Propriétés physiques, thermiques et mécaniques du zirconium [3] [4].**

<b>Masse atomique</b>	91,22 u
<b>Numéro atomique</b>	40
<b>Masse volumique</b>	6,5 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion</b>	1 852 °C
<b>Conductivité thermique</b>	22,7 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
<b>Coefficient de dilatation linéique</b>	5,9.10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup>
<b>Module de Young à 20 °C</b>	95 à 100 GPa
<b>Limite d'élasticité Re</b> Caractérise un domaine conventionnel de réversibilité	100 à 400 MPa
<b>Résistance à la traction Rm</b> Limite à la rupture	360 MPa
<b>Coefficient de Poisson à 20 °C</b> Caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué (constante élastique)	0,32 à 0,35
<b>Allongement à la rupture</b> Mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant rupture	15 à 35%

A la pression atmosphérique, le zirconium peut exister sous deux formes cristallographiques :

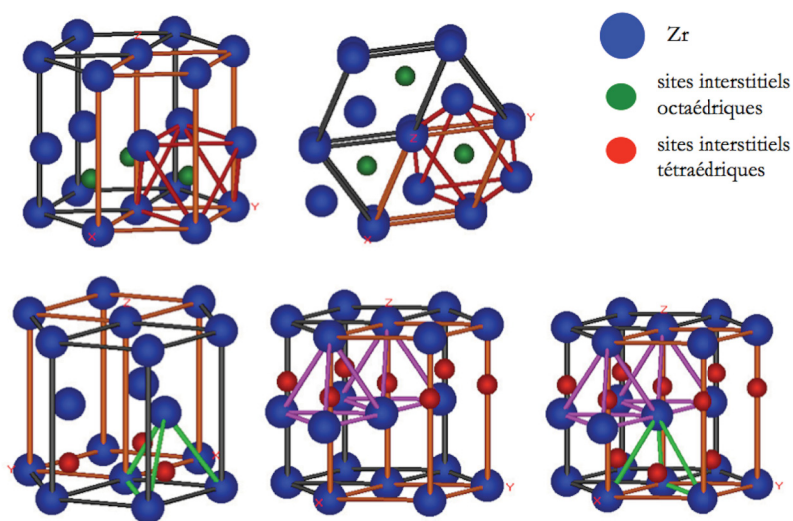
- la phase  $\alpha$  (Figure 1) de structure hexagonale compacte (HC) stable à température ambiante ;
- la phase  $\beta$  (Figure 2) de structure cubique centrée (CC) stable à partir de 865 °C.



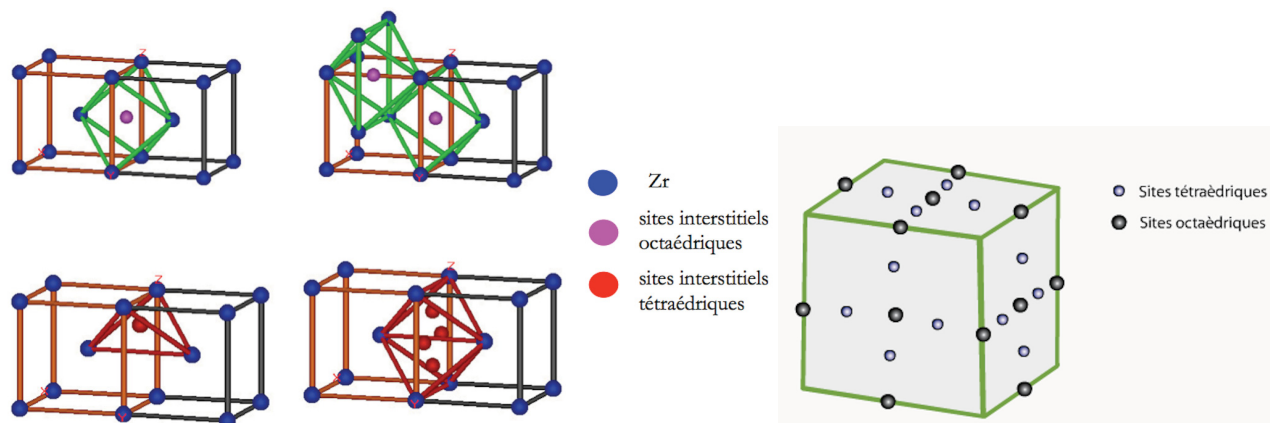
Les caractéristiques cristallographiques de ces deux phases sont décrites dans le Tableau 2.

**Tableau 2 - Paramètres de maille des deux structures cristallines du zirconium.**

Phase	Paramètres de la maille élémentaire
$\alpha$ -Zr (HC) (fiche JCPDS : 5-0665)	$a = 323,2 \text{ pm à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $c = 514,7 \text{ pm à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $c/a = 1,593$
$\beta$ -Zr (CC) (fiche JCPDS : 34-657)	$a = 354 \text{ pm à } 870 \text{ }^\circ\text{C}$



**Figure 1 - Représentations du réseau hexagonal compact, phase  $\alpha$ -Zr.**



**Figure 2 - Représentations du réseau cubique centré, phase  $\beta$ -Zr.**

### I. 1. 2. L'alliage zircaloy-4

Dans leur travaux, Mardon [1] et Lemaignan [5] ont décrit la composition et les propriétés de l'alliage zircaloy-4 qui est constitué de zirconium, d'étain, de fer, de chrome et d'autres éléments à l'état de trace. La présence d'étain améliore la limite élastique du zirconium et la résistance au fluage. Cependant, l'ajout d'étain diminue la résistance à la corrosion du matériau. La présence d'oxygène améliore les

propriétés mécaniques de l'alliage. L'ajout des éléments fer et chrome a pour but d'améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage.

Dans ses travaux, Okamoto a présenté les diagrammes de phase Cr - Zr [6], Fe - Zr [7], O - Zr [8] et Sn - Zr [9]. Le fer et le chrome présentent une limite de solubilité faible et forment avec le zirconium des phases intermétalliques de structure hexagonale, appelées « phases de Laves »  $Zr(Fe,Cr)_2$  qui précipitent dans la matrice. Ce sont des éléments bêtagènes, c'est-à-dire qu'ils réduisent le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  et élargissent celui de la phase  $\beta$ . Afin de garantir les propriétés de l'alliage, les « phases de Laves » ne doivent pas être localisées aux joints de grains. L'étain et l'oxygène ont une solubilité dans le zirconium plus élevée que celle du fer et du chrome. Ce sont des éléments alphagènes qui élargissent le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$ -Zr. Ainsi, la température de transformation  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\beta$ -Zr augmente avec la teneur en étain et en oxygène.

Le zircaloy-4 possède les mêmes propriétés cristallographiques que le zirconium, seules les températures de transition changent. En outre, des précipités intermétalliques apparaissent dans certaines gammes de température :

- jusqu'à 810 °C : phase  $\alpha$  et précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$ ;
- de 810 °C à 863 °C : phases  $\alpha$  et  $\beta$  et précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$ ;
- de 863 °C à 980 °C - 1 000 °C : phases  $\alpha$  et  $\beta$  ;
- au-delà de 980 °C - 1 000 °C : phase  $\beta$ .

La température de fusion du zircaloy-4 est sensiblement égale à celle du zirconium pur (1 850 °C environ).

La composition chimique du zircaloy-4 que nous utilisons dans le cadre de ce travail est détaillée dans le Tableau 3.

**Tableau 3 - Composition chimique du zircaloy-4 (en pourcentage massique).**

Elément d'alliage	Sn	Fe	O	Cr
Composition (wt.%)	1,32 - 1,35	0,21	0,123 - 0,129	0,11

## I. 2. Le système zirconium - oxygène - azote

### I. 2. 1. Le système zirconium - oxygène

#### I. 2. 1. 1. Le diagramme de phase

Le diagramme de phase zirconium - oxygène est présenté à la Figure 3. Ce diagramme met en évidence les solutions solides d'oxygène dans le zirconium  $\alpha$ -Zr et  $\beta$ -Zr ainsi que les différentes phases de la

zircone : la zircone monoclinique ( $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>), la zircone quadratique ( $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>) et la zircone cubique ( $\gamma$ -ZrO<sub>2</sub>).

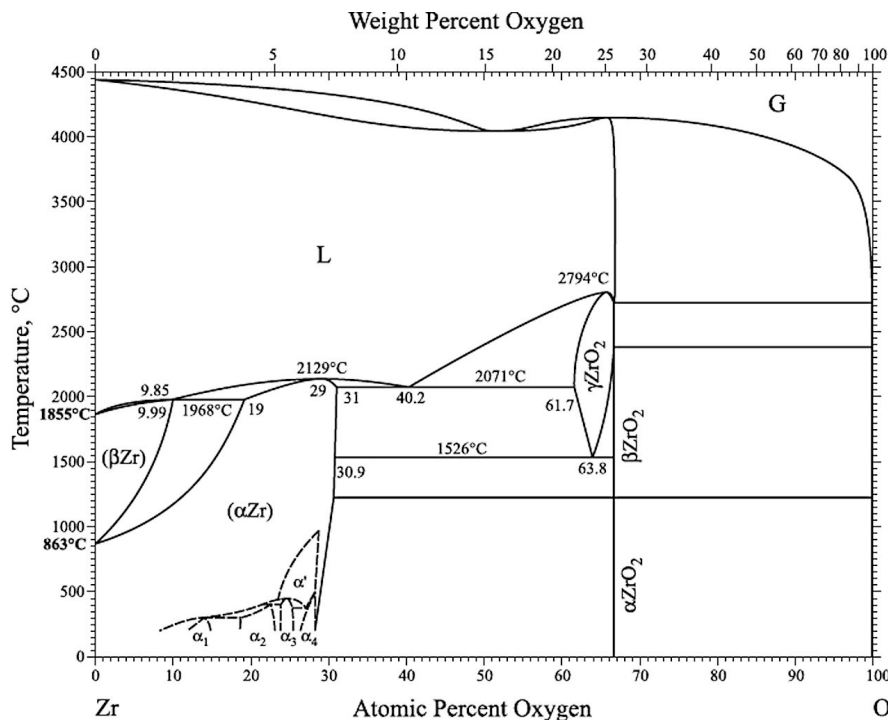


Figure 3 - Diagramme de phase du système Zr - O [8].

### I. 2. 1. 2. Les solutions solides $\alpha$ -Zr(O) et $\beta$ -Zr(O)

Le diagramme de phase du système zirconium - oxygène (Figure 3) montre que l'oxygène est alphasagène et que la limite de solubilité de l'oxygène dans le zirconium est élevée : la phase  $\alpha$ -Zr peut dissoudre jusqu'à 31 at.% d'oxygène. La dissolution de l'oxygène se fait aux joints de grain du métal (en dessous de 500 °C) ou, de manière aléatoire, en volume au niveau des sites interstitiels octaédriques du réseau hexagonal compact de la phase  $\alpha$  (au-dessus de 700 °C) [10]. Une solution solide d'oxygène dans le zirconium  $\alpha$ -Zr(O) est ainsi formée. A faible température (en dessous de 400 °C), les atomes d'oxygène dissous forment des structures ordonnées ( $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ ) pour des rapports O/Zr élevés ( $0,1 < O/Zr < 0,41$ ). Ces structures ordonnées se transforment en structure totalement désordonnée ( $\alpha$ ) ou partiellement ordonnée ( $\alpha'$ ) à des températures situées entre 327 °C et 527 °C [11 ; 12].

La limite de solubilité de l'oxygène dans la phase cristallographique  $\beta$  (au-dessus de 863 °C) est inférieure à celle de la phase  $\alpha$  et atteint 10 at.% d'oxygène à 1 970 °C [12].

### I. 2. 1. 3. L'oxyde de zirconium : la zirconite

Le diagramme de phase du système zirconium-oxygène présenté à la Figure 3 montre que seule la zirconite  $ZrO_2$  est stable à la pression atmosphérique.

La zirconite existe sous trois formes cristallographiques (Figure 3) selon la température :

- la zirconite monoclinique (notée  $\alpha$ - $ZrO_2$  ou m- $ZrO_2$ ) est stable jusqu'à 1 205 °C ;
- la zirconite quadratique (notée  $\beta$ - $ZrO_2$  ou q- $ZrO_2$ ) se forme pour des températures comprises entre 1 205 °C et 1 526 °C ;
- la zirconite cubique (notée  $\gamma$ - $ZrO_2$  ou c- $ZrO_2$ ) cristallise pour des températures supérieures à 1 526 °C.

La température de fusion de la zirconite est de 2 794 °C.

La composition stœchiométrique de la zirconite correspond à un pourcentage atomique en oxygène de 66,7 at.% (25,9 wt.%).

Les paramètres de maille sont précisés dans le Tableau 4 et les structures cristallographiques de la zirconite sont schématisées à la Figure 4.

**Tableau 4 - Caractéristiques cristallographiques des phases de la zirconite.**

Phase	Paramètres de la maille élémentaire
m- $ZrO_2$ (fiche JCPDS : 37-1484)	a = 531,3 pm b = 521,3 pm c = 514,7 pm $\gamma = 99^\circ 22'$
q- $ZrO_2$ (fiche JCPDS : 50-1089)	a = b = 359,8 pm c = 515,2 pm
c- $ZrO_2$ (fiche JCPDS : 49-1642)	a = b = c = 512,8 pm

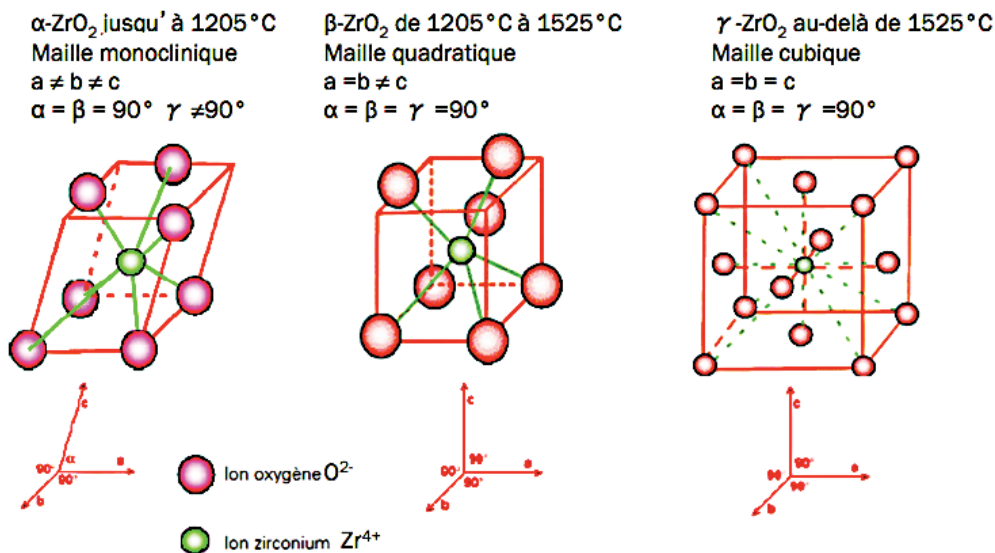


Figure 4 - Représentations des trois structures cristallographiques de la zircone.

A haute température, la zircone est un conducteur ionique dans lequel l'oxygène diffuse par l'intermédiaire des lacunes [10 ; 13 ; 14]. En effet, les électrons assurant la neutralité électrique sont « piégés » dans des « puits de potentiel » et ne participent pas à la conduction électrique. Les lacunes peuvent être soit neutres, soit ionisées. Elles seront d'autant plus ionisées que la température est élevée.

La transformation de phase quadratique (q-ZrO<sub>2</sub>) en monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub>) est de type martensitique dont les caractéristiques sont les suivantes :

- c'est une transition structurale displacive sans diffusion, qui met en jeu des déplacements atomiques [15] ;
- elle s'accompagne d'une variation brutale des paramètres de maille, ce qui entraîne une augmentation en volume de 4% à 5% et l'apparition de contraintes de cisaillement [16] ;
- sa vitesse de propagation est élevée [15].

La phase q-ZrO<sub>2</sub> peut être stabilisée à des températures inférieures à la température de transformation de phase m-ZrO<sub>2</sub> → q-ZrO<sub>2</sub> pour diverses raisons :

- du fait d'une différence d'énergie de surface entre la phase monoclinique et la phase quadratique. D'après Méthivier [17], il existe un diamètre de grain critique, de l'ordre de 10 nm à température ambiante, en dessous duquel la zircone quadratique est thermodynamiquement stable ; Garvie et Quin et al. [18 ; 19] l'ont estimé à 30 nm environ à température ambiante. Le diamètre critique augmente avec la température (Figure 5) ;

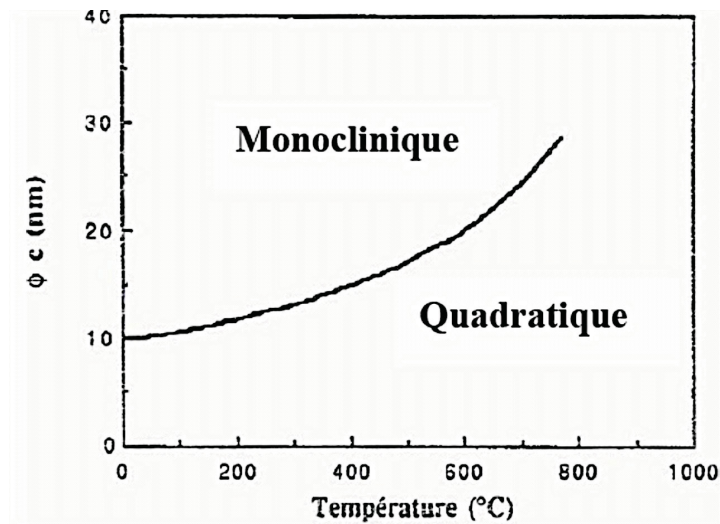


Figure 5 - Diamètre critique en fonction de la température [17].

- la présence de lacunes anioniques abaisse la température de transformation et permet d'obtenir une zircone quadratique métastable à température ambiante [19] ;
- la présence de contraintes macroscopiques de compression contribue également à abaisser la température de transformation [19-21].

#### I. 2. 1. 4. Pression d'oxygène en équilibre avec $ZrO_2$

Les domaines d'existence des phases solides en équilibre sont déterminées à partir de la réaction suivante :



La variance de la réaction (R.1) est de 1.

La variation d'enthalpie libre associée à la réaction est donnée par la relation suivante :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^0(T) - RT \cdot \ln(P(O_2)) \quad (I.1)$$

avec  $\Delta_r G^0(T)$  : variation d'enthalpie libre standard de réaction à la température T en  $J \cdot mol^{-1}$  ;

R : constante des gaz parfaits égale à  $8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  ;

$P(O_2)$  : pression d'oxygène exprimée en atmosphère.

**Remarque** : les valeurs des enthalpies libres standard utilisées dans cette étude sont issues du logiciel COACH développé par Thermodata.

Lorsque l'équilibre est réalisé à la température T, alors :

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln\left(\frac{1}{P(O_2)}\right) \quad (I.2)$$

À 850 °C,  $\Delta_r G^0(T)$  vaut - 887746 J.mol<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une pression d'équilibre égale à 5,08.10<sup>-42</sup> atm. Dans ces conditions de température, et pour des pressions d'oxygène supérieures à 10<sup>-42</sup> atm, la phase stable est ZrO<sub>2</sub> (Figure 6).

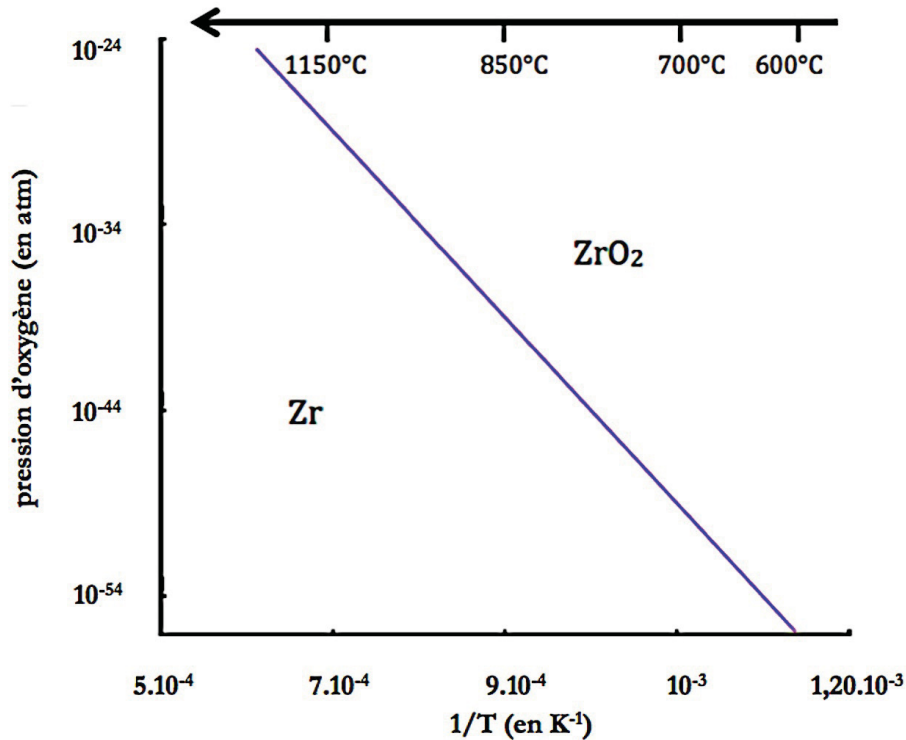


Figure 6 - Domaines d'existence des phases Zr et ZrO<sub>2</sub>.

## I. 2. 2. Le système zirconium - azote

### I. 2. 2. 1. Le diagramme de phase

Le diagramme de phase zirconium – azote est présenté à la Figure 7. Ce diagramme met en évidence les solutions solides d'azote dans le zirconium  $\alpha$ -Zr et  $\beta$ -Zr ainsi qu'une phase de nitrure de zirconium notée ZrN<sub>y</sub>. La relation entre y et la fraction atomique d'azote x<sub>N</sub> (cf. abscisse de la Figure 7) s'écrit :

$$x_N = \frac{y}{1+y} \quad (I.3)$$



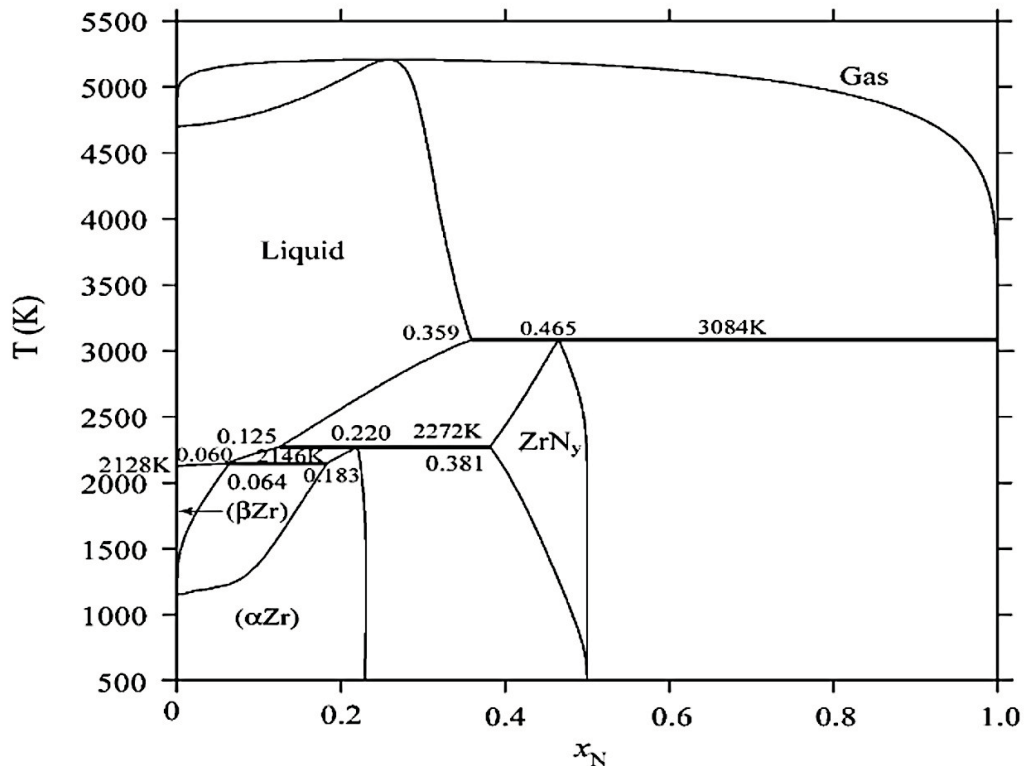


Figure 7 - Diagramme de phase du système Zr - N [22].

### I. 2. 2. 2. Les solutions solides $\alpha$ -Zr(N) et $\beta$ -Zr(N)

La Figure 7 montre que l'azote est alphasgène. L'azote en insertion dans la phase  $\alpha$ -Zr forme une solution solide d'azote dans le zirconium  $\alpha$ -Zr(N) avec une limite de solubilité de 22 at.% d'azote pour des températures comprises entre 230 °C et 2 000 °C. La phase  $\beta$ -Zr, qui forme une solution solide  $\beta$ -Zr(N), peut dissoudre quant à elle, à haute température, jusqu'à 6 at.% à 1 872 °C. Les atomes d'azote s'insèrent dans les sous-réseaux de  $\alpha$ -Zr et de  $\beta$ -Zr en position interstitielle octaédrique [22 ; 23].

### I. 2. 2. 3. Les nitrures de zirconium

Le nitrure de zirconium, de composition ZrN, n'existe pas à l'état naturel. Il est synthétisé sous trois formes différentes : sous la forme d'une poudre, d'un solide massif ou de couche mince. L'obtention d'une poudre de nitrure de zirconium se fait par réaction directe entre une poudre de zirconium (Zr), d'oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) ou d'hydruure de zirconium (ZrH<sub>2</sub>) et une atmosphère nitrurante telle que l'azote gazeux (N<sub>2</sub>), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) ou un mélange azote – hydrogène (N<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>) [24 ; 25]. Ces réactions s'effectuent sous vide à des températures élevées (supérieures à 750 °C). Le temps de réaction est de plusieurs heures. Le solide massif est obtenu à partir de poudre de nitrure de zirconium pressée et frittée à haute température [26]. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches

minces de nitrure de zirconium font appel aux techniques de dépôt chimique en phase vapeur [27] ou de dépôt physique en phase vapeur [28 ; 29].

Le nitrure de zirconium non-stœchiométrique  $ZrN_y$  a été étudié par de nombreux auteurs et des gammes de composition variables ( $0,53 < y < 1,35$ ) ont été mises en évidence. La synthèse des composés non-stœchiométriques sous la forme de poudre est possible par réaction du tétrachlorure de zirconium ( $ZrCl_4$ ) ou du tétraiodure de zirconium ( $ZrI_4$ ) avec l'ammoniac ( $NH_3$ ) à partir de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  [25 ; 30 ; 31]. Cependant, le dépôt physique en phase vapeur (pulvérisation cathodique magnétron, dépôt assisté par faisceau d'ions : IBAD, etc.) est l'une des principales techniques utilisées car elle permet d'avoir un contrôle sur la stœchiométrie et la structure des films de nitrure de zirconium  $ZrN_y$  [32-36].

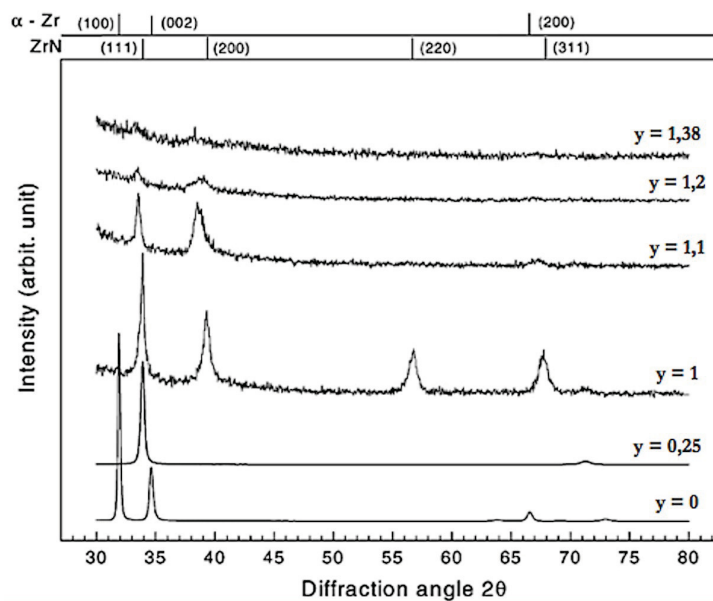


Figure 8 - Diffractogrammes obtenus pour différents films  $ZrN_y$  [35].

Benia et al. [35] ainsi que Lamni et al. [36] ont étudié la structure et la morphologie du nitrure de zirconium sous-stœchiométrique et sur-stœchiométrique par diffraction des rayons X (Figure 8) et ils ont pu mettre en évidence :

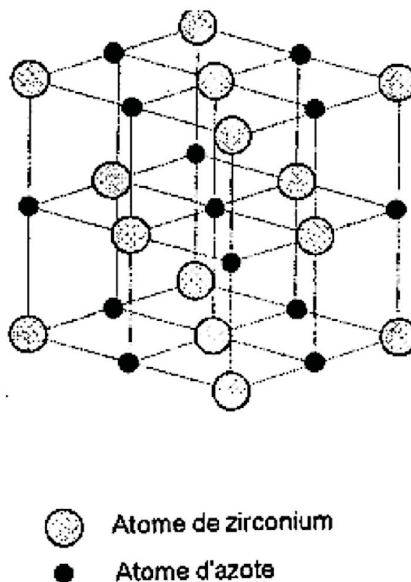
- pour des quantités très faibles en azote ( $y < 0,25$  soit  $x_N < 0,2$ ), la phase  $\alpha$ -Zr de structure hexagonale compacte est observée ;
- pour  $y = 0,25$  (soit  $x_N = 0,2$ ), un élargissement de la maille est observé. Ce phénomène est caractéristique de la présence d'azote en solution solide au niveau des sites interstitiels octaédriques du réseau hexagonal compact de  $\alpha$ -Zr ;
- pour  $0,45 \leq y < 1,2$  (soit  $0,31 \leq x_N < 0,54$ ), la phase ZrN (stœchiométrie 1:1), qui cristallise dans un système cubique à faces centrées (de type NaCl), apparaît progressivement ;
- pour  $1,2 \leq y < 1,34$  (soit  $0,54 \leq x_N < 0,57$ ), il y a des fortes modifications au niveau de la structure cristallographique. La maille se dilate par incorporation de l'azote dans les positions

interstitielles du nitrure de zirconium  $ZrN$  et le composé le plus riche en azote,  $Zr_3N_4$  de structure orthorhombique ( $o-Zr_3N_4$ ) se forme progressivement ;

- à partir de  $y = 1,35$  (soit  $x_N > 0,57$ ) le composé devient amorphe, les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance.

Le nitrure de zirconium sous-stœchiométrique est un conducteur électrique dont les défauts prédominants sont les lacunes d'azote [32-36].

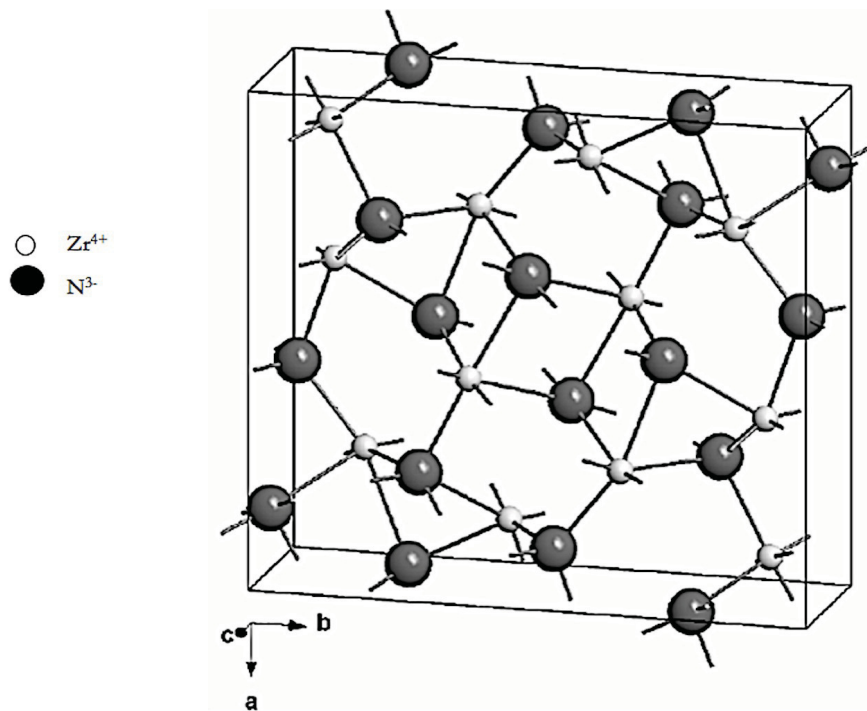
Le nitrure de zirconium de stœchiométrie 1:1 ( $ZrN$ ) est caractérisé par une couleur jaune or. Son paramètre de maille est  $a = 457$  pm (fiche JCPDS : 31-1493) et sa masse volumique est de  $7,32$  g.cm<sup>-3</sup> (cf. Figure 9). Ce composé est un semi-conducteur de type n [22 ; 23] ; il possède une température de fusion qui s'élève à  $2\,960$  °C, une résistivité électrique et une conductivité thermique ( $19,2$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) comparables à celles des métaux. Il est également caractérisé par une dureté élevée [37 ; 38]. Les liaisons entre les atomes sont mixtes, à la fois métalliques et iono-covalentes [39]. Le nitrure de zirconium est un composé qui s'oxyde dans l'air pour des températures supérieures à  $800$  °C [40]. Les différentes propriétés de ce composé permettent son utilisation dans de nombreux domaines industriels tels que les revêtements d'objet (tribologie), la décoration (dépôt de couches de couleur or), les barrières de diffusion ou les couches de protection anticorrosion et antiabrasion [41]. Ce composé possède des propriétés optiques remarquables [42].



**Figure 9 - Représentation de la structure cristallographique de  $ZrN$  de structure cubique à faces centrées (type NaCl) [22].**

Le nitrure de zirconium sur-stœchiométrique ( $Zr_3N_4$  de structure orthorhombique) est caractérisé par une couleur marron - rouge. Ce composé est un isolant électrique dont les défauts prédominants sont des lacunes de zirconium ou des ions azote en position interstitielle [35 ; 43]. Ses paramètres de maille sont  $a = 973$  pm,  $b = 1\,082$  pm,  $c = 328$  pm (avec  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), sa masse volumique est de

$6,34 \text{ g.cm}^{-3}$  et sa masse molaire est de  $329,69 \text{ g.mol}^{-1}$  [31]. La structure cristallographique, donnée par Jusa et al., est représentée à la Figure 10 [30].



**Figure 10 - Représentation de la structure cristallographique de o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [30].**

A l'aide de la diffraction des rayons X, Lerch et al. [31] ont montré que les trois atomes de zirconium ne sont pas équivalents (Zr1, Zr2, Zr3) et qu'il en est de même pour les quatre atomes d'azote (N1, N2, N3, N4). A la Figure 11, le Zr1 est lié à six atomes d'azote selon un octaèdre régulier ; le Zr2 est lié à sept atomes d'azote selon un polyèdre (dont six atomes d'azote forment un prisme triangulaire et un atome N2 est hors du prisme) et le Zr3 est également lié à sept atomes d'azote selon un polyèdre (dont six atomes d'azote forment un octaèdre fortement distordu et un atome N3 est hors de l'octaèdre). Les représentations de o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> le long des directions [001] et [010] sont décrites à la Figure 12.

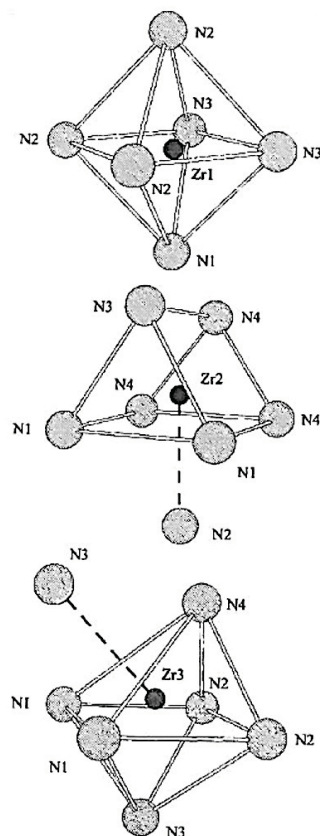


Figure 11 - Représentations des longueurs de liaisons des trois polyèdres présents dans la structure  $o\text{-Zr}_3\text{N}_4$  [31].

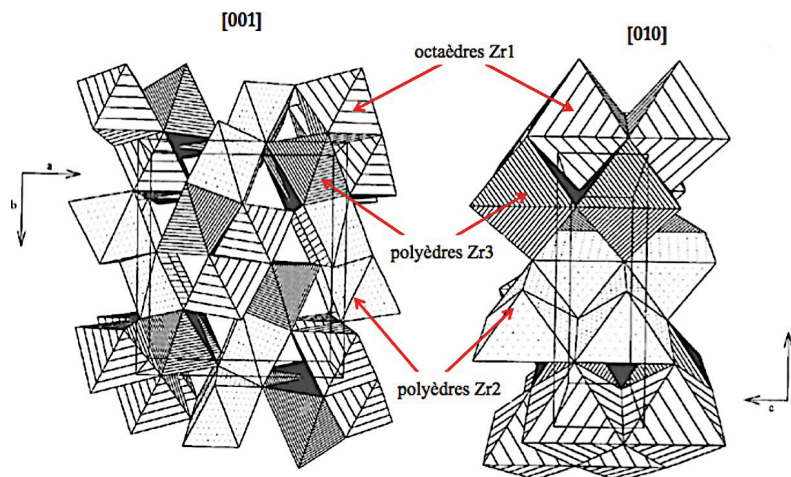


Figure 12 - Représentations de  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  de structure orthorhombique le long des directions [001] et [010], [31].

Ces auteurs [31] ont décrit le nitrure de zirconium  $o\text{-Zr}_3\text{N}_4$  comme un composé métastable. L'étude du comportement de  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  à haute température par DRX in situ montre que celui-ci se décompose de manière irréversible dans une atmosphère d'azote à partir de 800 °C en un mélange de nitrure de zirconium  $\text{ZrN}$  (de stœchiométrie 1:1) et d'azote gazeux (Figure 13). Ces auteurs ont également mis en

évidence une expansion linéaire des paramètres de maille a, b et c de o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec la température jusqu'à 800 °C (Figure 14).

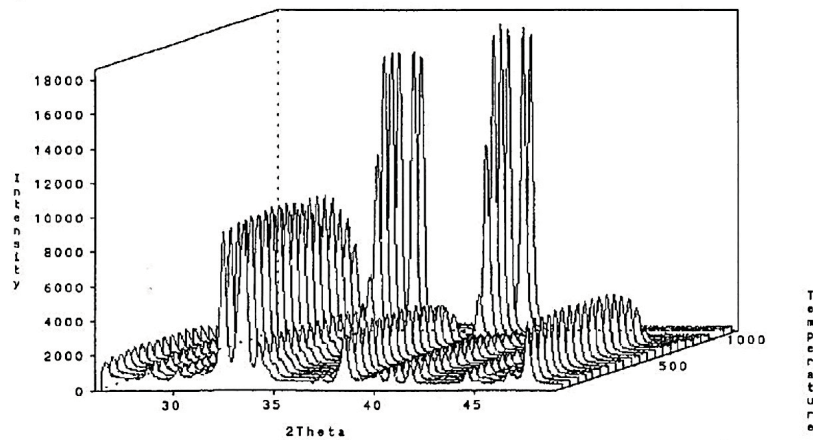


Figure 13 - Comportement à haute température de la poudre de o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, diffractogrammes obtenus par DRX in situ [31].

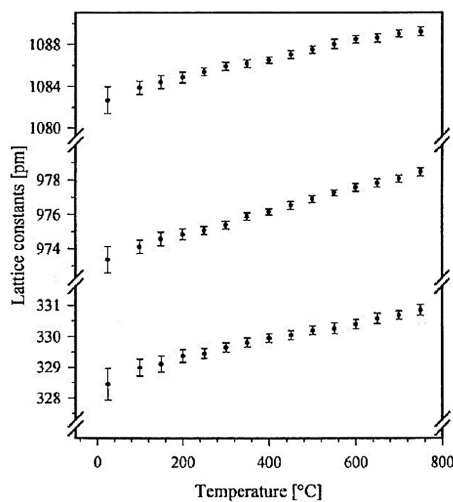
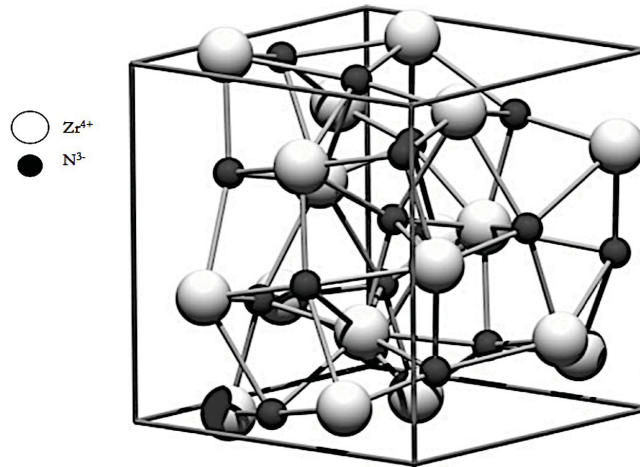


Figure 14 - Variation des paramètres de mailles a, b et c de o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec la température [31].

Chhowalla et Unalan [44], Zerr et al. [45] et Dzivenko [46] ont récemment synthétisé le composé Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de structure cubique (c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) à l'aide des techniques de dépôt physique en phase vapeur avec un arc cathodique ou avec une cellule à enclume de diamant chauffée au laser (LH-DAC : Laser Heated-Diamond Anvil Cell). La technique LH-DAC permet de soumettre un matériau à des conditions de température et de pression élevées. Par réaction à 2 230 °C pour des pressions supérieures à 15 GPa entre l'azote gazeux et de la poudre de nitrure de zirconium cubique (ZrN), le composé c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est stable [45]. Ce composé cristallise dans une structure cubique de paramètre de maille a = 674 pm (Figure 15). La masse volumique de c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est de 7,16 g.cm<sup>-3</sup>. D'après Chhowalla et Unalan [44], la transition de phase o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> → c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se fait à partir de 9 GPa.



Le composé  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  possède une dureté de 36 GPa (HV) supérieure à celle de ZrN et à celle de  $o\text{-Zr}_3\text{N}_4$  [44]. Lowther [47] a mis en évidence que la variation de la quantité d'azote modifiait les propriétés élastiques et la dureté du nitrure de zirconium  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  mais n'avait aucune influence sur sa structure cristallographique.



**Figure 15 - Représentation de la structure cristallographique de  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  [45].**

#### **I. 2. 2. 4. Comparaison des propriétés mécaniques, physiques et thermiques de la zircone monoclinique et des nitrures de zirconium.**

Le Tableau 5 résume quelques propriétés mécaniques, physiques et thermiques de la zircone monoclinique,  $m\text{-ZrO}_2$ , du nitrure de zirconium de stœchiométrie 1:1, ZrN et du nitrure de zirconium orthorhombique,  $o\text{-Zr}_3\text{N}_4$ . Peu de données sont disponibles dans la littérature concernant les propriétés mécaniques et thermiques de la zircone pure, c'est-à-dire non stabilisée par des éléments dopants tel que l'yttrium. D'après Robert-Bérat [48], le module d'Young de la zircone est relativement bas et sa ténacité est élevée, ce qui lui confère un très bon comportement face à la fissuration [49]. A l'inverse, le nitrure de zirconium, qu'il cristallise dans une maille cubique à faces centrées (ZrN) ou orthorhombique ( $o\text{-Zr}_3\text{N}_4$ ), est un matériau rigide [39 ; 41 ; 44] qui possède un module d'Young élevé. D'après Chhowalla et Unalan [44], les nitrures de zirconium ZrN et  $o\text{-Zr}_3\text{N}_4$  ont des propriétés mécaniques et thermiques proches mais des masses volumiques différentes. La zircone ainsi que le nitrure de zirconium possèdent une très faible conductivité thermique par rapport à la plupart des autres oxydes [41 ; 49]



**Tableau 5 - Propriétés mécaniques, physiques et thermiques de m-ZrO<sub>2</sub>, ZrN et o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

Propriétés	ZrO <sub>2</sub> maille monoclinique	ZrN maille cubique à faces centrées	Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> maille orthorhombique
<b>Dureté (GPa et HV)</b>	12 GPa (1 200 HV)[40]	15-27 GPa (2 000 HV) [41 ; 44]	27 GPa (2 700 HV) [44]
<b>Microdureté (kg.mm<sup>-2</sup>)</b> (mesures très localisées : 100 μm <sup>2</sup> )	1 080 [40]	1 500 [40]	
<b>Coefficient de Poisson</b>	0,255 [48]		
<b>Module d'Young (GPa)</b>	168 [48]	510 [41]	
<b>Ténacité (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b> résistance à la progression d'une fissure	élevée : 5 - 6 [49]	faible (matériau cassant) [39]	faible (matériau cassant) [44]
<b>Coefficient de dilatation linéique (10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>)</b>	7,5 [49] % allongement : 1,2 % à 1 095 °C [40]	7,2 [41] % allongement : 0,8 % à 1 095 °C [40]	Expansion linéaire des arêtes a, b et c [31]: α <sub>a</sub> = 6,8 α <sub>b</sub> = 7,4 α <sub>c</sub> = 8,2
<b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	5,817 (fiche JCPDS : 37-1484)	7,32 [41]	6,34 [44 ; 45]

### I. 2. 2. 5. Pression d'azote en équilibre avec ZrN

Les domaines d'existence des phases solides en équilibre sont déterminées à partir de la réaction suivante :



La variance de la réaction (R.1) est de 1.

La variation d'enthalpie libre associée à la réaction est donnée par la relation suivante :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^0(T) - RT \cdot \ln \left( \left( P(\text{N}_2) \right)^{1/2} \right) \quad (\text{I.4})$$

avec  $P(\text{N}_2)$  : pression d'azote exprimée en atmosphère.

Lorsque l'équilibre est réalisé à la température T, alors :

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln \left( \frac{1}{(P(N_2))^{1/2}} \right) \quad (I.5)$$

À 850 °C,  $\Delta_r G^0(T)$  vaut - 259 879 J.mol<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une pression d'équilibre égale à 6,7.10<sup>-25</sup> atm. Dans ces conditions de température et pour des pressions d'azote supérieures à 10<sup>-25</sup> atm, la phase stable est ZrN (Figure 16).

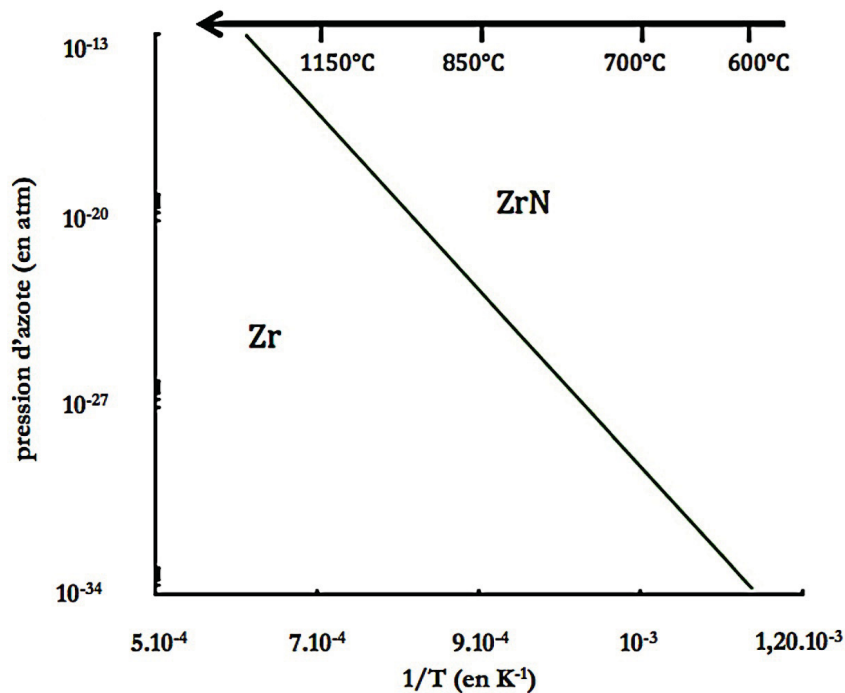


Figure 16 - Domaines d'existence des phases Zr et ZrN.

### I. 2. 3. Le système zirconium - oxygène - azote

#### I. 2. 3. 1. Le diagramme de phase

Dans les années 60, Gilles [50] a été le premier à mettre en évidence le diagramme de phase « pseudo binaire » ZrO<sub>2</sub> – Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> représenté à la Figure 17. Sur le diagramme de phase proposé par Gilles, on trouve des composés oxynitrurés dont la composition est ZrO<sub>2-2x</sub>N<sub>4x/3</sub>. Au fur et à mesure que la concentration en azote augmente, le diagramme de phase met en évidence la présence des domaines suivants :

- un domaine constitué d'un mélange ZrO<sub>2</sub> et d'oxynitrures  $\beta$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> ou  $\beta'$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>;
- un domaine constitué seulement d'oxynitrures  $\beta$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> ou  $\beta'$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>;

- un domaine constitué d'un mélange d'oxynitrides  $\beta$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> ou  $\beta'$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub> et de ZrN qui n'existe qu'à haute température (T > 1 000 °C) ;
- un domaine constitué d'un mélange d'oxynitrides  $\beta$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> ou  $\beta'$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub> et d'oxynitride  $\gamma$ -Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> qui existe à basse température (T < 1 000 °C) pour des quantités équivalentes de Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> comprises entre 40 mol.% et 75 mol.%;
- un domaine constitué d'un mélange de ZrN et d'oxynitride  $\gamma$ -Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> qui existe à basse température (T < 1 000 °C) pour des quantités équivalentes de Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> supérieures à 75 mol.%.

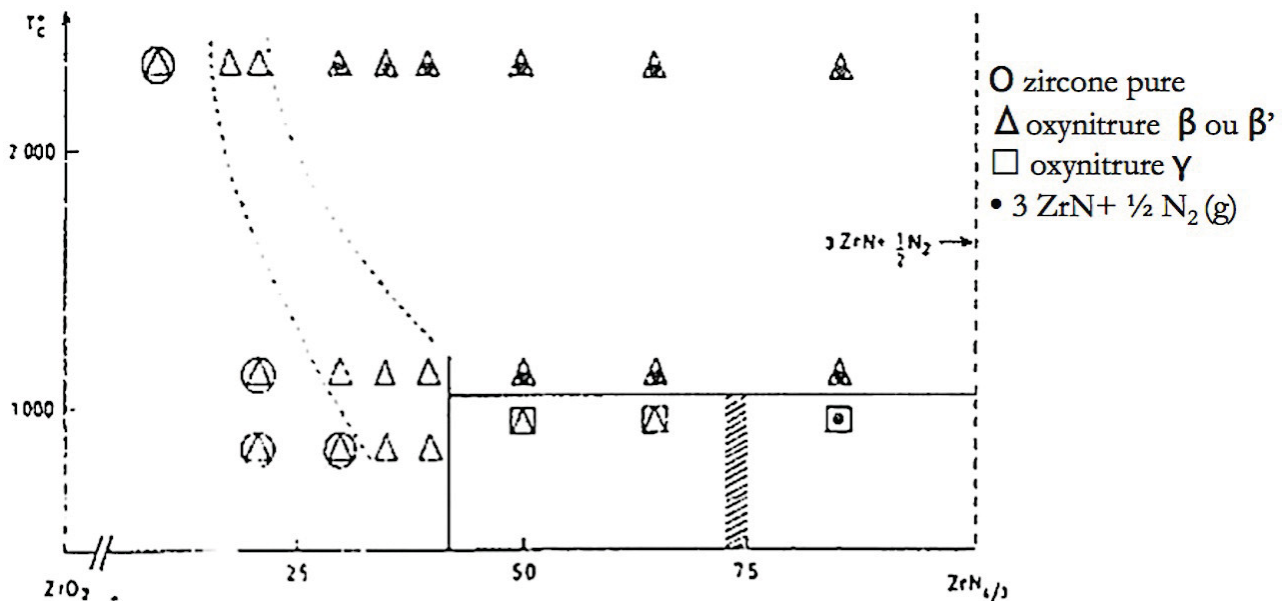


Figure 17 - Diagramme de phase pseudo-binaire entre les compositions ZrO<sub>2</sub> et Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> du système ternaire Zr - O - N [50].

Le diagramme de phase ZrO<sub>2</sub> - Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> proposé par Lerch en 1997 [51] est présenté à la Figure 18. Nous pouvons remarquer que ce diagramme est différent de celui proposé par Gilles et que des détails ont été apportés dans le domaine des basses températures (températures inférieures à 900 °C).

Dans le domaine des basses températures, la principale différence avec le diagramme proposé par Gilles est l'existence de l'oxynitride de zirconium  $\beta''$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>9,5</sub>N<sub>3</sub> (découvert par Cheng et Thompson [52] et étudié plus précisément par Lerch et Rahäuser [53]) et la présence d'un domaine constitué d'oxynitride  $\gamma$ -Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>.

Dans le domaine des hautes températures (T > 1 000 °C), l'existence des phases d'oxynitrides de zirconium n'est pas confirmée.

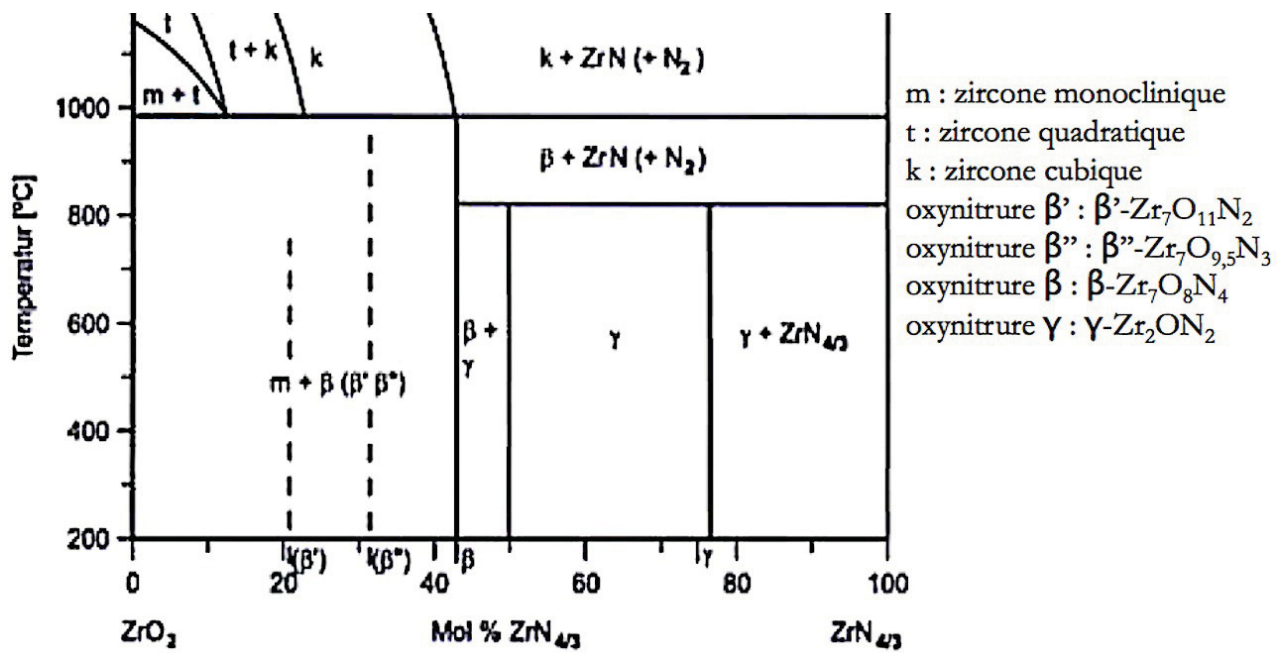


Figure 18 - Diagramme de phase pseudo-binaire entre les compositions  $ZrO_2$  et  $Zr_3N_4$  du système ternaire Zr - O - N [51].

Les travaux de Ermoline [54] ont récemment mis en évidence un domaine d'existence de phases oxynitrurées dans le diagramme de phase ternaire Zr -  $ZrO_2$  -  $Zr_3N_4$  (pour  $T > 1\ 200\ ^\circ C$ ). Cela signifie que l'on peut rencontrer à haute température des oxynitrures  $ZrO_xN_y$  de compositions intermédiaires entre  $ZrO_2$  et  $Zr_3N_4$  (cf. Figure 19).

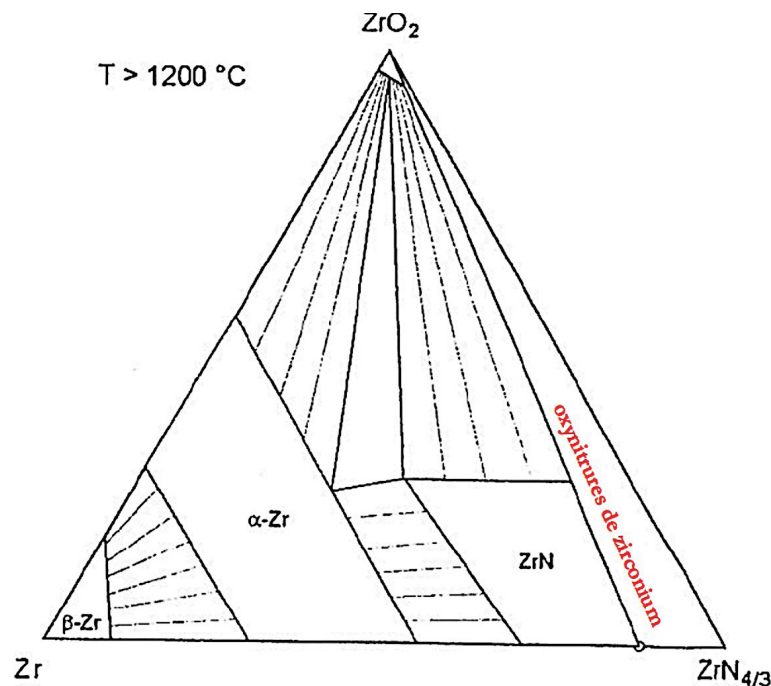
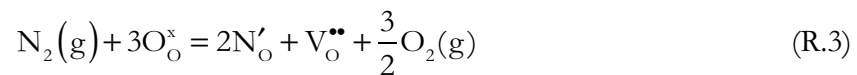


Figure 19 - Diagramme de phase ternaire Zr -  $ZrO_2$  -  $Zr_3N_4$  pour  $T > 1\ 200\ ^\circ C$  [54].

tel-00949122, version 1 - 19 Feb 2014

### I. 2. 3. 2. Insertion de l'azote dans la zirconite

Valov et Janek [55] ont démontré que l'azote gazeux peut subir une réduction en cinq étapes avant son incorporation dans la zirconite. L'azote se trouve alors sous la forme  $N^{3-}$  lors de son insertion dans le sous-réseau anionique de la zirconite [52 ; 56 ; 57]. Pour la conservation de la neutralité des charges au sein de la zirconite, il a été établi que l'insertion des anions  $N^{3-}$  en substitution des anions  $O^{2-}$  s'accompagnait de la création de lacunes en oxygène. Ainsi, pour deux atomes d'azote entrant dans le sous-réseau anionique de la zirconite, trois atomes d'oxygène sont évacués et une lacune anionique est formée selon la réaction (R.3) [58 ; 59] :



A faible température, les lacunes anioniques créées sont ordonnées, ce qui explique que les oxynitrures de zirconium soient stables à partir de 1,8 wt.% en azote (soit 6% de lacunes) [50 ; 52 ; 60]. Au contraire, pour des températures supérieures à 1 000 °C, la formation des oxynitrures de zirconium est impossible car les lacunes anioniques créées présentent une distribution aléatoire. Dans ces conditions, l'introduction de l'azote dans la zirconite monoclinique stabilise d'abord la zirconite quadratique puis la zirconite cubique avant la formation de nitrure de zirconium [51] (cf. Figure 18).

### I. 2. 3. 3. Les oxynitrures de zirconium

Les premiers résultats décrivant de manière détaillée la structure des oxynitrures de zirconium ont été présentés par Gilles [50] qui a obtenu ces composés par attaque chimique de la zirconite avec de l'ammoniac à partir de 900 °C. Le même procédé a été repris par des auteurs tels que Collongues et al. [37] ou Clarke et al. [61]. D'autres procédés de réaction directe de la zirconite avec de l'azote gazeux ou par contact solide de poudres de zirconite et de nitrure de zirconium à haute température (entre 1 200 °C et 1 400 °C) ont également été utilisés par Tendeloo et al. [62], Cheng et Thompson [52 ; 63], Lerch et al. [64 ; 65], Chung et al. [56 ; 66] ou Feder et al. [67]. Plus récemment, Delachaux [68] a utilisé une décharge plasma à haut courant d'arc dans des mélanges argon - hydrogène - azote ou argon - ammoniac afin de nitrurer la zirconite quadratique et, enfin, Kathuria [69] a utilisé la technique d'irradiation laser de la zirconite sous atmosphère d'azote gazeux.

L'oxynitrure  $\beta$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (quantité équivalente en Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 43 mol.%) est appelé cluster de Bevan (cf. Figure 20). Ce composé cristallise dans une structure rhomboédrique décrite à la Figure 21A.

L'oxynitrure  $\beta'$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub> (quantité équivalente en Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 21 mol.%) cristallise dans une structure rhomboédrique. L'oxynitrure  $\beta'$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub> est composé d'un cluster de Bevan (Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>) et d'une unité Zr<sub>7</sub>O<sub>14</sub> empilés le long de la direction de l'axe c (cf. Figure 20).

L'oxynitride  $\beta''$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>9,5</sub>N<sub>3</sub> (quantité équivalente en Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 34 mol.%) a été découvert en 1993 par Cheng et Thompson [52] par nitruration de la zircone pure entre 1 400 et 2 000 °C. L'oxynitride  $\beta''$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>9,5</sub>N<sub>3</sub> correspond à un arrangement de quatre clusters de Bevan (Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>) et d'une unité Zr<sub>7</sub>O<sub>14</sub>. Sa structure cristallographique n'est pas décrite.

L'oxynitride  $\gamma$ -Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> cristallise dans une structure cubique détaillée à la Figure 21B, il s'agit de la phase d'oxynitride de zirconium la plus riche en azote avant la formation du nitrure de zirconium Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (quantité équivalente en Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 75 mol.%).

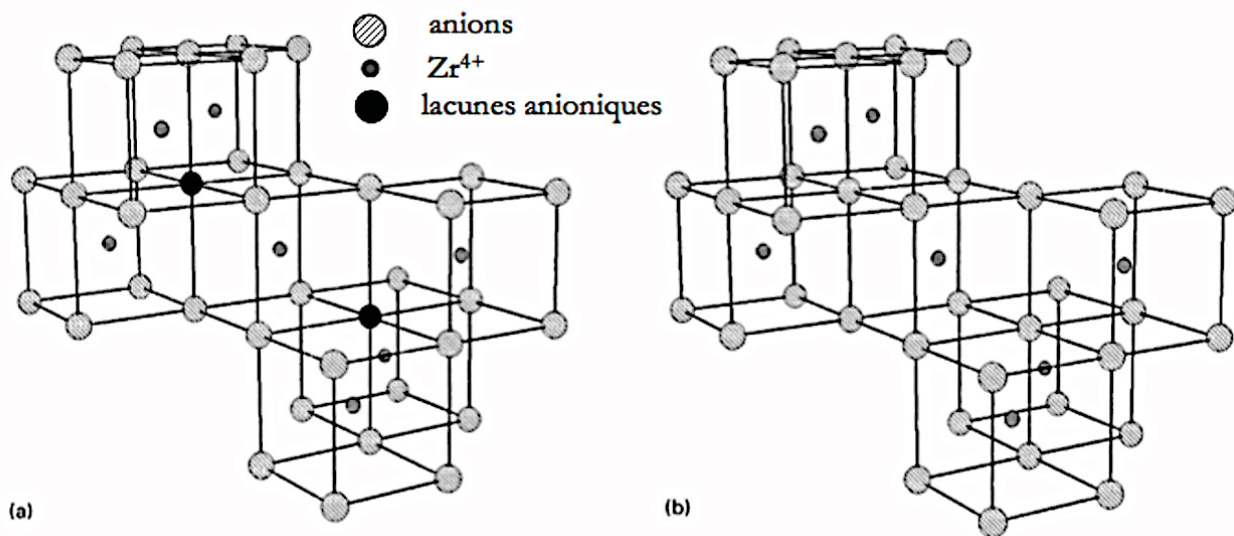


Figure 20 - Représentations (a) du cluster de Bevan Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> et (b) d'une unité Zr<sub>7</sub>O<sub>14</sub> [53].

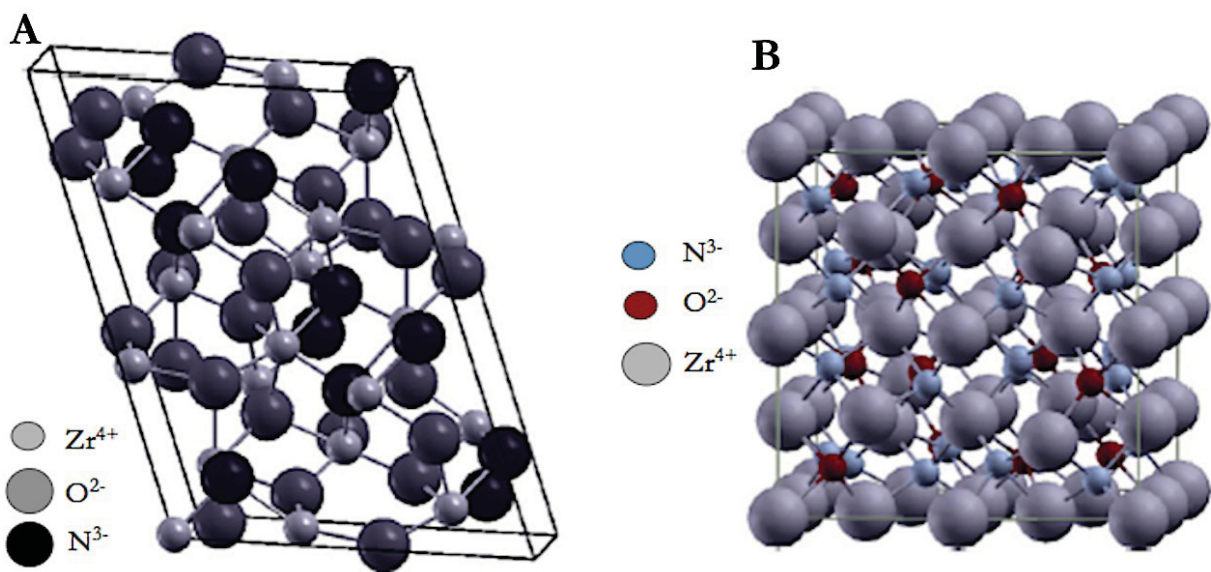


Figure 21 - Représentations de la maille élémentaire des oxynitrides (A)  $\beta$ -Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> et (B)  $\gamma$ -Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> [70].



Le bilan des caractéristiques cristallographiques des différents oxynitrides de zirconium est présenté dans le Tableau 6

**Tableau 6 - Caractéristiques cristallographiques et quantité équivalente en  $Zr_3N_4$  des oxynitrides de zirconium [62 ; 64 ; 70-72].**

Phase	Quantité équivalente de $Zr_3N_4$ (mol.%)	Paramètres de la maille
$\gamma$ - $Zr_2ON_2$ maille cubique	75	$a = 1\ 013,5\ \text{pm}$
$\beta$ - $Zr_7O_8N_4$ maille rhomboédrique	43	$a_\beta = 954\ \text{pm}$ $c_\beta = 883,4\ \text{pm}$ $c_\beta/a_\beta = 0,926$
$\beta''$ - $Zr_7O_{9,5}N_3$	34	
$\beta'$ - $Zr_7O_{11}N_2$ maille rhomboédrique	21	$a_{\beta'} = 956\ \text{pm}$ $c_{\beta'} = 1\ 760\ \text{pm} = 2\ c_\beta$ $2c_{\beta'}/a_{\beta'} = 0,920$

A partir de 800 °C les oxynitrides de zirconium se décomposent par chauffage sous argon en zircone, nitrure de zirconium (ZrN) et azote gazeux [73 ; 74].

Les oxynitrides de zirconium possèdent des couleurs différentes. Au microscope optique, les oxynitrides  $\beta'$ - $Zr_7O_{11}N_2$ ,  $\beta''$ - $Zr_7O_{9,5}N_3$  et  $\beta$ - $Zr_7O_8N_4$  ont une couleur sombre [68]. L'oxynitride  $\gamma$ - $Zr_2ON_2$ , le plus riche en atome d'azote, a une couleur jaune pâle [68].

#### I. 2. 3. 4. Pressions d'oxygène et d'azote en équilibre avec $ZrO_2$ et ZrN.

La réaction d'équilibre entre ZrN et  $ZrO_2$  est la suivante :



La variance de la réaction est de 2.

La variation d'enthalpie libre associée à la réaction est donnée par la relation suivante :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^0(T) - RT \cdot \ln \left( \frac{P(O_2)}{(P(N_2))^{1/2}} \right) \quad (I.6)$$

Lorsque l'équilibre est réalisé à la température T, la pression partielle d'azote à l'équilibre peut être alors exprimée en fonction de celle de l'oxygène selon :

$$P(N_2) = \left( P(O_2) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) \right)^2 \quad (I.7)$$

À 850 °C,  $\Delta_r G^0(T)$  vaut - 627 867 J.mol<sup>-1</sup>. La Figure 22 a été construite à l'aide de la relation (I.7), de la pression d'oxygène à l'équilibre avec ZrO<sub>2</sub> ainsi que de la pression d'azote en équilibre avec ZrN à 850 °C dans le but de représenter les domaines de stabilité des phases zirconium, nitrure de zirconium et zircone pour différentes pressions équivalentes en oxygène et en azote. La Figure 22 montre que la phase ZrN est stable si la pression équivalente en azote est supérieure à 6,7.10<sup>-25</sup> atm. La phase ZrO<sub>2</sub> présente le plus grand domaine de stabilité. La phase Zr est stable pour des conditions de pressions équivalentes en azote inférieures à 6,7.10<sup>-25</sup> atm et des conditions de pressions équivalentes en oxygène inférieures à 5,08.10<sup>-42</sup> atm.

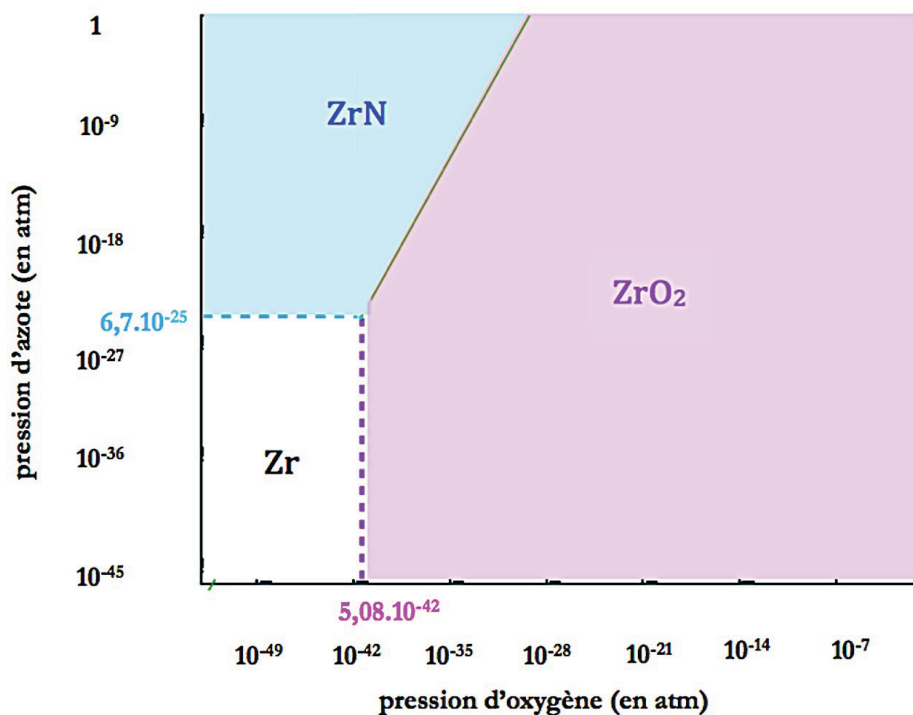


Figure 22 - Domaines d'existence des phases Zr, ZrN et ZrO<sub>2</sub> à 850 °C.

### I. 3. La corrosion sous air du zirconium et du zircaloy-4

L'oxydation d'alliages de zirconium et de zirconium pur au cours de situations accidentelles a été principalement étudiée dans des atmosphères de vapeur d'eau ou d'oxygène. Un nombre limité d'études portent sur la corrosion sous air à haute température. Une analyse des principales études réalisées à l'aide de la technique de thermogravimétrie est effectuée pour comprendre le comportement du zirconium et du zircaloy-4 sous air à haute température.



### I. 3. 1. Cinétique de corrosion sous oxygène et azote

#### I. 3. 1. 1. Cinétique de corrosion sous oxygène pur

Au cours de l'oxydation du zirconium et de ses alliages sous oxygène, l'allure des courbes cinétiques met en évidence deux domaines (Figure 23) [75-77]:

- le domaine **pré-transitoire** : la vitesse d'oxydation diminue au cours du temps ;
- le domaine **post-transitoire** : la vitesse d'oxydation oscille autour d'une valeur moyenne au cours du temps et présente de manière cyclique des maxima de vitesse.

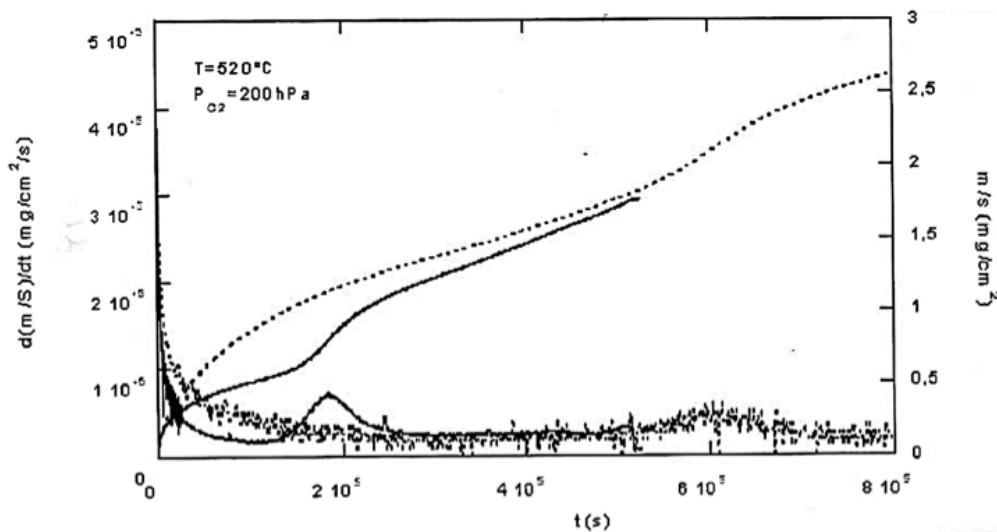


Figure 23 - Courbes de prise de masse et de vitesse sous oxygène pour Zy4 (trait continu) et ZrNbO (pointillé) [77].

Dans le **domaine pré-transitoire**, dans le cas de l'oxydation du zirconium ou du zircaloy-4, la croissance de la couche d'oxyde s'effectue par diffusion de l'oxygène *via* les lacunes anioniques de la zircone ou *via* les joints de grains. Pour des températures relativement basses ( $400^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ ), la diffusion de l'oxygène se produit majoritairement au niveau des joints de grains de la couche d'oxyde formée [10 ; 75]. Pour des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$ , la diffusion de l'oxygène se produit *via* les lacunes anioniques de la zircone [77]. A l'interface interne (métal - oxyde), la réaction entraîne la formation d'un oxyde sous-stœchiométrique  $\text{ZrO}_{2-x}$  [10 ; 75]. Une partie de l'oxygène qui arrive au niveau de l'interface métal - oxyde entre en jeu dans la réaction, l'autre partie se dissout dans le métal sous-jacent pour former la solution solide  $\alpha\text{-Zr(O)}$  [10].

La prise de masse d'un échantillon durant le domaine pré-transitoire peut s'écrire :

$$\left( \frac{\Delta m}{S} \right)^n = k t \quad (\text{I.8})$$

avec  $\Delta m$  : prise de masse de l'échantillon en kg ;

S : surface de l'échantillon en  $m^2$ ;

t : temps en s ;

k : constante cinétique de la pré-transition dépendant de la température en  $kg^n \cdot m^{-2n} \cdot s^{-1}$  ;

n : constante sans unité se référant au type de loi utilisé (parabolique, linéaire, accéléré, etc.).

La cinétique d'oxydation au cours du régime pré-transitoire peut être représentée par une loi de type parabolique ( $n = 2$ ), « sub-parabolique » ( $2 < n < 3$ ) ou cubique ( $n = 3$ ) selon les auteurs [75-77]. D'après Cox [76], la valeur de n dépend de nombreux paramètres qui ne peuvent pas tous être contrôlés par l'expérimentateur (mode de préparation de la surface des échantillons métalliques, microstructure de la couche d'oxyde, etc.).

Tupin [77] a proposé le modèle de diffusion gênée pour rendre compte du flux de diffusion des lacunes d'oxygène durant le domaine pré-transitoire [77 ; 78]. En effet, le modèle de diffusion normale pseudo-stationnaire (dans lequel la concentration varie linéairement avec l'épaisseur) ne lui permettait pas d'expliquer ses résultats expérimentaux à 520 °C : la vitesse d'oxydation diminue plus rapidement au cours du temps durant le domaine pré-transitoire que ne le prévoit le flux de diffusion dans l'approximation de Wagner. Dawson et al. [79] ont expliqué ce phénomène par l'apparition de fissures le long et à proximité de l'interface qui constituent des barrières infranchissables pour les lacunes anioniques dans la couche d'oxyde. Le rôle de ces fissures a été confirmé par Tupin [77] qui a montré que la couche d'oxyde formée est très irrégulière et présente des fissures près de l'interface métal - oxyde (Figure 24).

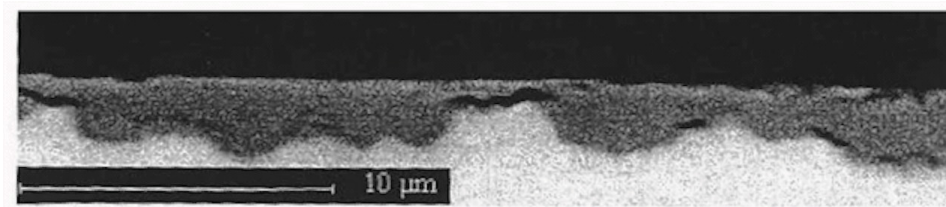


Figure 24 - Couche d'oxyde pré-transitoire formée sur Zy4 à 520 °C [77].

La **transition cinétique** correspond à l'apparition des premières fissures au sein de la couche de zirconium dense et survient, d'après Tupin [77], avant le minimum observé sur les courbes de vitesse. La transition cinétique ne se produit pas au même instant sur toute la couche d'oxyde dense. Certaines zones passent la transition cinétique alors que d'autres zones sont toujours dans le domaine pré-transitoire. Tupin a proposé un modèle géométrique [77 ; 80] inspiré du modèle de germination - croissance de Johnson et Mehl [81] et de Mampel [82] permettant de décrire la transformation progressive des zones réactionnelles au cours de la transition. Ce modèle permet de calculer la vitesse de corrosion dans le cas de la germination en surface.

L'un des facteurs qui peut expliquer la transition cinétique est la différence de volume molaire entre le métal qui est peu à peu consommé et l'oxyde qui se forme (le rapport de Pilling et Bedworth est de

1,56). Cette différence de volume molaire induit des contraintes de compression dans la couche d'oxyde mais aussi des phénomènes d'ondulation de l'interface afin de minimiser ces contraintes de compression. La microfissuration de la couche d'oxyde en strates parallèles à l'interface métal - oxyde serait la conséquence du niveau de contrainte trop important dans l'oxyde. D'après certains auteurs, l'existence d'un fort gradient de contrainte pour des épaisseurs suffisamment grandes provoquerait la rupture de la couche d'oxyde [83]. Le modèle mécanique proposé par Busser [83] permet de calculer les gradients de contraintes et montre que les contraintes de compression sont très importantes au niveau de l'interface métal - oxyde (là où l'oxyde est nouvellement formé) mais aussi qu'une partie de la couche d'oxyde externe (proche de la surface) formée dans les premiers temps de l'oxydation se retrouve en traction, ce qui entraîne la fissuration radiale de la couche d'oxyde (fissures perpendiculaires à l'interface métal - oxyde) pour de fortes épaisseurs d'oxyde.

**Remarque :** le rapport de Pilling et Bedworth est défini comme le rapport entre le volume molaire équivalent de l'oxyde formé et du métal lui ayant donné naissance dans le cas de la croissance interne :

$$\text{PBR} = \frac{\frac{1}{a} \cdot V_m(M_a O_b)}{V_m(M)} \quad (1.9)$$

- lorsque  $\text{PBR} < 1$ , des contraintes de traction se développent dans la couche et l'oxyde n'est pas couvrant ;
- lorsque  $\text{PBR} > 1$ , l'oxyde est couvrant, des contraintes de compression apparaissent, ce qui peut entraîner la fissuration de la couche d'oxyde.

Pour d'autres auteurs tels que Cox [76 ; 84], Schanz et Leistikow [85] et Yoo et al. [86], la transition cinétique serait associée à la transformation de la zirconne quadratique en zirconne monoclinique. Nous avons décrit au paragraphe I. 2. 1. 3 les différents facteurs contribuant à la stabilisation de la phase quadratique de la zirconne (taille des grains, présence de défauts de structure telles que les lacunes anioniques et contraintes de compression macroscopiques). La stabilisation de la phase quadratique est possible au début du domaine pré-transitoire à l'interface métal - oxyde où les contraintes de compressions sont maximales. Cependant, avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, les contraintes sur la surface libre de l'oxyde deviennent trop faibles pour que la phase quadratique reste stable, d'où sa transformation en zirconne monoclinique. Cette transformation de phase génère des contraintes internes car les deux phases ont des volumes molaires différents et peut provoquer la fissuration de la couche d'oxyde.

Dans le **domaine post-transitoire**, Tupin [77] a observé à l'aide de la microscopie électronique à balayage une interface métal - oxyde très irrégulière, des petites fissures perpendiculaires à la couche d'oxyde ainsi que de larges fissures parallèles à la couche d'oxyde (Figure 25). Tupin a mis en évidence un mécanisme réactionnel qui suppose que la couche poreuse est le lieu de diffusion de l'oxygène

adsorbé. L'oxygène se déplace *via* les pores jusqu'à l'interface métal - oxyde où une couche de zircon dense est créée par diffusion de celui-ci *via* les lacunes anioniques de la zircon. Tupin a déterminé une loi de vitesse complexe durant le régime post-transitoire. Il a considéré un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion des ions oxygène [77].

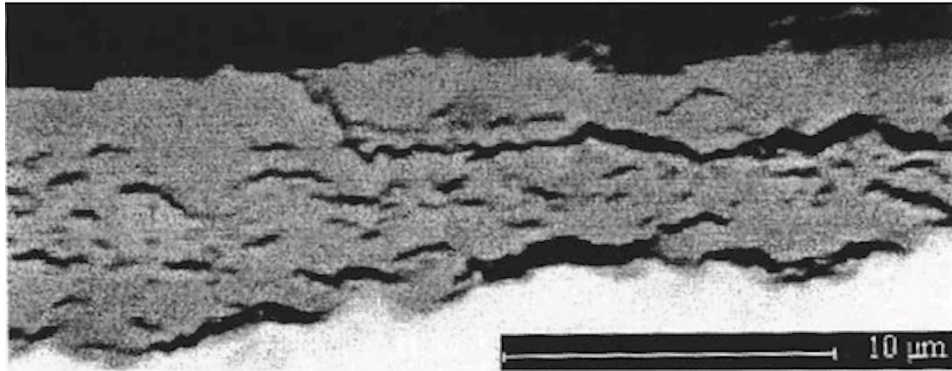


Figure 25 - Couche d'oxyde post-transitoire formée sur Zy4 à 520 °C [77].

Evans et al. [87] ont étudié la cinétique de corrosion de plaquettes de zirconium pur sous oxygène à haute température ( $T > 700 \text{ °C}$ ) pour des durées d'oxydation de 300 h au maximum. La Figure 26 montre que la transition cinétique n'a pas lieu avant la fin des essais. D'après ces auteurs, la réaction sous oxygène pur suit une loi parabolique [87].

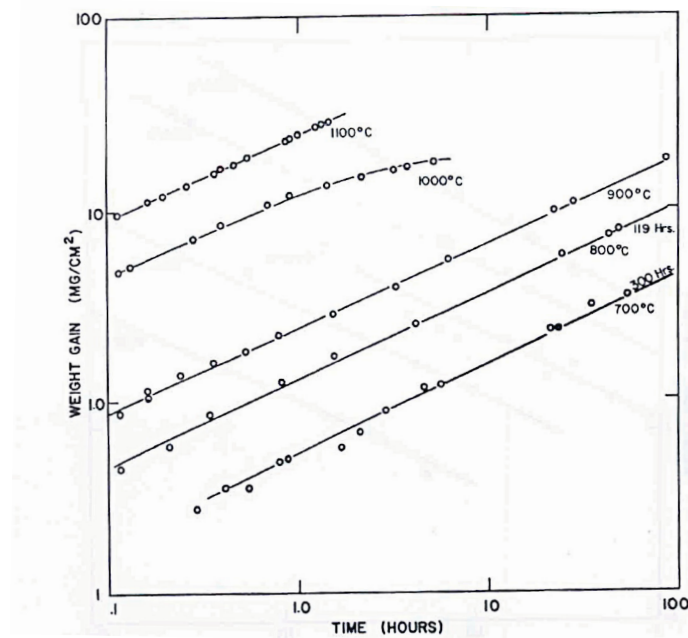


Figure 26 - Courbes de prise de masse sous oxygène pur pour des plaquettes de Zr [87].

### I. 3. 1. 2. Cinétique de corrosion sous azote pur

Evans et al. [87] ont étudié la cinétique de corrosion de plaquettes de zirconium pur sous azote à haute température ( $T > 800 \text{ °C}$ ) pour des durées d'oxydation de 100 h au maximum. La Figure 27 montre que

sous azote pur, la prise de masse des échantillons de zirconium est très faible et la transition cinétique n'a pas lieu avant la fin des essais. D'après ces auteurs, la réaction suit une loi cinétique parabolique [87].

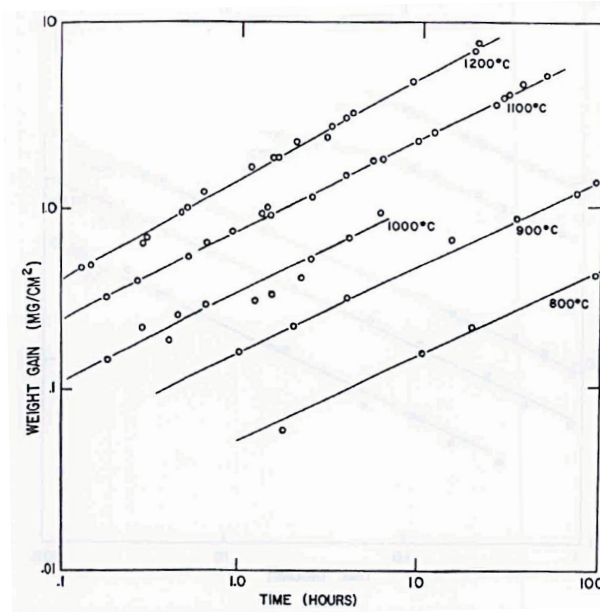


Figure 27 - Courbes de prise de masse sous azote pur pour des plaquettes de Zr [87].

### I. 3. 2. Cinétique de corrosion sous air

Au cours de la corrosion sous air, pour des températures comprises entre 600 °C et 1 000 °C, l'allure des courbes cinétiques de corrosion met en évidence deux domaines (Figure 28) :

- le domaine pré-transitoire : la vitesse de corrosion diminue au cours du temps ;
- le domaine post-transitoire : la vitesse de corrosion augmente au cours du temps.

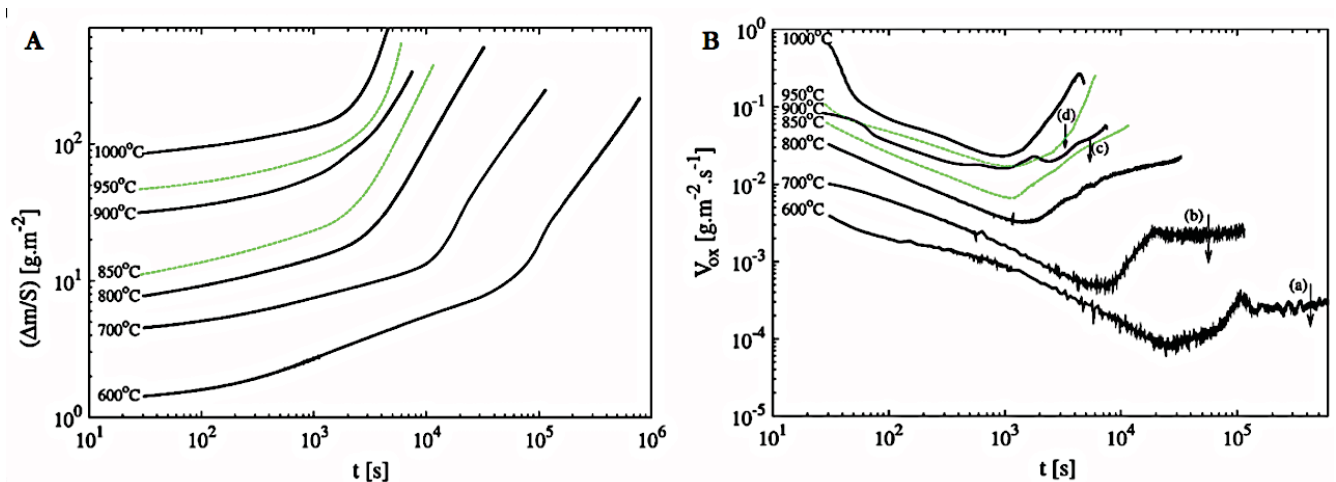


Figure 28 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse sous air pour des tronçons de gaines de Zy4 [88].

## I. 3. 2. 1. Principales études réalisées dans le domaine de la corrosion sous air

Le Tableau 7 résume les différentes techniques de mesure utilisées ainsi que les différents types d'échantillons, leurs dimensions et les conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été étudiés.

**Tableau 7 - Bilan des différentes techniques et modes opératoires d'étude de la corrosion sous air.**

	Technique	Echantillon	Préparation des échantillons	Conditions opératoires	Ref.
Zr pur	chauffage dans un tube de quartz	- <u>type</u> → zirconium pur Fe < 0,05%, C ~ 0,12% et O < 0,1% - <u>forme</u> → plaquette - <u>dimensions</u> → e : 1,6 mm		- flux gazeux non contrôlés - T : 500 °C à 1 200 °C	[89]
Zr pur et Zy4	thermobalance : montée en température sous vide secondaire	- <u>type</u> → zirconium pur et zircaloy (1,5 wt.% Sn) - <u>forme</u> → plaquette - <u>dimensions</u> → c : 15x20 mm et e : 1,5 - 2 - 2,5 mm	- laminage - recuit sous vide à 800 °C pendant 2h - polissage - décapage à l'acide fluorhydrique HF	- T : 550 °C à 850 °C	[10]
Zr	thermobalance : méthodes statique et dynamique	- <u>type</u> → zirconium avec faibles impuretés (0,066%) - <u>forme</u> → plaquette - <u>dimensions</u> → c : 25 mm et e : 1,5 mm	- dépolissage par jet de sable - polissage sur papier émeri 600 - lavage à l'acétone - séchage au méthanol	- P = 1 atm - T : 600 °C à 1 300 °C - isotherme et isobare	[87]
Zr	méthode volumétrique - mesure en continu de la vitesse d'oxydation - mesure de l'adsorption des gaz sur le solide	- <u>type</u> → zirconium purté 99,93 wt.% - <u>forme</u> → plaquette - <u>dimensions</u> → c : 10 mm et e : 0,25 mm à 2 mm	- polissage humide sur papier abrasif SiC 600 - polissage mécanique sur de la pâte de diamant 8 et 1 µm - polissage vibrant avec $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 0,05 µm	- P = 0.53 bar - T = 850 °C - isotherme et isobare	[90]
Zy4	thermobalance monofour SETARAM SETSYS Evolution	- <u>type</u> → zircaloy-4 (1,45 - 1,48 wt.% Sn) - <u>forme</u> → tube cylindrique - <u>dimensions</u> → d <sub>ext</sub> : 9,53 mm, d <sub>int</sub> : 8,4 mm et h : 20 mm	- lavage à l'acétone - rinçage à l'éthanol - séchage	- P = 1atm - T : 600 °C à 1 200 °C - isotherme et isobare - débit 30 l.h <sup>-1</sup> et 60 l.h <sup>-1</sup> pour T > 1 000 °C	[88 ; 91-95]
Zy4	thermobalance NETZSCH STA-409	- <u>type</u> → zircaloy-4 (1,45 - 1,48 wt.% Sn) - <u>forme</u> → tube cylindrique - <u>dimensions</u> → d <sub>ext</sub> : 10,75 mm, d <sub>int</sub> : 10,025 mm et h : 10 mm	- lavage à l'acétone - rinçage à l'éthanol - séchage	- P = 1atm - T : 800 °C à 1 500 °C - isotherme et isobare - débit 10 l.h <sup>-1</sup> et 30 l.h <sup>-1</sup> pour T > 1 400 °C	[96-103]



### I. 3. 2. 2. Domaine pré-transitoire

Durant le domaine pré-transitoire, les courbes de vitesse obtenues sous une atmosphère d'air et d'oxygène pur sont superposées. Le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde peut être considéré comme identique au mécanisme de croissance sous oxygène : la réaction est contrôlée par la diffusion des lacunes d'oxygène et le régime cinétique suit une loi parabolique ou quasi parabolique. Pour la plupart des auteurs, dans ce domaine la présence d'azote n'a pas d'influence sur la valeur de la vitesse de corrosion [88 ; 91 ; 98].

En 1972, suite à des essais de corrosion sous air de plaquettes de zirconium pur, Evans et al. [87] ont remarqué que  $n$  (cf. expression (I. 8)) varie avec la température (Figure 29). La vitesse de prise de masse des échantillons suit une loi pseudo cubique pour des températures inférieures à 800 °C (valeurs de  $n$  comprises entre 2,5 et 3) et une loi parabolique ( $n = 2$ ) pour des températures comprises entre 800 °C et 1 000 °C. Cette constante augmente ensuite pour des températures supérieures à 1 000 °C jusqu'à une valeur de 2,5.

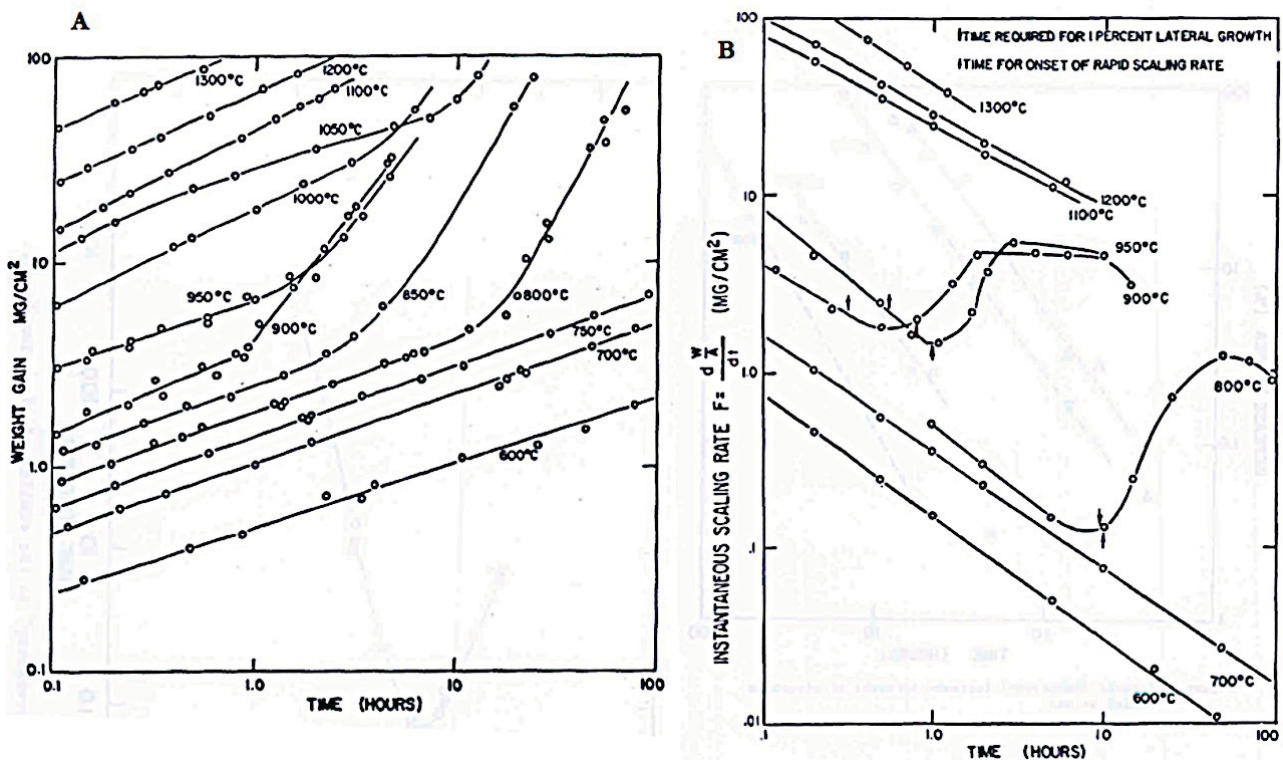


Figure 29 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse sous air pour des plaquettes de Zr [87].

L'influence mutuelle de l'oxygène et de l'azote a été mise en évidence par Evans et al. [87] et Rosa et Smeltzer [90]. En effet, une atmosphère diluée d'oxygène dans l'azote pur (seulement 2% en volume d'oxygène) suffit à augmenter la valeur de la constante cinétique  $k$  (parabolique ou pseudo cubique selon la température) mais il a été également observé par Rosa et Smeltzer que lorsque la quantité

d'azote dans l'air diminue, la valeur de la constante cinétique diminue. Cette observation n'est valable que pour une fraction volumique d'azote dans l'air inférieure à 70%. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène suite à l'insertion d'atomes d'azote dans la zircone et donc de la valeur de la constante cinétique (cf. réaction (R.3)).

Cette influence concomitante de l'oxygène et de l'azote a été contestée par d'autres auteurs [88 ; 91 ; 92 ; 98]. Ils considèrent que tant que la couche d'oxyde reste protectrice, l'azote n'a pas d'influence sur la vitesse de corrosion durant le régime pré-transitoire. Selon leurs travaux, la vitesse de corrosion sous air serait similaire à celle sous oxygène seul ou sous vapeur d'eau et les valeurs des constantes cinétiques obtenues dans chaque atmosphère seraient proches.

La caractérisation des échantillons à l'issue des analyses thermogravimétriques a mis en évidence la présence de phases contenant de l'azote. Leur distribution dépend de la durée d'oxydation et de la température. D'après Evans et al. [87] et Rosa et Smeltzer [90], en dessous de 1 050 °C, le nitrure de zirconium ZrN est présent entre la couche d'oxyde dense et le métal sous-jacent sous la forme d'une fine couche de couleur or. Ces observations impliquent la diffusion des atomes d'azote au sein de la couche de zircone dense, ainsi que la précipitation du nitrure de zirconium au niveau de l'interface métal - oxyde [87]. En dessous de 1 000 °C, Idarraga [93] a également observé de manière occasionnelle la présence de précipités de nitrure de zirconium ZrN sous la forme d'îlots au sein de la couche de zircone dense. Ces précipités sont localisés proche de l'interface métal - oxyde, au milieu ou proche de la surface externe. Bien que le débit d'air soit important, Idarraga a supposé que l'apparition des précipités de ZrN est due à un appauvrissement en oxygène de la phase gazeuse autour de la gaine quand la vitesse de consommation de l'oxygène par le métal est importante au début du domaine pré-transitoire. A l'inverse, Duriez et al. [91 ; 92] et Steinbrück [98] n'ont jamais observé la présence de précipités de nitrure de zirconium durant le régime pré-transitoire. Cependant, Idarraga a montré par spectroscopie Raman que la phase ZrN est toujours détectée même en l'absence de particules de couleur dans les couches pré-transitoires [93].

D'après Evans et al. [87], aucun fluage des échantillons n'a été observé, l'aire géométrique des échantillons ne varie pas pendant les essais.

L'analyse de la littérature montre qu'il n'existe pas de consensus établi sur l'effet de l'azote lors de la corrosion sous air du zirconium et du zircaloy-4. Certains auteurs ont mis en évidence l'insertion de l'azote dans la zircone dense dès les premiers instants de la corrosion sous air du zirconium pur. D'autres auteurs n'observent pas ce phénomène et considèrent que l'influence de l'azote sur la vitesse de corrosion est nulle.



### I. 3. 2. 3. Les mécanismes de la transition cinétique

Comme nous l'avons vu au paragraphe I. 3. 1. 1, il est admis que la transition cinétique correspond à la fissuration de la couche d'oxyde dense, les fissures apparaissant de manière localisée [87 ; 88 ; 91 ; 98]. Le passage de l'échantillon du domaine pré-transitoire au domaine post-transitoire se produit progressivement au cours du temps et entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion. Ce phénomène est beaucoup plus prononcé sous air que sous oxygène pur [87 ; 98]. Les mécanismes de la transition cinétique sous air proposés dans la littérature sont les mêmes que ceux proposés lors de l'oxydation du zircaloy-4 sous oxygène. Cependant, certains auteurs pensent que la présence d'azote dans le milieu réactionnel provoque l'apparition prématurée de la transition cinétique des échantillons corrodés sous air [87].

Evans et al. [87] ont observé l'apparition de la transition cinétique seulement pour le domaine de températures 800 °C - 1 050 °C (Figure 29). Selon eux, la transition cinétique dépendrait du temps et de la température. Ces auteurs ont montré que la formation de précipités de nitrure de zirconium ZrN proche de l'interface métal - oxyde dans le domaine pré-transitoire pourrait entraîner une diminution de la concentration en azote dissous dans l'oxyde. Le coefficient de diffusion de l'oxygène au sein de l'oxyde étant plus important que celui de l'azote, l'activité de l'oxygène à l'interface métal - oxyde deviendrait ensuite suffisante pour que la réaction (R.5) ait lieu selon :



avec  $\text{O}_{\text{dissous}}$  et  $\text{N}_{\text{dissous}}$  : respectivement l'oxygène et l'azote présent dans le sous-réseau anionique de la zircone.

Cette réaction très rapide entraîne une augmentation de volume importante. En effet le rapport de Pilling et Bedworth est de 1,47. La couche d'oxyde est alors soumise à d'importantes contraintes locales de traction. La transformation des précipités de nitrure de zirconium en oxyde conduit à la fissuration de la couche d'oxyde, permettant un accès direct de l'air vers l'interface métal - oxyde. Ainsi, la présence de précipités de nitrure de zirconium formés au cours du régime pré-transitoire et leur oxydation seraient la cause de l'apparition de fissures et expliqueraient pourquoi les fissures apparaissent beaucoup plus tôt au sein de la couche de zircone dense formée sous air.

Rosa et Smeltzer [90] ont noté lors d'essais de corrosion sous mélanges oxygène-azote de plaquettes de zirconium pur à 850 °C que l'apparition de la transition cinétique dépend de la composition du gaz. La Figure 30 montre qu'il existe un large domaine de composition en azote gazeux (de 10% à 70% de  $\text{N}_2$ ) pour lequel le temps de la transition cinétique ne varie presque pas. Le temps à la transition cinétique intervient très tardivement pour un mélange gazeux pauvre en oxygène ou pauvre en azote. Ces résultats confirment ceux de Evans et al. [87] à savoir que sous une atmosphère d'oxygène pur ou sous

une atmosphère d'azote pur, la transition cinétique débute à des temps beaucoup plus longs que sous un mélange oxygène - azote (Figure 26, Figure 27 et Figure 29).

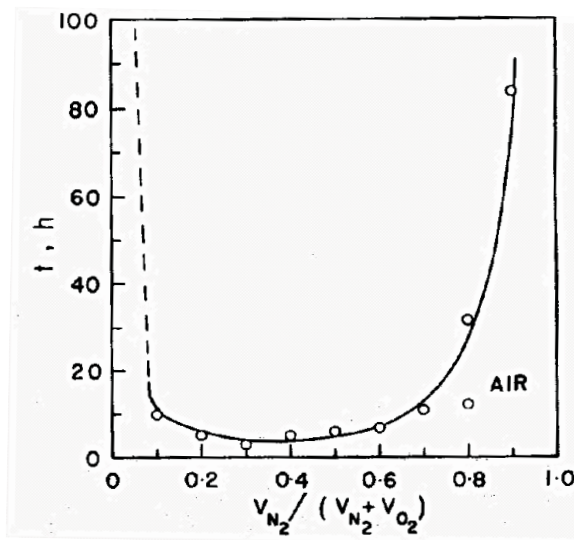


Figure 30 - Temps de transition en fonction de la fraction volumique d'azote dans l'atmosphère réactionnelle [90].

Pour d'autres auteurs tels que Duriez et al. [91 ; 92], Coindreau et al. [88] et Idarraga [93], ce sont les mêmes mécanismes que ceux mis en jeu lors de l'oxydation du zircaloy-4 sous oxygène qui expliqueraient l'apparition de la transition cinétique. Ces auteurs ont observé le processus de transition cinétique dans une gamme de températures comprises entre 600 °C et 1 000 °C. Ils ont noté que celle-ci pouvait être corrélée à l'épaisseur de la couche d'oxyde appelée « épaisseur critique » (Figure 31). Les épaisseurs critiques ont été calculées à partir de la prise de masse obtenue au minimum de vitesse sur les courbes présentées à la Figure 28.

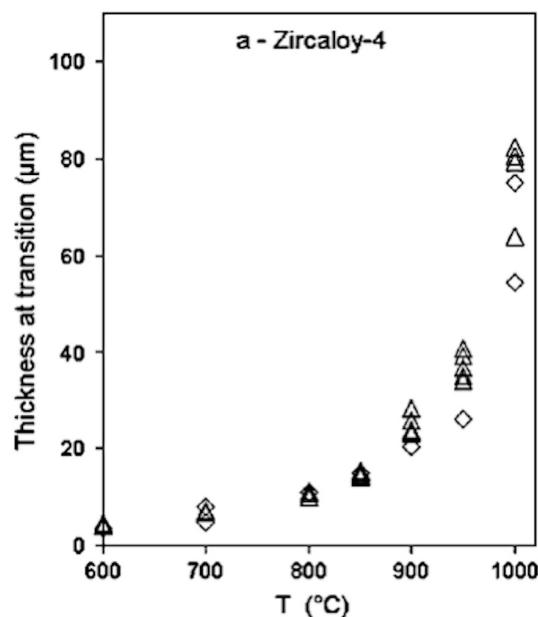


Figure 31 - Epaisseur critique de l'oxyde pré-transitoire pour le Zy4 [91].

$\Delta$ : calcul à partir de la prise de masse au minimum de vitesse

$\diamond$ : mesures à partir des coupes métallographiques

**Remarque** : en absence de dissolution d'oxygène dans le métal, l'épaisseur ( $X$ ) d'une couche de zirconium formée sur un échantillon de surface totale  $S$  et la prise de masse  $\Delta m$  sont proportionnelles et sont liées par l'équation (I.10) :

$$X = \frac{1}{S} \cdot \frac{M(\text{ZrO}_2)}{\rho(\text{ZrO}_2)} \cdot \frac{\Delta m}{M(\text{O}_2)} = \frac{V_e}{S} \cdot \frac{\Delta m}{M(\text{O}_2)} \quad (\text{I.10})$$

avec  $M(\text{O}_2)$  : masse molaire de l'oxygène ;

$V_e$  : volume molaire, rapport entre la masse molaire de la zirconium,  $M(\text{ZrO}_2)$  et la densité de la zirconium,  $\rho(\text{ZrO}_2)$ .

Le calcul de l'épaisseur selon (I.10) ne prend pas en compte la prise de masse due à l'oxygène dissous dans le zirconium (phase  $\alpha$ -Zr(O)), c'est donc une épaisseur surestimée par rapport à l'épaisseur réelle, l'erreur étant d'autant plus importante que la température est élevée.

Coindreau et al. [88] se sont alors appuyés sur l'étude de Yoo et al. [86], qui a supposé que la transition cinétique est due à la transformation de phase  $q\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  (cf. paragraphe I. 3. 1. 1.), pour corrélérer le gain de masse critique avec la température. La conséquence de cette transformation est la formation d'une couche d'oxyde poreuse et fissurée qui perd alors son caractère protecteur. L'absence de transition cinétique constatée au-dessus de  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  correspondrait à la température limite de stabilité de la phase monoclinique.

Idarraga [93] s'est appuyée sur le modèle mécanique de Busser [83] pour expliquer la formation de fissures au sein de la couche d'oxyde dense. D'après ses travaux, le fluage des échantillons à haute température, provoqué par la croissance de l'oxyde dense pendant le régime pré-transitoire, relaxe partiellement les contraintes de compression dans l'épaisseur de l'oxyde et les contraintes de traction dans le métal. Lorsque l'oxyde atteint une épaisseur critique, les contraintes de compression sont très faibles en surface et une fraction de la zirconium formée dans les premiers temps du processus de corrosion se retrouve en traction, ce qui provoque la fissuration de la couche d'oxyde dense.

En résumé, la perte du caractère protecteur de la couche d'oxyde due à sa fissuration fait l'objet d'un consensus. Cependant, les hypothèses émises pour expliquer les causes de l'apparition de la transition cinétique diffèrent selon les auteurs. Trois causes possibles et liées entre elles pourraient être à l'origine de la transition cinétique sous air : (i) un premier aspect à la fois physico-chimique et mécanique lié à la présence des précipités de nitrure de zirconium présents à l'interface métal - oxyde et à une expansion volumique lors de leur oxydation, (ii) un deuxième aspect lié à la transformation de phase de la zirconium quadratique en zirconium monoclinique et, (iii) un troisième aspect mécanique lié à la diminution des contraintes de compression dans l'oxyde au cours de sa croissance et au fluage de l'échantillon.

### I. 3. 2. 4. Domaine post-transitoire

Dans le domaine post-transitoire, une dégradation prématurée des échantillons est observée. Les fissures donnent un accès direct du gaz au métal. Pour des températures supérieures à 800 °C, le régime cinétique suit une loi que les auteurs qualifient comme étant une loi « accélérée » (Figure 28) [87 ; 88 ; 91]. Dans ce domaine, la présence conjointe de l'oxygène et de l'azote est nécessaire pour maintenir une vitesse de corrosion élevée. Ce phénomène a été mis en évidence par thermogravimétrie en particulier par Evans et al. à l'aide de décrochements [87]. En supprimant l'oxygène du milieu réactionnel durant le domaine post-transitoire, la vitesse de corrosion diminue pour devenir similaire à celle des essais réalisés sous azote pur (Figure 32) et en supprimant l'azote du milieu réactionnel, après un pic de vitesse attribué à l'oxydation des précipités de nitrure de zirconium présents, la vitesse de corrosion diminue pour devenir proche de celle des essais réalisés sous oxygène pur (Figure 33).

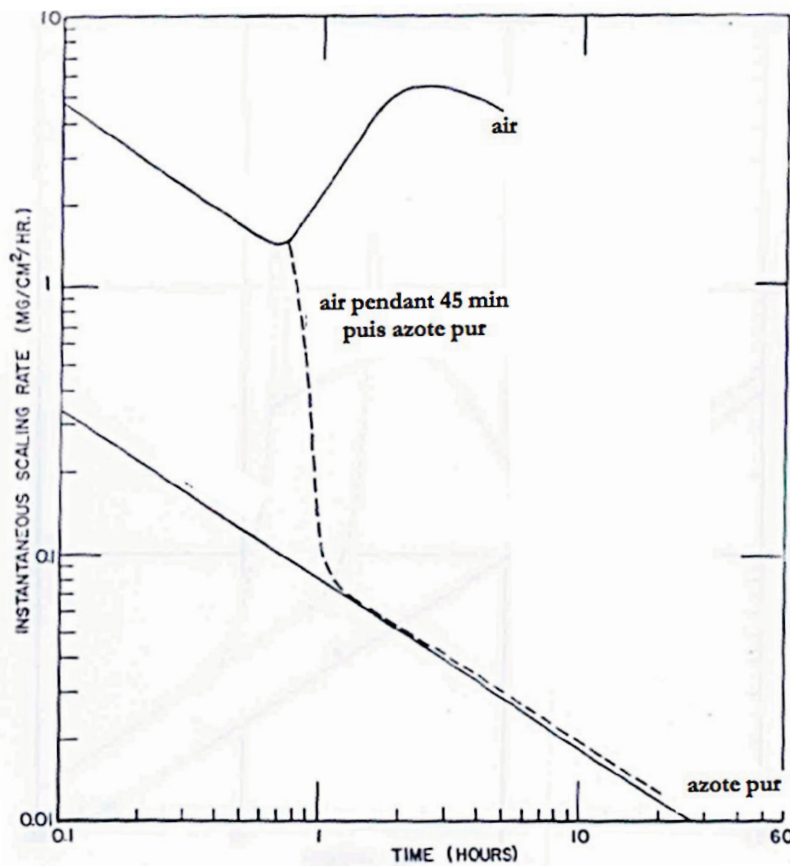
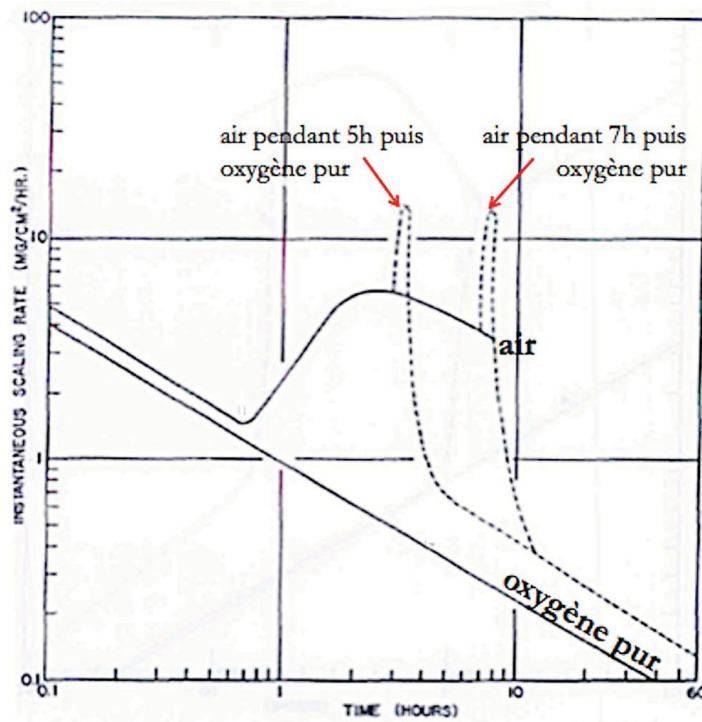


Figure 32 - Courbes de vitesse à 900 °C sous air, sous azote pur et sous 45 min d'air puis décrochement sous azote pur pour des plaquettes de Zr [87].



**Figure 33 - Courbes de vitesse à 900 °C pour des plaquettes de Zr sous air, sous oxygène pur, sous 5 h d'air puis décrochement sous oxygène pur et sous 7 h d'air puis décrochement sous oxygène pur [87].**

Coindreau et al. [88] ont identifié deux domaines de température pour lesquels la vitesse de corrosion a un comportement différent (cf. Figure 28). La Figure 28 représente les courbes de prise de masse et de vitesse obtenues par Duriez et al. [91] lors d'essais de corrosion sous air sur des tronçons de gaine de zircaloy-4 à différentes températures.

Dans la gamme des basses températures (600 °C - 800 °C), la vitesse de corrosion de la gaine augmente dans un premier temps puis devient rapidement constante. Coindreau et al. [88] ont proposé deux lois de vitesse (I.11) et (I.12) pour modéliser l'évolution de la prise de masse :

- une loi cinétique « accélérée » durant la propagation de la transition cinétique :

$$\left( \frac{\Delta m}{S} \right)^{1/2} = k_a t \tag{I.11}$$

avec  $\Delta m$  : prise de masse de l'échantillon en kg ;

$S$  : surface initiale de l'échantillon en  $m^2$  ;

$t$  : temps en s ;

$k_a$  : constante cinétique accélérée en  $kg^{1/2} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ .

- une loi cinétique linéaire quand la vitesse de corrosion devient constante :

$$\frac{\Delta m}{S} = k_l t \tag{I.12}$$

avec  $k_l$  : constante cinétique linéaire  $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ .

Dans cette gamme de températures, les vitesses de corrosion durant le régime post-transitoire sous vapeur d'eau, sous oxygène pur et sous air seraient à peu près similaires [88 ; 91]. Ainsi, Coindreau et al. ont supposé que l'azote joue un rôle mineur et que l'étape limitante est une réaction d'interface. Ni la localisation, ni la nature de cette étape limitante ne sont précisées.

Dans la gamme des hautes températures (au-dessus de 800 °C), certains auteurs tels que Debuigne [10] (Figure 37), Rosa et Smeltzer [90] (qui ont travaillé à 850 °C sur du zirconium pur) ainsi que Steinbrück et al. [98 ; 99 ; 101 ; 103] (Figure 34, Figure 35 et Figure 36) ont observé que la vitesse de prise de masse au cours du régime post-transitoire suit la loi cinétique linéaire selon (I.12). Pour d'autres auteurs [87 ; 91 ; 93], la vitesse dans le domaine post-transitoire peut être modélisée par une loi « accélérée » type (I.11) jusqu'à la consommation totale du métal. D'après ces auteurs, l'augmentation de la vitesse de corrosion dans cette gamme de températures serait due en partie au fluage du métal et donc à l'augmentation de la surface de réaction. Le régime cinétique linéaire n'est jamais atteint durant le régime post-transitoire [87 ; 88 ; 91-93].

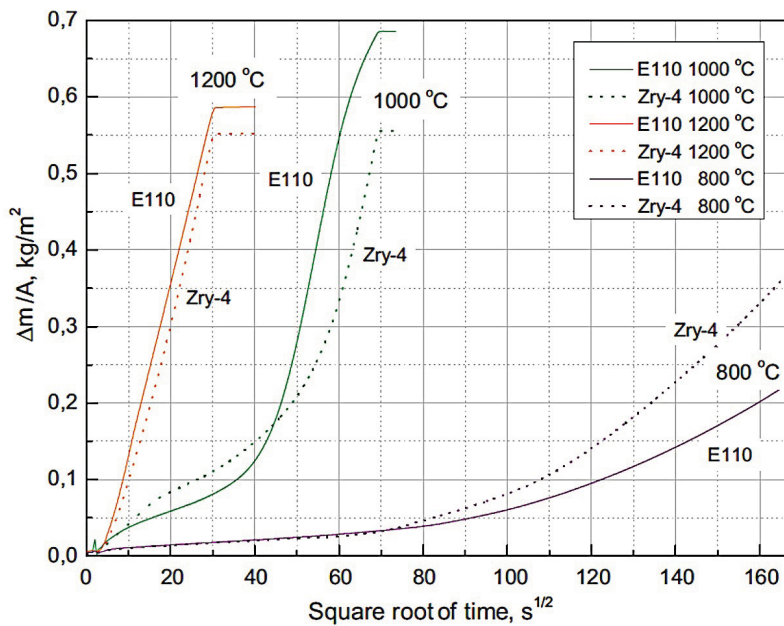


Figure 34 - Courbes de prise de masse sous air pour des tronçons de gaines de Zy4 et de E110 [99].



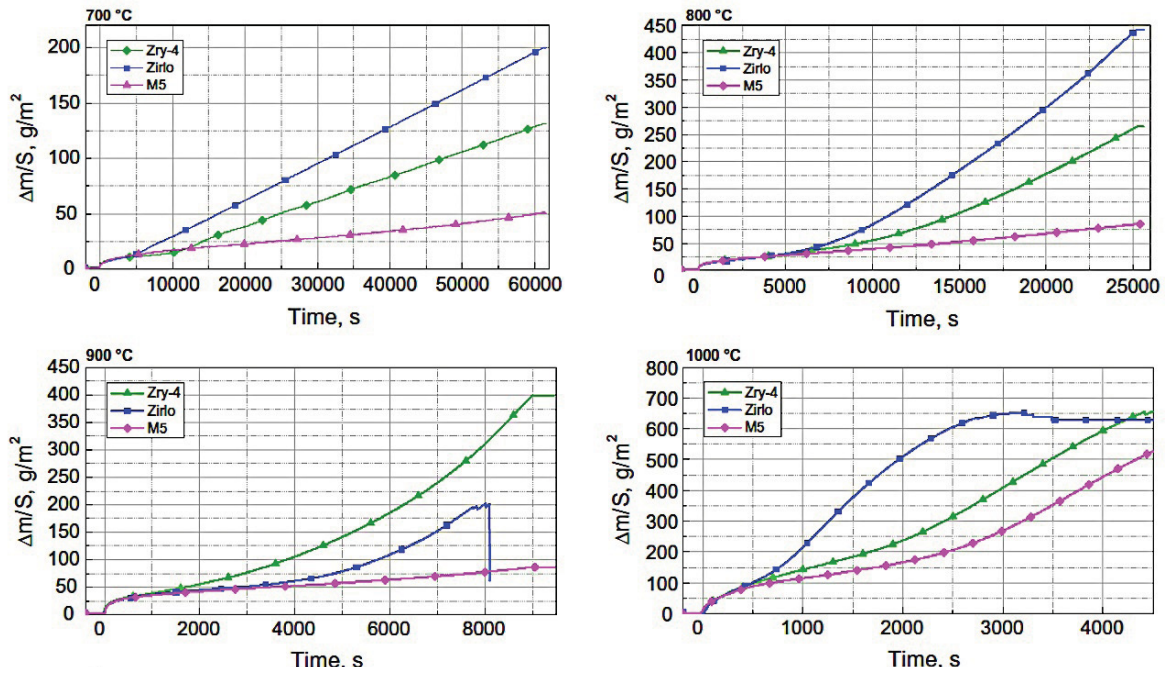


Figure 35 - Courbes de prise de masse sous air pour des tronçons de gaines de Zy4, de Zirlo et de M5 [101].

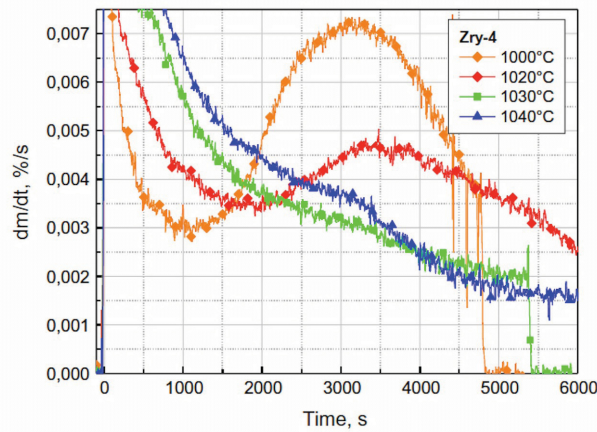


Figure 36 - Courbes de vitesse sous air pour des tronçons de gaine de Zy4 [101].

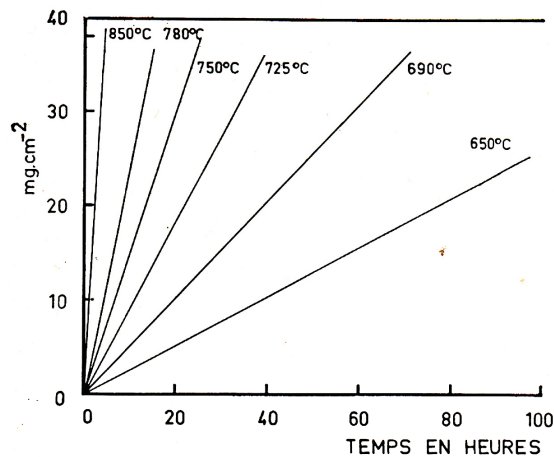
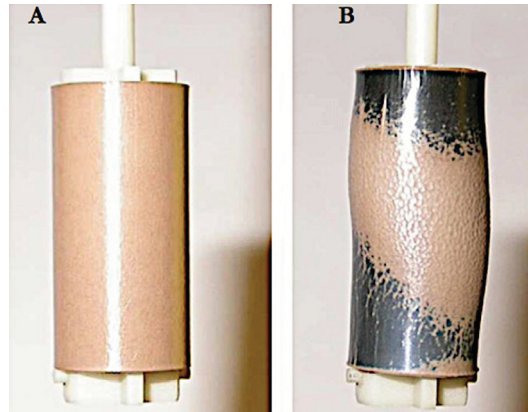


Figure 37 - Courbes de prise de masse sous air pour l'alliage Zr - 1,5% Sn [10].

Duriez et al. ont analysé des échantillons retirés du four dans le domaine post-transitoire dans la gamme des basses et hautes températures aux instants notés (a), (b), (c) et (d) sur les courbes de vitesse présentées à la Figure 28B. Les photos des échantillons (b) et (c) oxydés sous air respectivement à 700 °C et 850 °C sont représentés à la Figure 38.



**Figure 38 - Echantillons de Zy4 post-transitoires oxydés sous air à (A) 700 °C (échantillon b) et (B) 850 °C (échantillon c) [88].**

Dans la gamme des basses températures (600 °C - 800 °C), aucun fluage des échantillons n'a été observé et, à la fin de l'essai, la totalité de la surface de l'échantillon a passé la transition cinétique (l'échantillon est de couleur marron). La période pendant laquelle la vitesse augmente durant le domaine post-transitoire est décrite comme le temps nécessaire pour que la transition cinétique se propage sur tout l'échantillon. Lorsque la vitesse devient constante, l'échantillon est uniformément recouvert d'une couche de zircon marron qui a passé la transition cinétique.

Dans la gamme des hautes températures (800 °C - 1 050 °C), Evans et al. [87], Duriez et al. [91] et Steinbrück et al. [98 ; 101] ont noté un fluage important des échantillons qui augmente avec la température. A la fin de l'essai, la transition cinétique ne semble pas uniforme, certaines zones de l'échantillon sont dans le domaine post-transitoire alors que d'autres sont toujours dans le domaine pré-transitoire. Ces constatations montrent que l'azote a un effet catastrophique sur la cinétique de corrosion à haute température.

Le rôle de l'azote sur la vitesse de corrosion au cours du domaine post-transitoire reste encore difficile à comprendre. Les lois de vitesses ne reposent pas sur des mécanismes réactionnels bien définis. Deux domaines de température ont pu être mis en évidence. Dans le domaine post-transitoire, c'est dans la gamme des hautes températures que l'azote a un effet catastrophique sur la cinétique de corrosion. La plupart des auteurs supposent que le fluage de l'échantillon provoque une augmentation de la vitesse de corrosion.



### I. 3. 2. 5. Bilan

Le Tableau 8 résume les lois proposées dans la littérature pour les différentes étapes de la corrosion sous air :

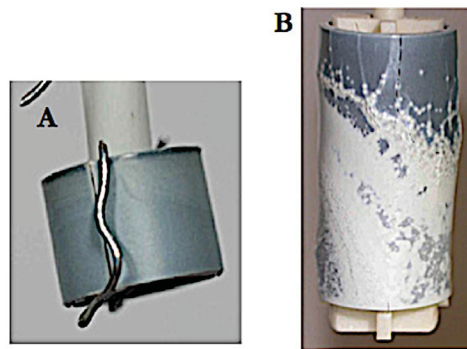
**Tableau 8 - Lois cinétiques d'oxydation sous air décrites dans la littérature.**

	Domaine	Lois cinétiques	Fluage	Influence de l'azote	Ref.
Zr	pré-transitoire	- $T < 800\text{ °C}$ loi ~ cubique - $800\text{ °C} < T < 1\ 050\text{ °C}$ loi parabolique - $T > 1\ 050\text{ °C}$ loi «quasi-parabolique»	non	oui	[87]
	apparition de la transition cinétique	- $800\text{ °C} < T < 1\ 050\text{ °C}$ oui		oui	
	post-transitoire	- $800\text{ °C} < T < 1\ 050\text{ °C}$ loi accélérée	oui	oui	
Zr	pré-transitoire	loi parabolique		oui	[90]
	apparition de la transition cinétique	oui		oui	
	post-transitoire	loi linéaire		oui	
Zy4	pré-transitoire	- $600\text{ °C} < T < 1\ 500\text{ °C}$ loi parabolique	non	non	[88 ; 91-93 ; 98 ; 99 ; 101 ; 103]
	apparition de la transition cinétique	- $600\text{ °C} < T < 1\ 000\text{ °C}$ oui	non	non	
	post-transitoire	- $600\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$ loi accélérée puis loi linéaire - $800\text{ °C} < T < 1\ 000\text{ °C}$ loi accélérée	- $T > 800\text{ °C}$ oui	- $T > 800\text{ °C}$ oui	

### I. 3. 3. Etude de la réactivité de l'azote au cours du processus de corrosion sous air

#### I. 3. 3. 1. Phénomène de « starvation » en oxygène

Duriez et al. [91] ont comparé des tronçons de gaine corrodés sous air à  $1\ 100\text{ °C}$  et  $1\ 200\text{ °C}$  avec des débits de gaz différents (Figure 39). Ils ont remarqué que pour de forts débits d'air ( $60\text{ L.h}^{-1}$ ), les échantillons sont couverts de manière uniforme d'une couche d'oxyde dense. De plus, la nitruration des échantillons n'a pas lieu, sauf localement lorsque des fissures se forment au sein de la couche d'oxyde dense. A l'inverse, ils ont noté que pour de faibles débits d'air ( $30\text{ L.h}^{-1}$ ), la corrosion de l'échantillon est hétérogène et il se dégrade rapidement. Ce phénomène a également été mis en évidence par Steinbrück [98].



**Figure 39 - Zy4 oxydé sous air à 1 100 °C pendant (A) 60 min avec un débit de 60 L.h<sup>-1</sup> et (B) 14 min avec un débit de 30 L.h<sup>-1</sup> [91].**

Pour expliquer les résultats de corrosion du zircaloy-4 sous air pour des températures supérieures à 1 000 °C, Duriez et al. [91] et Steinbrück [98] ont proposé le phénomène de « starvation » globale en oxygène, c'est-à-dire une diminution très importante de la pression d'oxygène du fait de sa consommation très rapide au voisinage de l'échantillon. Ainsi, les conditions thermodynamiques locales pourraient devenir favorables à la formation de précipités de nitrure de zirconium ZrN. Par exemple, Steinbrück [98] a pu noter au cours d'essais de nitruration sous azote gazeux à 1 200 °C sur des gaines de zircaloy-4 qui ont été préalablement oxydées que la vitesse de nitruration des échantillons est plus importante que sur des échantillons non pré-oxydés. Dans ce cas de « starvation » globale en oxygène, quelle que soit l'épaisseur de la couche initiale d'oxyde, la vitesse de nitruration tend vers la même valeur. Il a alors été observé que des phases nitrurées se forment en grande quantité sur la surface externe de la couche de pré-oxyde.

Afin d'expliquer la séquence des événements au cours du régime post-transitoire dans la gamme des hautes températures ( $800\text{ °C} < T < 1\ 000\text{ °C}$ ) différents auteurs tels que Duriez et al. [91], Coindreau et al. [88] et Idarraga [93] ont introduit le phénomène de « starvation » locale en oxygène où, dès l'apparition d'une fissure, l'oxygène serait consommé en grande quantité provoquant la formation de précipités de nitrure de zirconium en fond de fissure.

### **I. 3. 3. 2. Phases susceptibles de réagir avec l'azote : essais de nitruration d'échantillons pré-oxydés**

Dans les conditions de « starvation » globales ou locales, l'azote réagit de manière significative avec le métal oxydé et entraîne une dégradation prématurée des échantillons.

Steinbrück [98] a réalisé des essais analytiques dans le but de déterminer la réactivité sous azote de tronçons de zircaloy-4, contenant des quantités déterminées d'oxygène.

Il a étudié cinq échantillons de zircaloy-4 contenant des quantités d'oxygène plus ou moins importantes. Pour chaque échantillon, il a effectué dans un premier temps un traitement d'homogénéisation sous argon à 1 400 °C d'une durée de trois heures puis il a réalisé la nitruration pendant une heure à

1 200 °C. La constitution des différents échantillons avant la phase de nitruration était la suivante (voir diagramme de phase du système Zr - O à 1 200 °C) :

1.  $\beta$ -Zr avec 0 wt.% d'oxygène ;
2.  $\beta$ -Zr avec 0,7 wt.% d'oxygène (3 at.%) ;
3.  $\alpha$ - Zr(O) avec 5,7 wt.% d'oxygène (26 at.%) ;
4. oxyde sous stœchiométrique  $ZrO_{1,9}$  avec 33.1 wt.% d'oxygène ;
5.  $ZrO_2$  stœchiométrique avec 35 wt.% d'oxygène.

En comparant les gains de masse pendant l'étape de nitruration (Figure 40), Steinbrück [98] a montré que c'est avec la solution solide  $\alpha$ -Zr(O) que l'azote réagit le plus significativement, les phases obtenues étant la zircone  $ZrO_2$  et des précipités de nitrure de zirconium ZrN. L'azote a également réagi avec la zircone sous-stœchiométrique pour former une couche de nitrure de zirconium sur la surface de l'oxyde. Cependant, la prise de masse en azote durant la phase de nitruration reste limitée.

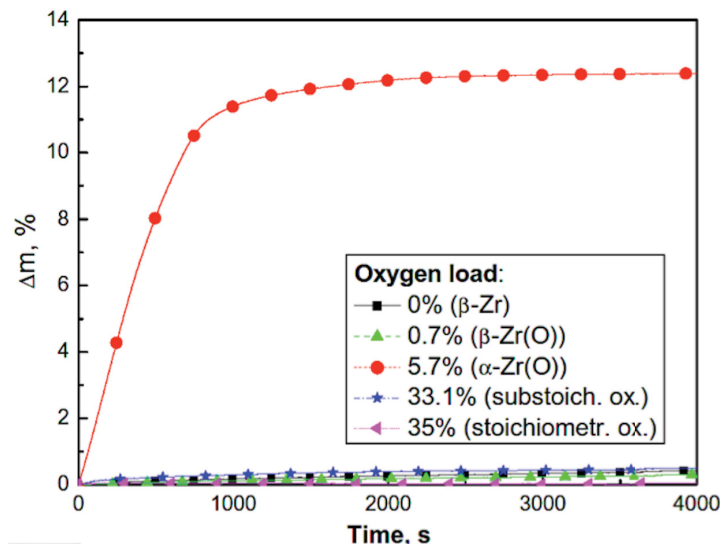


Figure 40 - Courbes de prise de masse sous azote à 1 200 °C pour des échantillons de Zy4 pré-oxydés [98].

### I. 3. 4. Microstructure des échantillons corrodés sous air

#### I. 3. 4. 1. Couleur de la couche d'oxyde

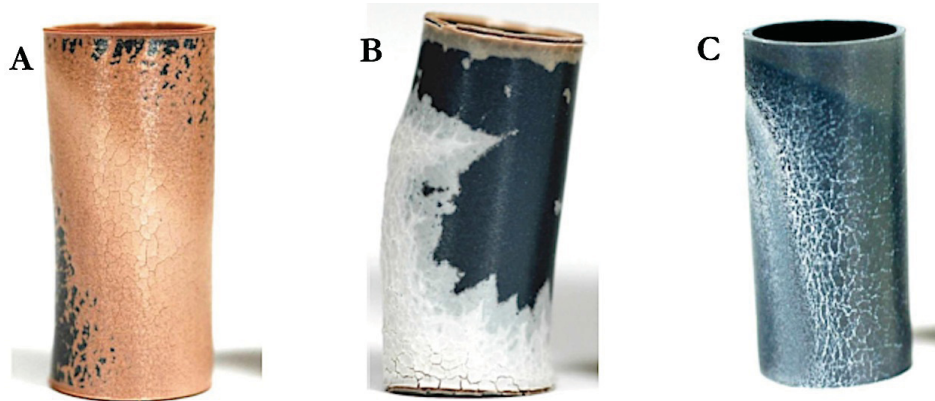
Au cours de la dégradation sous air, les échantillons changent de couleur.

Lors du régime pré-transitoire, tous les auteurs [87 ; 88 ; 91 ; 93 ; 98] ont observé une couche d'oxyde grise et adhérente au métal. D'après eux, cette couche d'oxyde correspond à de la zircone monoclinique sous-stœchiométrique.

Dans le domaine post-transitoire, les zones ayant passé la transition cinétique présentent des couleurs qui varient selon la nature du métal étudié (zirconium ou zircaloy-4) et la température de corrosion.

Evans et al. [87] ont travaillé avec des plaquettes zirconium pur et ont observé des zones dans le domaine pré-transitoire qui coexistent avec des zones dans le domaine post-transitoire dans la gamme de températures 800 °C - 1 050 °C. Au niveau des zones ayant passé la transition cinétique, l'oxyde change peu à peu de couleur pour se transformer en un oxyde blanc poreux correspondant à de la zircone monoclinique stœchiométrique. Au-dessus de 1 050 °C, ils ont observé un oxyde blanc dense et compact qui n'a pas passé la transition cinétique.

Duriez et al. [91], Steinbrück [98] et Idarraga [93] ont travaillé avec des tronçons de gaine de zircaloy-4 et ont observé la coexistence de l'oxyde marron-rose poreux et de l'oxyde noir dense et adhérent au métal aux alentours de 800 °C et, pour des températures entre 900 °C et 1 000 °C, ils ont observé la coexistence d'un oxyde plutôt blanc poreux et de l'oxyde gris-noir dense et adhérent au métal (Figure 41). La couleur marron-rose des échantillons pourrait être due à l'oxydation des précipités intermétalliques (par exemple  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) à la surface de la couche d'oxyde [93 ; 104]. Au-dessus de 863 °C (transformation de phase  $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr}$ ), le fer et le chrome se trouvent en solution dans le métal  $\beta$  et sont repoussés dans la phase métallique au fur et à mesure que la couche d'oxyde se forme. Ces éléments ne sont donc plus présents dans la couche d'oxyde (ce qui expliquerait la couleur blanche de la couche d'oxyde observée).



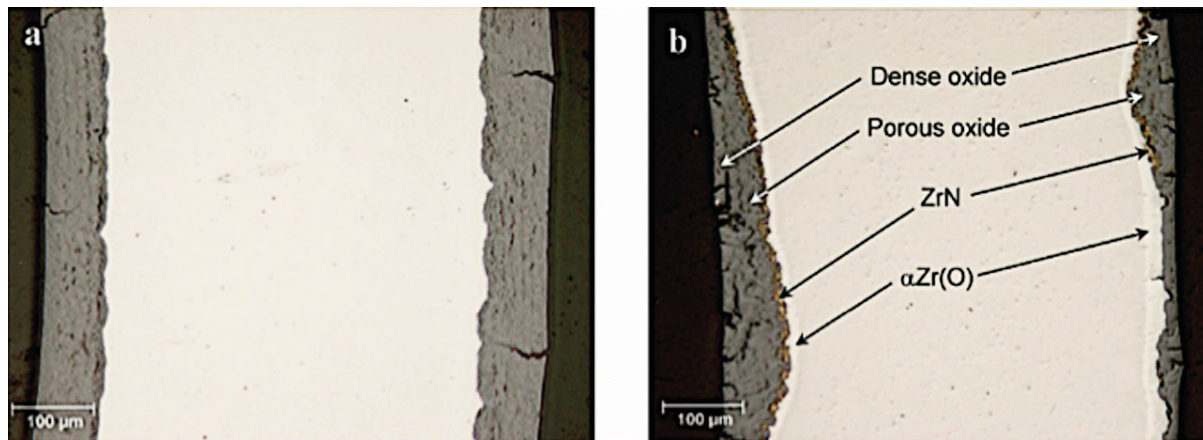
**Figure 41 - Echantillons de Zy4 post-transitoires oxydés sous air à (A) 800 °C, (B) 900 °C et (C) 1 000 °C [93].**

Dans tous les cas, l'apparition d'une couche d'oxyde de couleur blanche ou marron-rose implique que la transition cinétique a eu lieu. La couleur externe de l'échantillon ne renseigne évidemment pas sur la présence de phases contenant de l'azote et sur leur distribution au sein de la couche d'oxyde.

#### **I. 3. 4. 2. Structure de la couche d'oxyde**

Dans le domaine des basses températures (600 °C - 800 °C), Evans et al. [87] ainsi que Duriez et al. [91] n'ont pas observé de précipités de phases contenant de l'azote que ce soit dans le régime pré-transitoire ou post-transitoire. L'oxyde dense de structure colonnaire est présent sur toutes les faces de

l'échantillon et la couleur externe de l'ensemble de l'échantillon est la même partout (couleur marron-rose pour Zy4 ou blanche pour Zr). Après la transition cinétique, des fissures radiales sont présentes au sein de la couche d'oxyde (Figure 42a).



**Figure 42 - Métallographie de couches d'oxyde post-transitoires formées sous air à (a) 700 °C et (b) 850 °C pour des tronçons de gaine de Zy4 [91].**

Dans le domaine des hautes températures (800 °C - 1 000 °C), les échantillons présentent deux couleurs (couleur grise pour la zircone pré-transitoire et marron-rose ou blanche pour la zircone post-transitoire), ce qui signifie que la transition cinétique n'apparaît pas de manière uniforme sur l'échantillon [87 ; 91 ; 93 ; 98]. En effet, nous pouvons voir sur la Figure 42b que, pour l'échantillon de Zy-4 corrodé sous air à 850 °C, certaines zones sont encore dans le domaine pré-transitoire et constituées d'une couche d'oxyde dense et sans fissures radiales. D'autres zones sont passées dans le domaine post-transitoire, elles sont caractérisées par : une couche d'oxyde dense présentant des fissures radiales en surface; une couche d'oxyde à l'aspect poreux juste en dessous ; et au niveau de l'interface métal - oxyde, des précipités de nitrures de zirconium de couleur or (ZrN) sont présents. Les différents auteurs ont noté que la quantité et la taille des précipités de nitrure de zirconium augmentent avec la température. Nous pouvons également remarquer sur l'échantillon corrodé à 850 °C sous air que la couche de solution solide  $\alpha$ -Zr(O) est plus fine dans le domaine post-transitoire que dans le domaine pré-transitoire.

Dans le domaine des hautes températures (800 °C - 1 000 °C), Duriez et al. [91] et Steinbrück [98] n'ont pas observé de précipités de nitrure de zirconium au sein de la couche de zircone dense pré-transitoire. Cependant, Evans et al. [87] et Idarraga [93] ont observé respectivement, dès le domaine pré-transitoire, des précipités de nitrure de zirconium sous forme d'un film fin de précipités à l'interface métal - oxyde (Figure 43) ou sous forme d'îlots dans la zircone (Figure 44).



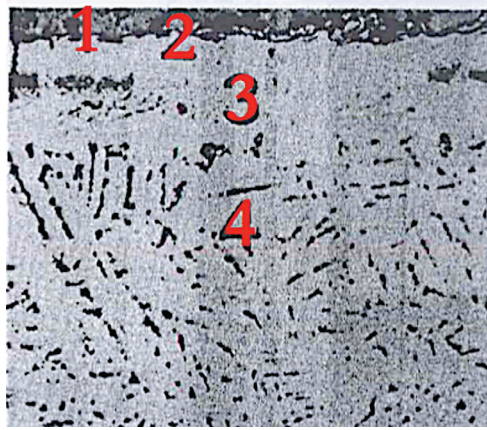


Figure 43 - Métallographie d'une couche d'oxyde pré-transitoire formée sous air à 950 °C pour une plaquette de Zr pur : (1) couche d'oxyde supérieure (interface externe) ; (2) film fin de nitrure zirconium ; (3) solution solide  $\alpha$ -Zr(O) ; (4)  $\beta$ -Zr transformé [87].

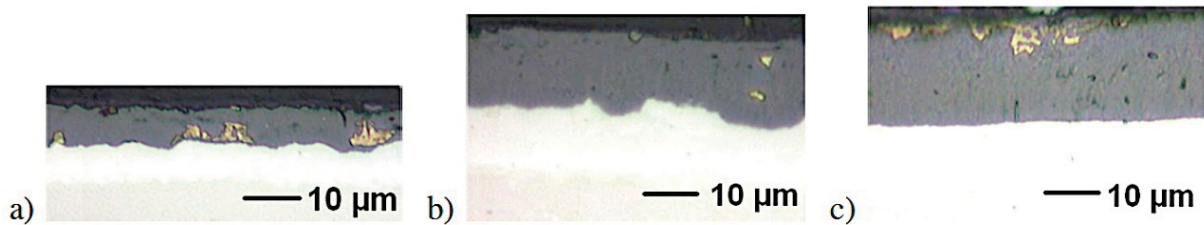


Figure 44 - Métallographies de couches d'oxyde pré-transitoires formées sous air à a) 800 °C, b) 900 °C et c) 1 000 °C pour des tronçons de gaine de Zy4 [93].

Idarraga et al. [93-95] ont étudié la structure de la couche d'oxyde de zirconium par spectroscopie Raman sur du zircaloy-4 corrodé sous air à différentes températures (800 °C, 900 °C et 1 000 °C). Certaines phases de la couche d'oxyde (notées d, c et s à la Figure 45a), entourant les précipités de ZrN que ce soit dans le domaine pré-transitoire ou post-transitoire, ont été difficiles à analyser par spectroscopie Raman. Il semblerait que l'azote soit un élément important dans la stabilisation de ces phases. La méthode de combinaison linéaire de spectres modèles a été utilisée dans le but de reproduire les spectres Raman de ces phases car aucun de ces spectres n'a été observé dans des études précédentes. La Figure 45 montre qu'après la décomposition manuelle de ces spectres expérimentaux (soustraction du spectre de la zircone monoclinique de référence à la Figure 45b et soustraction d'une composante  $c^*$  à la Figure 45c), les phases  $ZrO_2$  cubique ( $d^{**}$  à la Figure 45c) et ZrN ( $s^{**}$  à la Figure 45c) sont présentes dans l'oxyde. La présence de la zircone cubique pourrait être liée à l'azote dissous dans l'oxyde provoquant l'apparition de lacunes d'oxygène supplémentaires et stabilisant ainsi la zircone cubique (cf. paragraphe I. 2. 3. 2). La composante  $c^*$  obtenue après soustraction du spectre de la zircone monoclinique de référence (Figure 45b) semblerait être une phase d'oxynitrure de zirconium. Ce spectre est très similaire au spectre d'un oxynitrure de zirconium à forte teneur en azote de stœchiométrie voisine de l'oxynitrure de zirconium  $\gamma$ - $Zr_2ON_2$  de structure cubique et du  $Zr_3N_4$  riche en oxygène de structure orthorhombique (Figure 46) [105]. Idarraga et al. ont alors noté ce composé

ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> dont la composition exacte n'est pas connue. D'après eux, cette phase serait présente à tous les stades de l'oxydation.

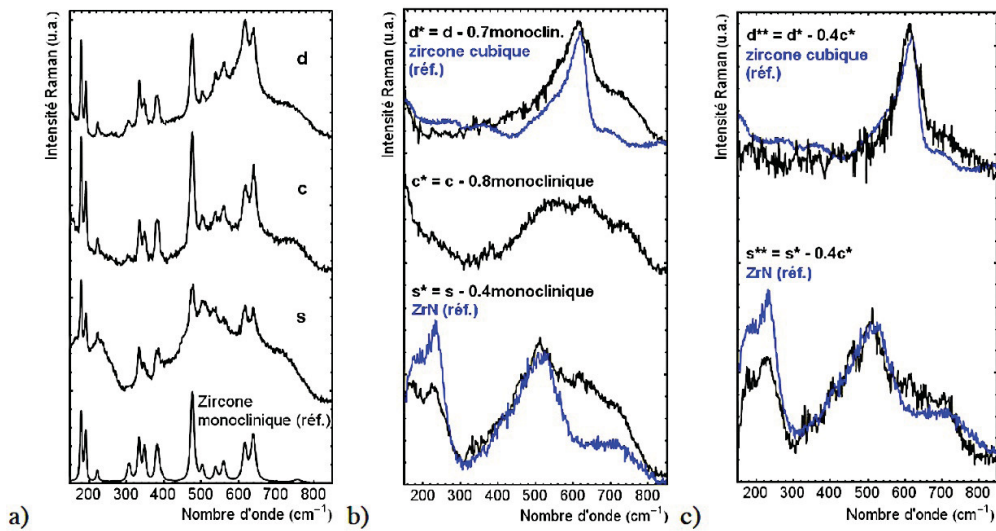


Figure 45 - a) spectres des phases s, c et d ; b) résultantes s\*, c\* et d\* après soustraction de la composante zircone monoclinique à chaque spectre ; c) résultantes s\*\* et d\*\* après soustraction de la résultante c\* à s\* et d\* et comparaison avec les spectres de références [93].

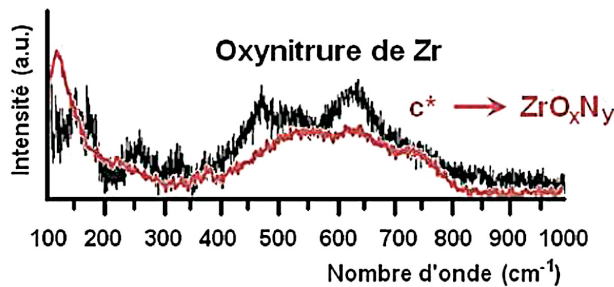


Figure 46 - Comparaison du spectre c\* avec le spectre d'un oxynitride de Zr à forte teneur en azote de structure cubique ou orthorhombique [93].

Pour des températures supérieures à 1 100 °C, la transition cinétique n'a pas eu lieu et la formation de précipités de nitrure de zirconium n'a pas été observée lorsque le débit d'air est suffisant pour éviter les conditions de starvation en oxygène [91]. L'échantillon de Zy4 est de couleur grise et la couche d'oxyde est alors dense et adhérente au métal (Figure 47). Cependant, au-dessus de 1 050 °C, Evans et al. [87] ont observé la présence de précipités de nitrure de zirconium dispersés sous forme d'îlots dans la zircone avec du zirconium pur. Cette différence pourrait être due à un faible débit de gaz (sa valeur n'est pas précisée dans l'étude de Evans et al.) entraînant des conditions de « starvation » en oxygène ou à la nature du métal étudié (zirconium pur ou zircaloy-4).





**Figure 47 - Métallographie d'une couche d'oxyde formée sous air à 1 100 °C pour un tronçon de gaine de Zy4 [91].**

Les métallographies donnent des informations importantes concernant les réactions mises en œuvre au cours de la transformation. Le Tableau 9 résume les observations des différents auteurs quant à la présence ou l'absence de précipités de nitrure de zirconium ZrN ainsi que leur localisation. Si la présence des précipités de nitrure de zirconium dans le domaine pré-transitoire est sujet à controverse, tous les auteurs en ont observé dans le domaine post-transitoire à l'interface métal - oxyde.

**Tableau 9 - Répartition du nitrure de zirconium observée dans la littérature.**

	Domaine	Distribution des précipités azotés	Ref.
Zr	pré-transitoire	- 800 °C < T < 1 050 °C film fin de précipités de ZrN à l'interface métal - oxyde - T > 1 050 °C distribution en îlots dans la couche d'oxyde	[87]
	post-transitoire	- 800 °C < T < 1 050 °C : <b>corrosion non uniforme</b> précipités de ZrN à l'interface métal - oxyde	
Zr	pré-transitoire		[90]
	post-transitoire	précipités de ZrN à l'interface métal - oxyde	
Zy4	pré-transitoire	- 800 °C < T < 1 000 °C distribution des précipités de ZrN en îlots dans la couche d'oxyde	[93]
	post-transitoire	- 800 °C < T < 1 000 °C : <b>corrosion non uniforme</b> précipités de ZrN à l'interface métal - oxyde	
Zy4	pré-transitoire	- 600 °C < T < 1 500 °C : absence	[91 ; 98]
	post-transitoire	- 600 °C < T < 800 °C : <b>corrosion uniforme</b> absence - 800 °C < T < 1 000 °C : <b>corrosion non uniforme</b> précipités de ZrN à l'interface métal - oxyde	

### I. 3. 5. Chemins réactionnels proposés

Ce paragraphe est destiné à préciser quels chemins réactionnels ont été proposés dans la littérature pour expliquer l'accélération de la corrosion par l'azote en présence d'oxygène. Nous pouvons distinguer deux types d'interprétations selon que l'azote réagit dès le régime pré-transitoire (dissolution dans l'oxyde) ou bien réagit après l'apparition des premières fissures, c'est-à-dire à partir de la transition cinétique et durant le régime post-transitoire (starvation en oxygène en fond de fissure).

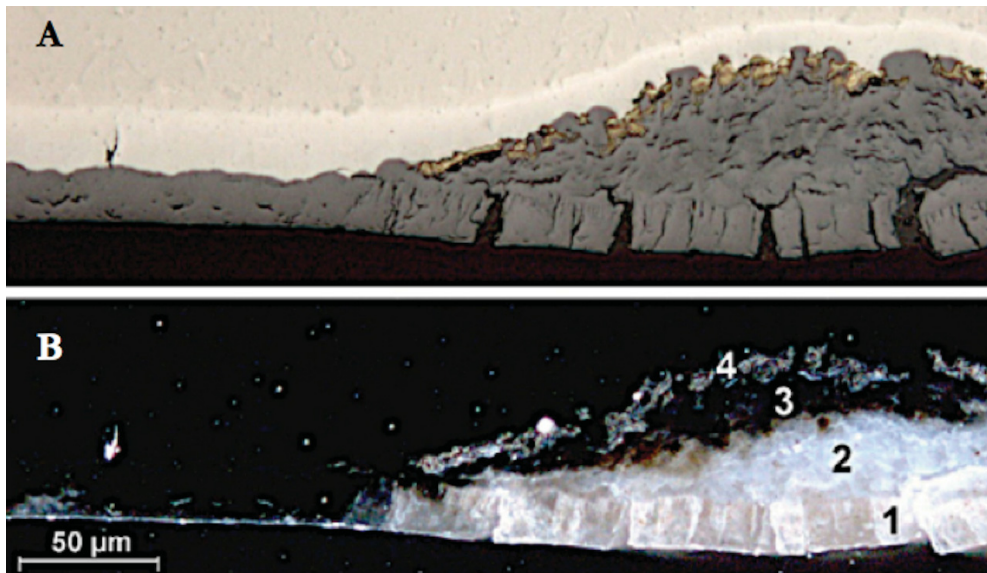
#### I. 3. 5. 1. Mécanisme de dissolution de l'azote dans la zircone durant le domaine pré-transitoire

Certains auteurs tels que Evans et al. [87] et Idarraga [93] ont observé la présence de précipités de nitrure de zirconium  $ZrN$  durant le domaine pré-transitoire, un des chemins réactionnels proposés suppose donc une dissolution de l'azote au sein de la zircone dès le régime pré-transitoire. D'après Evans et al. [87] et Rosa et Smeltzer [90], cette réaction augmente la valeur de la constante cinétique durant le domaine pré-transitoire. En effet, la formation de lacunes d'oxygène supplémentaires suite à l'insertion d'atomes d'azote dans la zircone entraîne une diffusion plus rapide de l'oxygène. Evans et al. [87] ont proposé que l'activité en azote dissous dans la zircone devient suffisante, au bout d'un temps de latence, pour former du nitrure de zirconium à l'interface métal - oxyde où la quantité de lacunes d'oxygène est importante. Comme la diffusion de l'oxygène au sein de la zircone est beaucoup plus rapide que celle de l'azote, le nitrure de zirconium dans la couche de zircone dense s'oxyde selon la réaction (R.5) décrite au paragraphe I. 3. 2. 3. L'azote libéré se dissout dans l'oxyde ou dans le métal sous-jacent et la réaction (R.5) entraîne une augmentation de volume et la formation de fissures radiales le long de l'oxyde dense. La transition cinétique en découle et permet l'accès des réactifs gazeux vers le métal et donc une augmentation de la vitesse de corrosion. L'azote étant toujours présent dans le milieu réactionnel, il permet alors d'auto-entretenir le processus d'oxydation du zirconium durant le domaine post-transitoire. Au fur et à mesure que les étapes de nitruration - oxydation ont lieu, le métal flue et la surface de réaction augmente.

Pour des températures supérieures à 1 050 °C, Evans et al. [87] ont observé des phases nitrurées dispersées sous forme d'îlots au sein de la couche d'oxyde. Ils ont alors pensé que la réaction (R.5) est confinée à la surface de la couche d'oxyde et que par conséquent aucune transition cinétique et aucun fluage du métal ne sont observés.

### I. 3. 5. 2. Mécanisme de « starvation » locale en oxygène en fond de fissure durant le domaine post-transitoire

D'autres auteurs [88 ; 91-93 ; 98] ont proposé un mécanisme où l'azote gazeux commence à réagir au moment de la transition cinétique. En fond de fissure, le métal est au contact d'un milieu appauvri en oxygène, ce qui laisse place au mécanisme de nitruration : l'oxygène est d'abord consommé pour former une solution solide avec le métal ou enrichir la zircone sous-stœchiométrique. Ce phénomène crée des conditions de « starvation » locale en fond de fissure où le métal et l'oxyde sont au contact d'une atmosphère riche en azote. La pression partielle en oxygène étant très faible, l'azote réagit avec la solution solide  $\alpha$ -Zr(O) saturée en oxygène ou avec l'oxyde sous-stœchiométrique pour former un mélange de phases de nitrure de zirconium ZrN et de zircone ZrO<sub>2</sub>. D'après Duriez et al. [91 ; 92], les couches  $\alpha$ -Zr(O) sont plus fines au voisinage des zones post-transitoires, ce qui est en accord avec une vitesse élevée de nitruration de la phase  $\alpha$ -Zr(O) par rapport à la nitruration de la zircone [98 ; 103]. D'après Duriez et al., comme le débit d'air est constant au sein de la thermobalance, l'air est renouvelé en fond de fissure et la teneur en oxygène augmente. Le nitrure est alors oxydé. La réaction s'accompagne d'une augmentation considérable de volume (48%), l'oxyde est soumis à d'importantes contraintes locales, il se fissure (fissures axiales), ce qui lui donne un caractère poreux. A partir de ce stade, plusieurs phénomènes expliquent l'augmentation rapide de la vitesse d'oxydation sous air en post-transition. La conversion du nitrure de zirconium en zircone libère de l'azote et enclenche un processus de dégradation du métal auto-entretenu. Le phénomène de nitruration se poursuit jusqu'à consommation du métal. Le métal ayant perdu son caractère protecteur, la progression du front d'oxydation est rapide. Le processus de nitruration - oxydation entraîne l'apparition de contraintes de compression élevées et donc un fluage important du métal. Ceci induit une augmentation de la surface du métal exposé à l'air et donc une accélération du processus de corrosion. La Figure 48 issue des travaux de Duriez et al. permet de distinguer plusieurs régions au sein de la couche d'oxyde en accord avec le chemin réactionnel proposé.



**Figure 48 - Métallographie d'une couche d'oxyde formée sous air à 850 °C pour un tronçon de gaine de Zy4, image (A) en champ clair et (B) en champ sombre [91].**

**Zone 1.** Cette zone correspond à la zone la plus externe, il s'agit de la structure colonnaire de l'oxyde dense qui s'est formé durant le domaine pré-transitoire. Dans les zones où la transition cinétique a eu lieu (du côté droit de l'image), l'oxyde dense présente des fissures radiales et des microfissures bien visibles en champ clair. Ces microfissures seraient les témoins de la transformation de phase quadratique → monoclinique durant l'évolution de la couche d'oxyde. En effet, cette transformation entraînerait la formation de fissures radiales et la perte de l'effet protecteur de l'oxyde.

**Zone 2.** Cette zone a la même apparence que la région 3 mais elle est contrastée en champ sombre, ce qui signifie que des microfissures sont présentes. L'azote encore présent en solution solide au sein de l'oxyde suite à l'oxydation de nitrure de zirconium serait remplacé par de l'oxygène. Ce processus entraînerait une transformation de phase quadratique → monoclinique de la zircone et donc la formation d'un oxyde poreux. L'azote n'étant plus présent, la zircone quadratique ne serait plus stable.

**Zone 3.** Dans cette zone, ZrN a été oxydé, entraînant la formation d'un oxyde poreux.

**Zone 4.** Cette zone correspond à la zone la plus interne, elle contient des particules de ZrN. L'azote pourrait être dissous dans la zircone et pourrait stabiliser la phase quadratique (la microfissuration rend la couche blanche lorsqu'elle est observée en champ sombre).

Duriez et al. [91 ; 92] et Steinbrück et al. [98] ont indiqué que l'accélération de la corrosion n'est plus observée à partir de 1 100 °C. D'après eux, ce phénomène pourrait être dû à l'augmentation de la déformation de l'oxyde avec la température ou à un fluage plus rapide du métal de telle sorte que les contraintes de compression qui se développent dans l'oxyde en expansion sont relaxées par des processus différents de ceux observés à plus basse température. En effet, d'après ces auteurs, à haute température la zircone monoclinique n'est plus présente au sein de l'oxyde. Ainsi, l'oxyde dense garde

son caractère protecteur jusqu'à des épaisseurs importantes et c'est seulement si des défauts locaux (rayures, fissures du matériau, etc.) sont présents à la surface de l'échantillon que l'azote entraîne la même dégradation locale et auto-entretenu de la gaine que celle observée à plus basse température.

Rosa et Smeltzer [90] ont associé à la fois le mécanisme de diffusion de l'azote dissous au sein de la zirconite durant le domaine pré-transitoire et la réaction de l'azote gazeux avec le métal en fond de fissure durant le domaine post-transitoire.

## I. 4. Conclusions

La corrosion sous air du zircaloy-4 est un sujet d'étude complexe car la transformation fait intervenir deux gaz différents ayant tous deux une importance considérable dans le mécanisme de dégradation du matériau. Notre étude bibliographique repose sur la compréhension du phénomène de corrosion d'échantillons de zirconium et de zircaloy-4 lors d'essais isothermes.

Nous avons pu voir au cours de cette étude bibliographique que certaines interprétations sont communes aux différents auteurs :

- la vitesse de corrosion sous air est nettement plus importante que celle d'un échantillon soumis aux mêmes conditions de température sous une atmosphère d'oxygène, et la vitesse est très faible lorsque l'échantillon est soumis à une atmosphère d'azote seul. La présence conjointe de l'azote et de l'oxygène entraîne une dégradation très rapide des échantillons ;
- comme sous oxygène, la dégradation sous air présente deux régimes cinétiques successifs : le régime pré-transitoire et le régime post-transitoire ;
- le domaine pré-transitoire peut être décrit par une loi cinétique parabolique entre 800 °C et 1 000 °C que ce soit pour le zirconium ou le zircaloy-4 ;
- la transition cinétique correspond à la fissuration de la couche d'oxyde dense formée durant le domaine pré-transitoire et à l'augmentation de la vitesse de corrosion ;
- la couche d'oxyde est de couleur grise avant la transition cinétique (zirconite monoclinique sous-stœchiométrique) puis elle devient marron ou blanche après la transition cinétique (zirconite monoclinique stœchiométrique). En dessous de l'ex-couche d'oxyde dense fissurée de couleur

marron ou blanche, la zircone a un aspect poreux puis, au niveau de l'interface métal - oxyde, des précipités de nitrures de zirconium de couleur or sont présents ;

- le régime post-transitoire est marqué par un fluage à haute température important des échantillons de zirconium et de zircaloy-4 et donc une augmentation continue de la surface de réaction.

Des questions restent en suspens :

- dans quelle mesure est-il possible de comparer les divers résultats obtenus pour l'oxydation sous air du zirconium et de son alliage le zircaloy-4 ? En effet, les différences de mécanismes proposés semblent être liées au type d'échantillon utilisé. Evans et al. [87] et Rosa et Smeltzer [90] ont utilisé des plaquettes de zirconium pur pour leurs essais alors que les autres auteurs tels que Duriez et al. [91] ou Steinbrück [98] ont utilisé des tronçons de gaines (tubes cylindriques) de zircaloy-4 ;
- le mécanisme de corrosion sous air ne fait pas l'objet d'un consensus puisque deux types de chemins réactionnels sont proposés dans la littérature faisant intervenir des processus très différents ;
- le rôle de l'azote sur la transition cinétique n'est pas clairement explicité et l'effet de l'azote sur le domaine pré-transitoire reste en suspens ;
- les phases de type oxynitride de zirconium sont difficiles à mettre en évidence, seule la spectroscopie Raman paraît aujourd'hui apte à les détecter.

## I. 5. Démarche de la thèse

Cette étude se situe dans la continuité du programme MOZART, réalisé par l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) de 2005 à 2007 et dédié à l'étude par analyses thermogravimétriques de la corrosion sous air du zircaloy-4 dans la gamme de températures 600 °C - 1 200 °C. Dans le cadre de ce programme, il a été mis en évidence que l'influence de l'azote dans le régime pré-transitoire était faible et que la loi de vitesse était parabolique. En revanche, le mécanisme réactionnel de corrosion sous air durant le domaine post-transitoire est encore méconnu et les lois de vitesses utilisées dans les codes de calculs pour la simulation des accidents graves sont simplifiées.

Pour comprendre et quantifier le rôle de l'azote et par conséquent déterminer des lois cinétiques de dégradation des gaines de zircaloy-4 sous un mélange oxygène - azote, il est important de fixer les paramètres expérimentaux pour l'interprétation des résultats thermogravimétriques. Ces paramètres sont : (i) le débit gazeux car nous avons vu que, selon certains auteurs, des conditions de « starvation » globale en oxygène peuvent être responsables de la dégradation des échantillons ; (ii) les dimensions et la forme des échantillons (qui doit être la plus simple possible : plaquette plutôt que cylindre) ; (iii) le mode opératoire qui a une influence sur l'initiation du processus de dégradation du matériau et donc sur le modèle cinétique qui en découle.

Un protocole expérimental, décrit dans le chapitre II, a donc été mis en place en prenant en compte ces points. Les courbes de prise de masse obtenues pour différents mélanges oxygène - azote ont ensuite été analysées et l'étude des phases présentes dans les échantillons corrodés a également été réalisée à l'aide de différentes techniques de caractérisation. Un chemin réactionnel de corrosion sous air est finalement proposé à la fin du chapitre II.

Le chapitre III est dédié à l'étude des variations de la vitesse de corrosion avec le temps et avec les variables thermodynamiques (température, pression partielle d'oxygène et d'azote). La vérification des hypothèses de modélisation a été effectuée afin de permettre la simplification de l'expression de la vitesse de la transformation en :

- un modèle physico-chimique qui repose sur un mécanisme réactionnel se décomposant en une succession de différentes étapes élémentaires et qui a pour but d'expliquer les variations de la vitesse en fonction de la température et des pressions partielles d'oxygène et d'azote ;
- un modèle géométrique permettant de décrire les variations de la vitesse au cours du temps.

A l'issue de la modélisation, nous présentons une expression de la vitesse de corrosion en accord avec les courbes expérimentales, et un mécanisme réactionnel détaillé permettant d'expliquer le rôle de l'azote.



# Chapitre II : chemin réactionnel dans le domaine post-transitoire

---

---

Ce chapitre est consacré à la détermination du chemin réactionnel dans le domaine post-transitoire.

Les résultats de l'étude cinétique expérimentale du processus de corrosion sous différents mélanges oxygène - azote, réalisée à l'aide de la technique d'analyse thermogravimétrique, sont tout d'abord présentés.

La caractérisation des phases formées durant le processus de corrosion est ensuite exposée. Les techniques telles que la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie Raman et la technique de spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS) ont été utilisées à cette fin.

Enfin, à l'aide de l'étude bibliographique et de l'ensemble des résultats de caractérisation, un chemin réactionnel durant le régime post-transitoire est proposé.



## II. 1. Allure des courbes cinétiques

L'étude cinétique repose sur la mesure de la prise de masse d'un échantillon corrodé à haute température sous un mélange oxygène - azote par rapport au temps. La vitesse est ensuite déduite de cette mesure en effectuant la dérivée de la prise de masse en fonction du temps. Les échantillons sont caractérisés ex situ afin de déterminer la nature des phases présentes et des zones réactionnelles mises en jeu dans le processus de corrosion. L'étude expérimentale a principalement été réalisée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Certains essais thermogravimétriques et certaines caractérisations en microscopie optique ont également été réalisés au service d'Etude et de Recherche Expérimentale de l'IRSN de Cadarache.

### II. 1. 1 Matériel et méthodes

#### II. 1. 1. 1. Echantillons

L'alliage de zircaloy-4 étudié a été fourni par Areva NP, sa composition chimique est décrite dans le Tableau 10 ci-dessous. Des échantillons de dimensions 10 mm x 10 mm ont été découpés dans une tôle d'épaisseur 0,45 mm. Ces échantillons sont nettoyés à l'acétone avant les essais. La géométrie plane a été préférée à la géométrie cylindrique (tronçon de gaine) car il s'agit de la géométrie la plus simple.

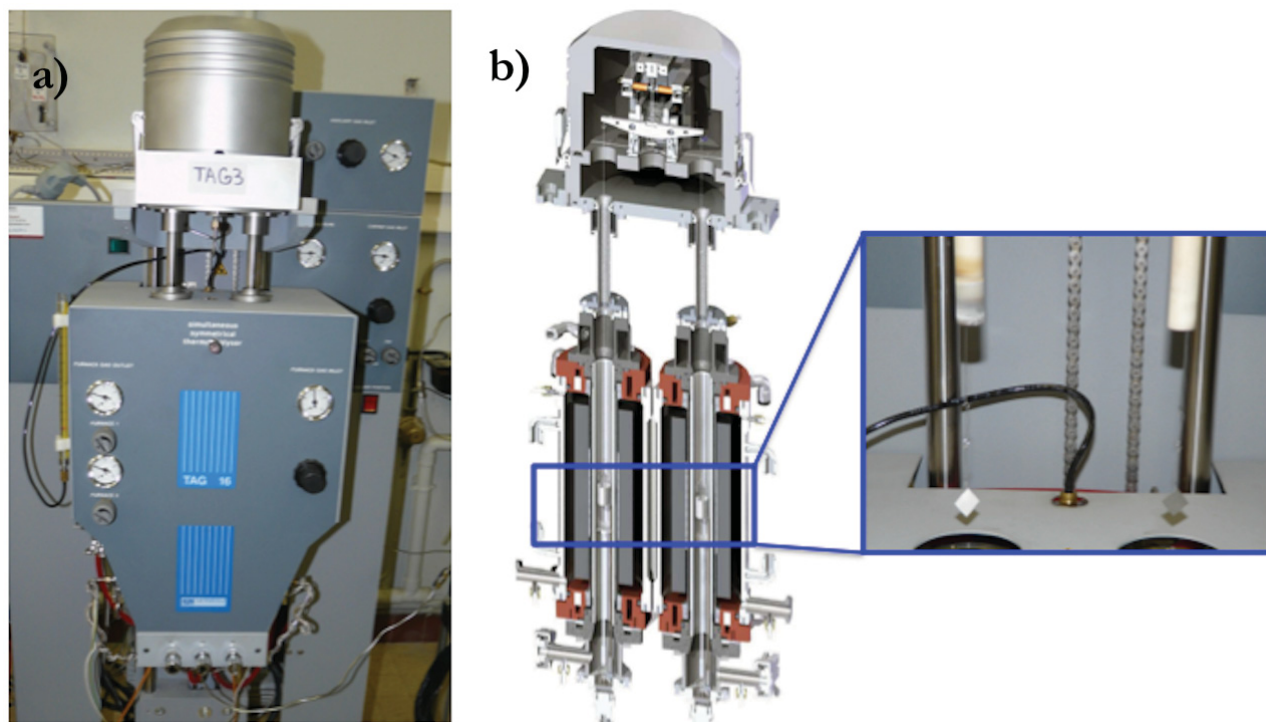
**Tableau 10 - Composition de l'alliage de zircaloy-4 recristallisé.**

Elément d'alliage	Sn (wt.%)	Fe (wt.%)	O (wt.%)	Cr (wt.%)	C (ppm)	Nb (ppm)	H (ppm)
<b>Composition</b>	1,32 - 1,35	0,21	0,123 - 0,129	0,11	125 - 140	< 40	< 3

#### II. 1. 1. 2. Analyses thermogravimétriques

L'appareil d'analyse thermogravimétrique est une thermobalance comportant deux fours symétriques, TAG - 24 SETARAM. Cet appareil est représenté à la Figure 49. L'un des principaux avantages de ce modèle est que l'effet associé à la poussée d'Archimède est compensé dans le dispositif symétrique, ce qui permet d'effectuer des décrochements en pression et en température en s'affranchissant de cette source d'erreur. Une plaquette en alumine non réactive, de format comparable aux échantillons, est utilisée dans le four de référence (Figure 49b). Les échantillons suspendus avec une tige en quartz sont localisés au milieu du four dans la zone isotherme contrôlée en température. La prise de masse de l'échantillon au cours de l'essai entraîne la déviation du fléau situé en partie active de la thermobalance. Un courant électrique circulant dans les bobines électromagnétiques permet de rétablir le fléau à sa

position initiale horizontale et l'intensité du courant correspond à la variation de masse. Les fours sont constitués d'un résistor en graphite permettant d'atteindre une température maximum de 1 600 °C. La précision de la pesée est de 0,5 µg.

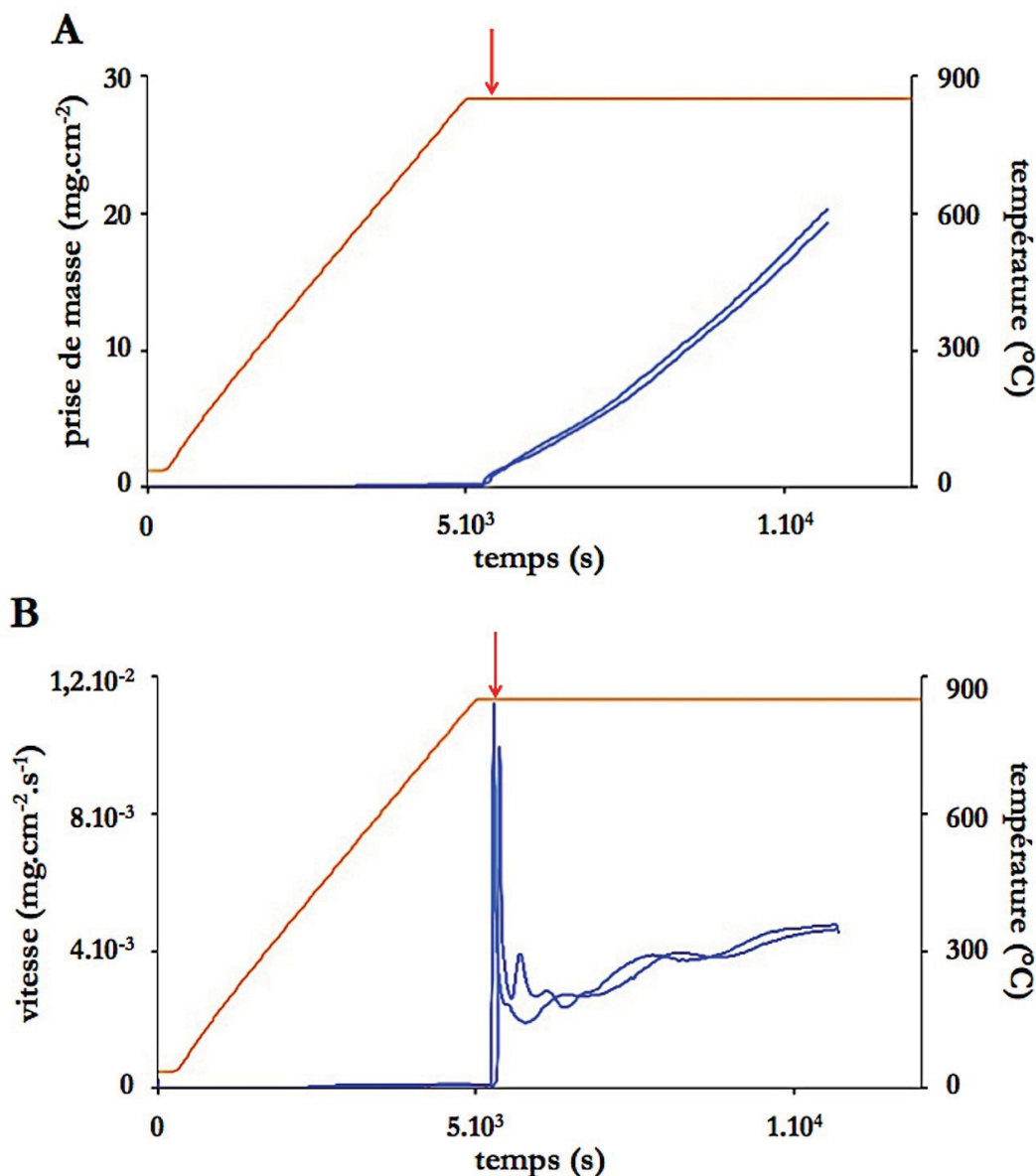


**Figure 49 - Thermobalance TAG - 24 SETARAM a) vue d'ensemble et b) schéma de l'appareil et photo d'un échantillon suspendu au fléau.**

La température d'étude choisie est de 850 °C. Il s'agit d'une température où la présence d'azote dans le milieu gazeux commence à avoir un rôle important sur la cinétique de corrosion et où les différentes phases contenant de l'azote sont bien visibles sur les métallographies. Une fois que les conditions isothermes et isobares sont atteintes, le temps au bout duquel l'échantillon est entièrement corrodé est d'environ 6 heures, ce qui permet l'étude des différents régimes cinétiques mais aussi la réalisation de décrochements en pression et en température.

Nous avons dans un premier temps réalisé des essais similaires à ceux effectués par Duriez [91] et Idarraga [93] au cours desquels, après un pompage en vide primaire et un balayage d'argon dans l'enceinte du four, les échantillons subissent une montée en température sous argon à 20 °C.min<sup>-1</sup> afin d'éviter la formation d'une couche d'oxyde en condition non isotherme. Lorsque la température d'étude est atteinte, ces auteurs introduisent de l'air sec synthétique après cinq minutes de stabilisation sous argon à des débits importants (entre 500 et 1000 mL.min<sup>-1</sup>). Dans notre cas, l'introduction du mélange de gaz à haute température pose problème pour la mise en place d'un modèle cinétique car l'initiation du processus de dégradation est différente à chaque essai (Figure 50). Après l'application d'un vide et d'un balayage sous hélium, la température d'étude est atteinte avec une rampe sous hélium de

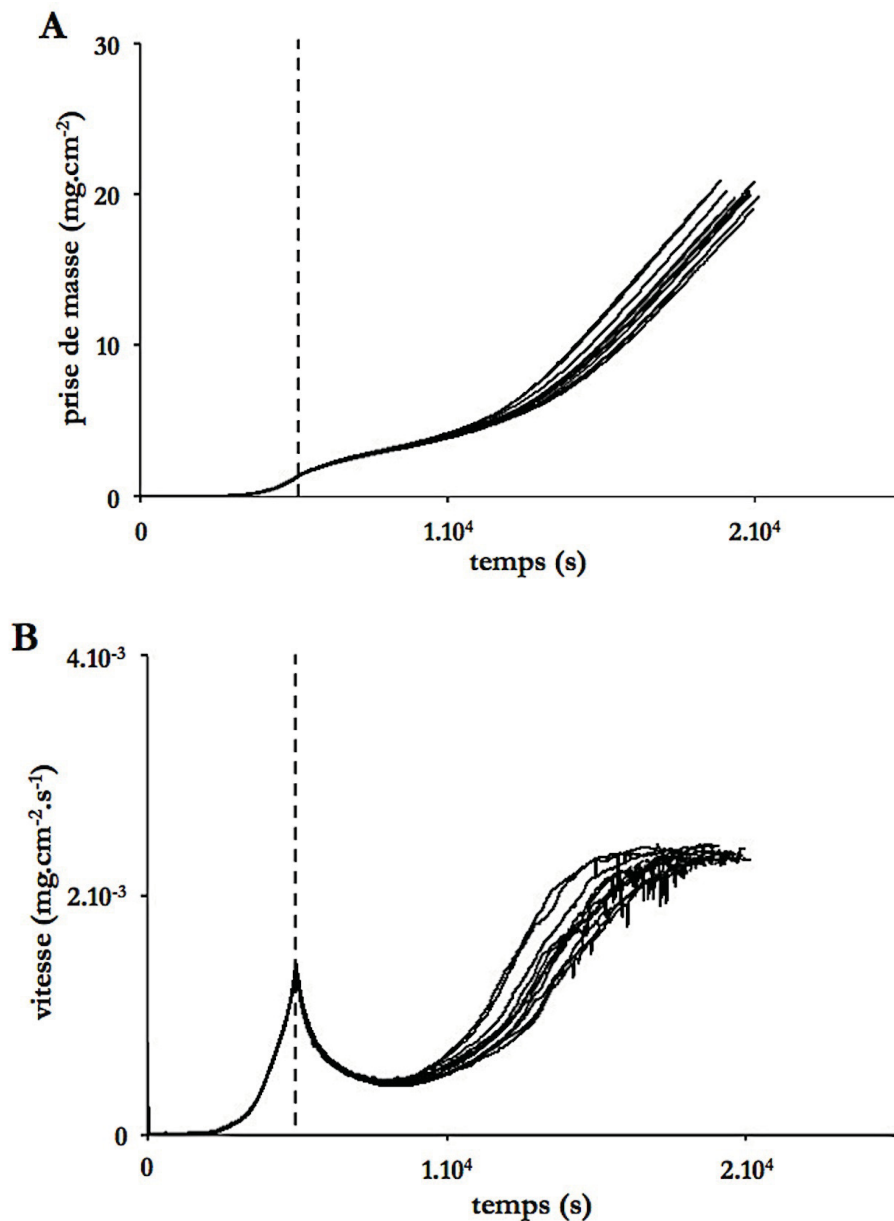
$10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Puis, le mélange  $20\% \text{O}_2 - 80\% \text{N}_2$  est introduit après six minutes de stabilisation à un débit total de  $6\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  (l'introduction est représentée par une flèche sur la figure). La Figure 50 montre que les essais ne sont pas reproductibles et que les courbes de vitesse présentent des oscillations qui ne sont pas observées sur celles obtenues par Duriez [91] et Idarraga [93]. Ce protocole a donc été écarté.



**Figure 50 - Reproductibilité des courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous  $20\% \text{O}_2 - 80\% \text{N}_2$  (1<sup>er</sup> mode opératoire).**

Le protocole qui a été retenu consiste à introduire l'échantillon à température ambiante dans le milieu étudié. Après avoir appliqué un vide ( $10^{-1}$  Pa), l'enceinte du four est balayée sous l'atmosphère désirée et l'échantillon est soumis à une rampe en température de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La cinétique de corrosion est suivie dans des conditions isothermes et isobares pendant un temps de palier en température qui peut varier de 20 min à 6 h selon les essais. L'échantillon est ensuite refroidi à une vitesse de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  toujours dans l'atmosphère choisie. La cinétique de corrosion est étudiée dans des mélanges de gaz oxygène

(O<sub>2</sub>), azote (N<sub>2</sub>) et hélium (He) avec un débit de 5 L.h<sup>-1</sup> dans chaque four (soit un débit total de 10 L.h<sup>-1</sup>). Les pressions partielles des gaz sont ajustées à la valeur désirée à l'aide de débitmètres massiques. Les courbes de prise de masse (exprimée en mg.cm<sup>-2</sup>) et de vitesse (exprimée en mg.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) obtenues dans un mélange 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He sont représentées à la Figure 51.



**Figure 51 - Reproductibilité des courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He.**

La Figure 51 montre que les oscillations ne sont plus présentes. Lorsque les conditions isothermes et isobares (marquées par une trait pointillé) sont atteintes, nous retrouvons bien les deux régimes cinétiques présentés dans la littérature. L'allure des courbes de prise de masse et de vitesse dans le domaine pré-transitoire ainsi que le temps à la transition cinétique sont les mêmes pour les différents essais. Par contre, les courbes ne sont plus reproductibles dans le domaine post-transitoire. Nous avons

vérifié par calcul que le débit n'est pas limitant dans toutes les conditions de pressions partielles étudiées. Ces calculs sont présentés dans l'ANNEXE A.

Des essais de corrosion des plaquettes de zircaloy-4 sous air sec synthétique à 750 °C, 830 °C, 950 °C et 1 050 °C ont été réalisés à l'IRSN Cadarache à l'aide d'une thermobalance SETARAM SETSYS Evolution. Le mode opératoire est le même que celui retenu à 850 °C avec un débit total de 10 L.h<sup>-1</sup>. Les résultats sont reportés dans l'ANNEXE B.

### II. 1. 1. 3. Caractérisations

Avant la caractérisation des couches d'oxydes formées sur les échantillons corrodés à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, ceux-ci sont enrobés à froid dans la résine 605 (méthacrylate de méthyle) et polis à l'aide de l'appareil MECAPOL P320 Presi. Le polissage est effectué mécaniquement avec du papier céramique et de la pâte de diamant jusqu'au grade de 1 µm. Le polissage des échantillons a été repris à l'IRSN avec la polisseuse Struers. Dans un premiers temps, les échantillons sont mécaniquement polis jusqu'au papier abrasif 1200, suivi d'une finition avec des suspensions diamantées 6 µm et enfin d'un polissage mécano-chimique avec une suspension de silice colloïdale OP-S pendant cinq minutes. Entre chaque étape du polissage, les échantillons sont rincés et séchés.

Pour les observations au MEB, une couche de carbone de quelques nanomètres est déposée sur la surface des échantillons.

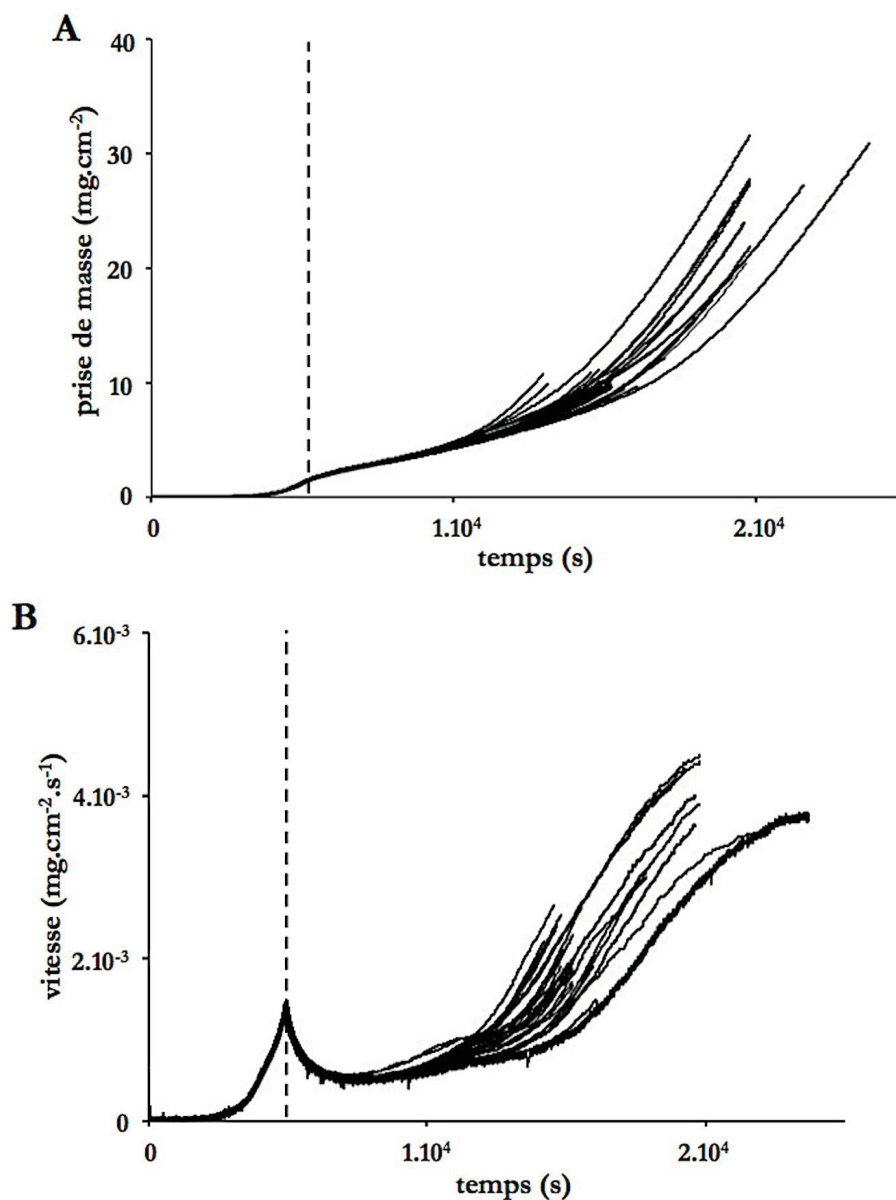
Pour cette étude, différences techniques ont été utilisées :

- la microscopie optique a été effectuée dans un premier temps à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne à l'aide d'un microscope optique métallographique inversé Olympus PMG3, puis à l'IRSN Cadarache avec le microscope LEICA IM50 équipé d'une caméra haute résolution (les modes champ clair et champ sombre sont utilisés pour révéler la morphologie de l'oxyde et différencier les zones denses des zones poreuses) ;
- la microscopie électronique à balayage a été réalisée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne avec un microscope électronique à balayage haute résolution MEB Jeol JSM 6500F ;
- la spectroscopie Raman a été réalisée par Michel Mermoux, au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) à Grenoble, à l'aide d'un spectromètre Renishaw RM1000. Une source laser Ar<sup>+</sup> avec une raie excitatrice dans le visible ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) a été utilisée ;
- la nano-spectrométrie de masse à ions secondaires a été effectuée par le centre de recherche public Gabriel Lippmann à Belvaux, avec le nanoSIMS 50. Pour l'analyse, l'échantillon préalablement découpé est enrobé dans une résine bakelite contenant du carbone.



## II. 1. 2. Reproductibilité

Des essais de reproductibilité ont été réalisés sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> et sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He. Les courbes de prise de masse et de vitesse à 850 °C pour des plaquettes de zircaloy-4 sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> sont représentées à la Figure 52 et les courbes de prise de masse et de vitesse sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He sont présentées à la Figure 51 (paragraphe II. 1. 1. 2.). Ces deux figures montrent que les essais ne sont pas reproductibles dans le domaine post-transitoire.



**Figure 52 - Reproductibilité des courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.**

Pour les essais sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> (Figure 52), la valeur de la vitesse maximale est de  $2,60 \cdot 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  atteinte au bout de 4 h ( $1,44 \cdot 10^4 \text{ s}$ ) et la vitesse minimale est de  $9,40 \cdot 10^{-4} \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour les essais sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He, la valeur de la vitesse maximale est de  $2,20 \cdot 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  atteinte au bout de 4 h et la vitesse minimale est de  $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Ainsi, pour un même temps d'oxydation (4 h), l'écart entre la vitesse maximale et la vitesse minimale est plus important sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> ( $1,66.10^{-3}$  mg.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) que sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He ( $6,4.10^{-4}$  mg.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Nous pouvons remarquer que, immédiatement après le minimum de vitesse, la vitesse de corrosion sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He est globalement plus importante que sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>. Au bout de 5 h environ d'oxydation sous faibles pressions partielles ( $1,8.10^4$  s), toutes les courbes de vitesse atteignent une valeur similaire à la fin de l'essai :  $2,45.10^{-3} \pm 1,5.10^{-4}$  mg.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Le régime cinétique est alors linéaire.

## **II. 1. 3. Influence des pressions partielles d'oxygène et d'azote**

### **II. 1. 3. 1. Comparaison des mélanges oxygène - hélium, oxygène - azote et azote - hélium**

La Figure 53 représente les courbes de prise de masse et de vitesse en fonction du temps pour des échantillons corrodés sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> - 0% He, sous 20% O<sub>2</sub> - 0% N<sub>2</sub> - 80% He et sous 0,03% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> - 20% He à 850 °C.

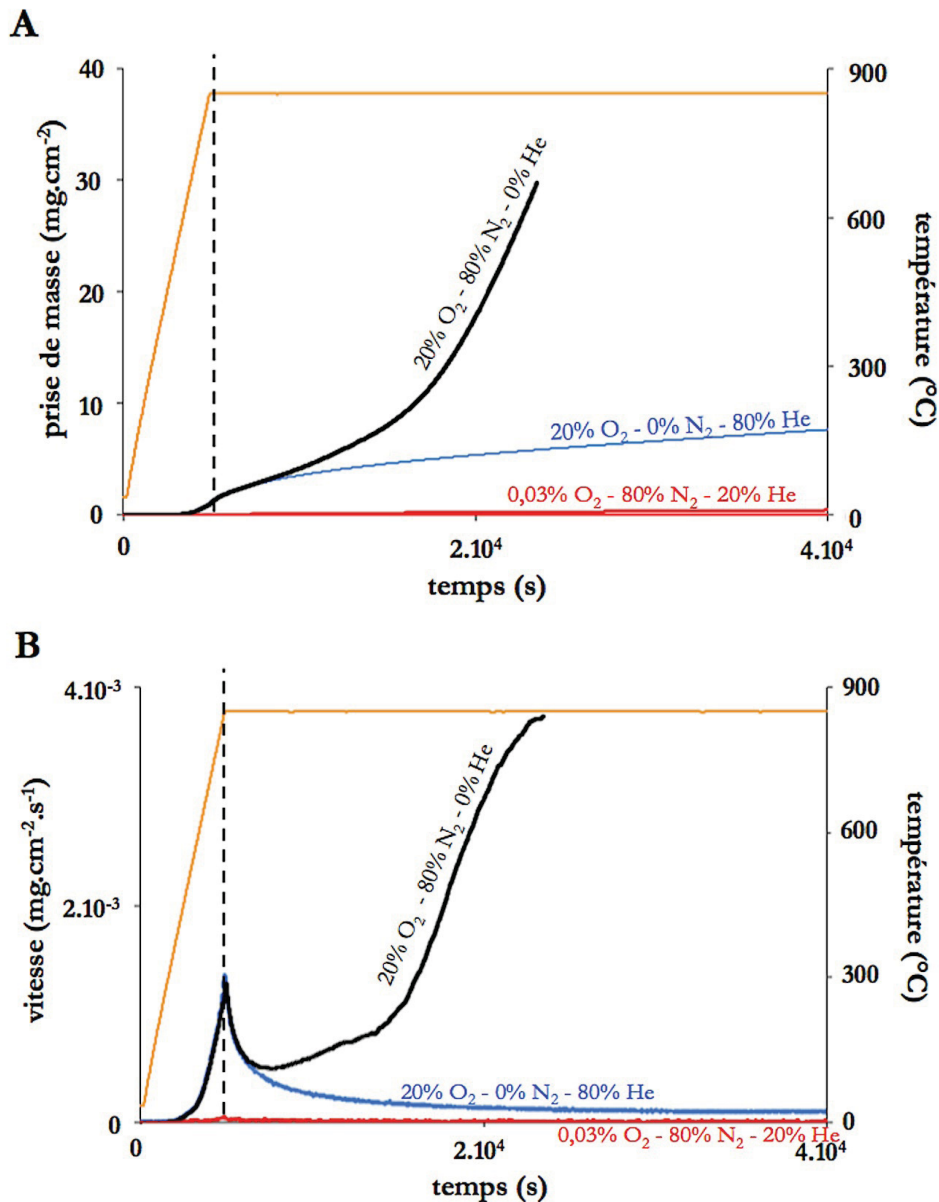


Figure 53 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous 20%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  - 0% He ; 20%  $\text{O}_2$  - 0%  $\text{N}_2$  - 80% He et sous 0,03%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  - 20% He.

Chaque échantillon a été mis au contact de l'atmosphère étudiée dès la température ambiante. Avant d'atteindre des conditions isothermes et isobares, les échantillons prennent de la masse durant la montée en température. Un échantillon corrodé sous 20%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  prend 4,6% du gain de masse total avant le plateau isotherme d'une durée 4 h 45. Une fois que le palier en température est atteint, la vitesse de corrosion d'un échantillon corrodé sous le mélange oxygène - azote commence par diminuer (domaine pré-transitoire), puis augmente avec le temps (domaine post-transitoire). Dans le régime pré-transitoire, les courbes de vitesse sous le mélange oxygène - azote et sous oxygène - hélium sont quasiment identiques. Cependant, la présence d'azote entraîne une apparition précoce de la transition cinétique, celle-ci n'étant pas observée même après 9 h 45 en absence d'azote. La vitesse de corrosion est donc beaucoup plus importante sous le mélange oxygène - azote que sous oxygène - hélium.

Une très faible prise de masse est observée pour l'échantillon corrodé sous le mélange azote - hélium. Il est à noter que la présence de 0,03% d'oxygène résiduel contribue à augmenter la vitesse de corrosion (qui aurait été beaucoup plus faible sous azote pur). La pression partielle en oxygène résiduel présent au sein des deux fours a été mesurée à partir d'une sonde à oxygène (SYSTECH INSTRUMENTS-910) connectée à la sortie de la thermobalance.

### II. 1. 3. 2. Effet du rapport $P(N_2)/P(O_2)$

Des essais ont été réalisés à 850 °C dans différentes conditions de pressions partielles d'oxygène et d'azote avec un rapport  $P(N_2)/P(O_2)$  variant de 1 à 8 (Figure 54).

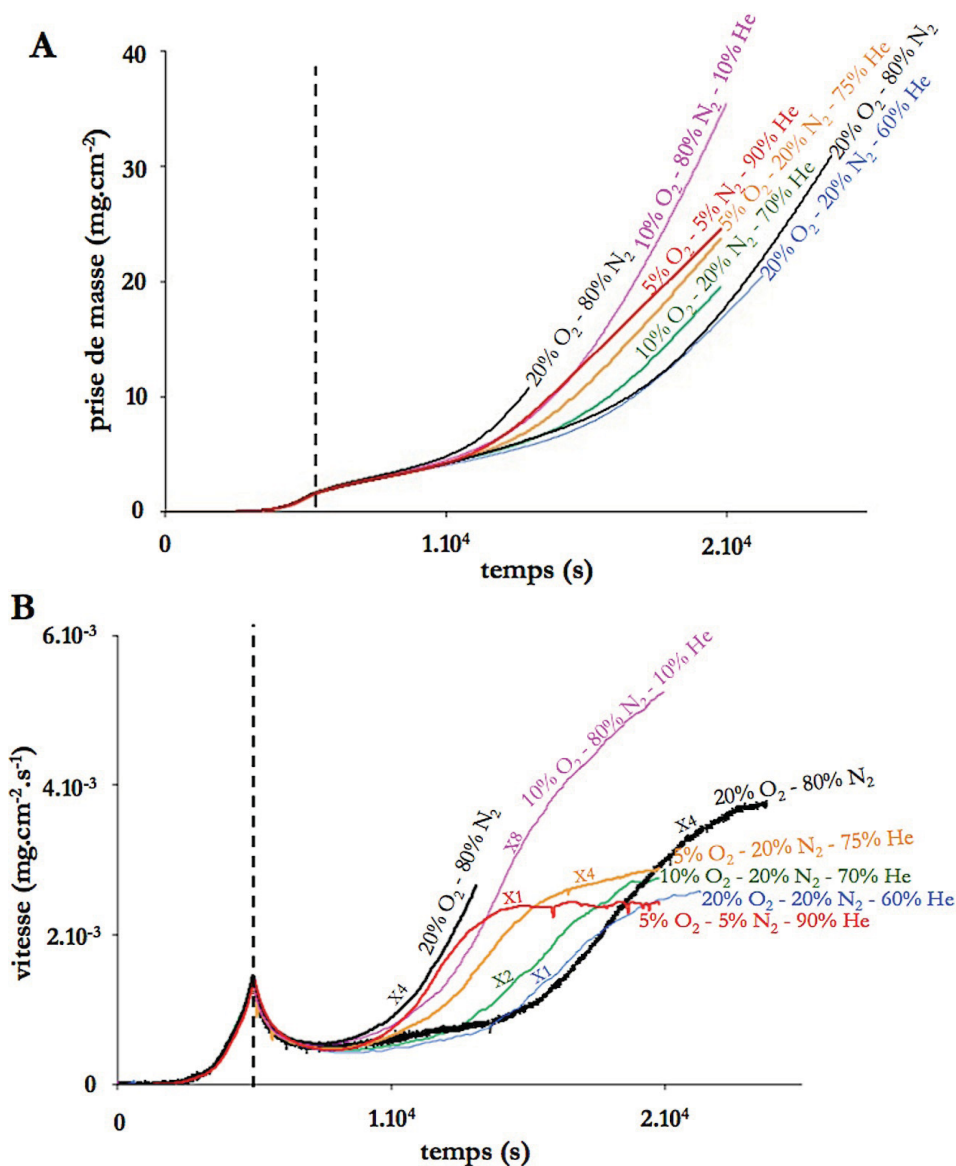


Figure 54 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous différents mélanges oxygène - azote. Les deux courbes sous 20%  $O_2$  - 80%  $N_2$  correspondent aux courbes extrêmes du faisceau de non - reproductibilité (maximale et minimale).

Il est difficile de comparer les courbes entre elles étant donné la non - reproductibilité observée sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> (cf. Figure 52, paragraphe II. 1. 2.). Même si pour un même rapport P(N<sub>2</sub>)/P(O<sub>2</sub>) les courbes ne sont pas reproductibles, il semble toutefois que lorsque le rapport P(N<sub>2</sub>)/P(O<sub>2</sub>) augmente, la vitesse en fin d'essai augmente (Figure 54B avec P(N<sub>2</sub>)/P(O<sub>2</sub>) variant de 1 à 8).

De manière générale, nous pouvons remarquer que :

- la pression partielle d'oxygène ou d'azote n'a aucune influence sur la vitesse de corrosion au cours du régime pré-transitoire ;
- la modification des conditions de pressions partielles a tendance à modifier la vitesse de corrosion durant le régime post-transitoire ;
- lorsque le rapport P(N<sub>2</sub>)/P(O<sub>2</sub>) est proche de 1, la vitesse en fin d'essai atteint plus rapidement un régime cinétique linéaire.

## II. 1. 4. Conclusion

Les résultats expérimentaux obtenus par analyse thermogravimétrique sous différentes atmosphères à 850 °C ont montré que la présence simultanée d'oxygène et d'azote est nécessaire à l'obtention de vitesses de corrosion élevées. En effet, sous un mélange oxygène - hélium ou azote - hélium, la vitesse de corrosion de l'échantillon est faible (voire quasi nulle sous le mélange azote - hélium).

Comme attendu après l'étude bibliographique, les deux régimes cinétiques pré-transitoire et post-transitoire ont été observés. Dans le domaine pré-transitoire, ni la pression partielle d'oxygène, ni la pression partielle d'azote n'ont une influence sur la cinétique de corrosion. Durant le régime post-transitoire, l'azote présent dans le mélange gazeux a un effet accélérateur sur la corrosion du zircaloy-4. Les courbes de vitesse présentent deux comportements différents suivant les pressions partielles d'oxygène et d'azote. Lorsque le rapport P(N<sub>2</sub>)/P(O<sub>2</sub>) est supérieur à 1, la vitesse de corrosion ne cesse d'augmenter et entraîne la dégradation rapide de l'échantillon alors que lorsque le rapport P(N<sub>2</sub>)/P(O<sub>2</sub>) est proche de 1, la vitesse de corrosion augmente dans un premier temps puis elle atteint une valeur constante au cours du temps (régime cinétique linéaire).

## II. 2. Caractérisation des échantillons

### II. 2. 1. Aspect général des échantillons

Cinq échantillons ont été choisis, leurs courbes de prise de masse et de vitesse sont représentées à la Figure 55.

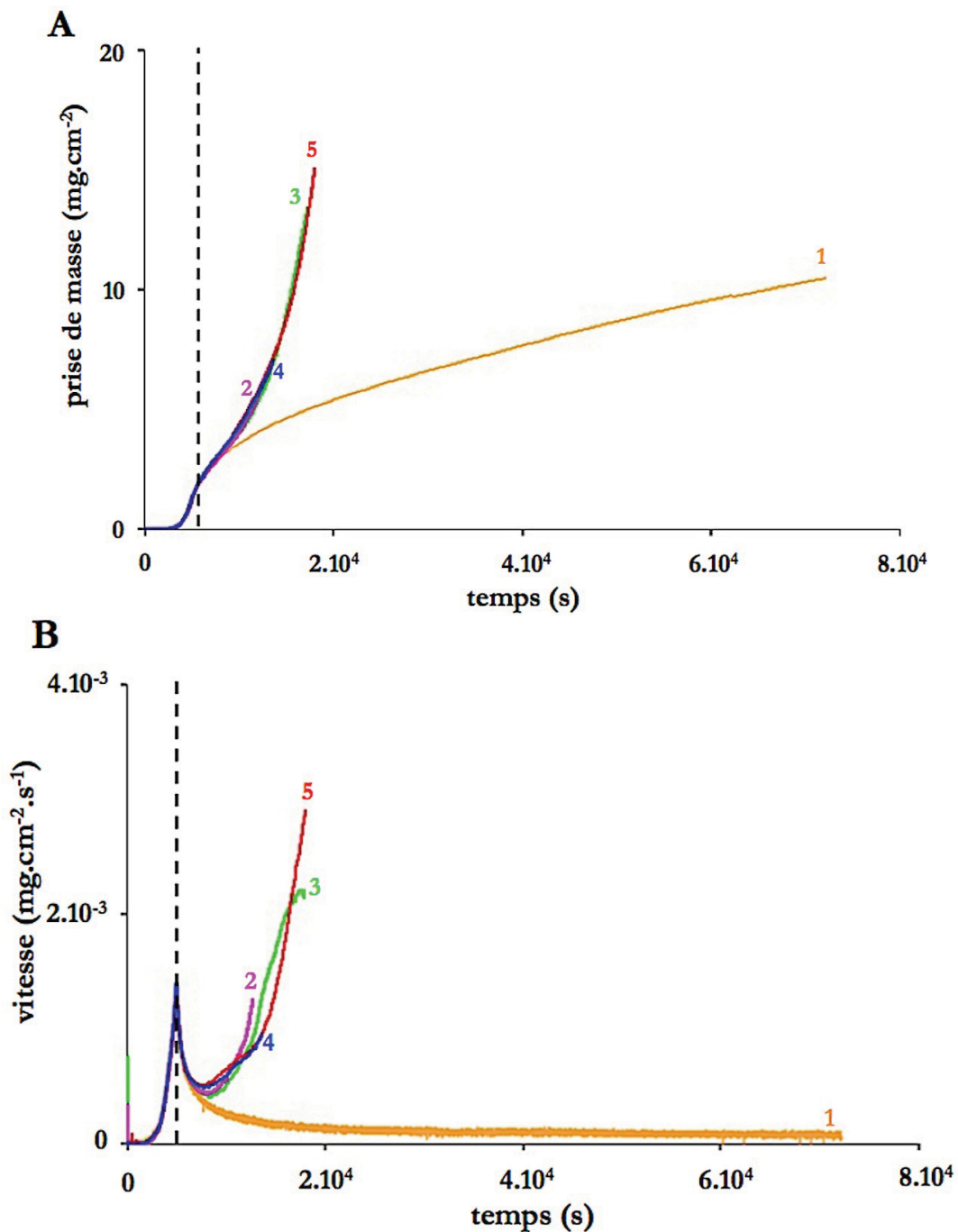


Figure 55 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous 20% O<sub>2</sub> - 80% He (n°1) ; sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He (n°2 et n°3) et ; sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> (n°4 et n°5).

Ces échantillons ont été choisis pour les raisons suivantes :

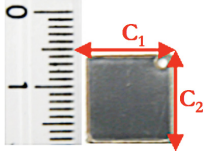
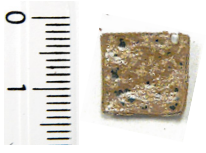


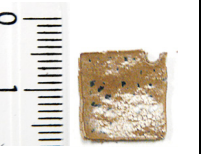
- **échantillon n°1** : cet échantillon est oxydé sous un mélange oxygène - hélium, il ne contient pas d'azote. Il a été choisi comme « référence », dans le but de le comparer avec les échantillons corrodés sous mélange oxygène - azote ;
- **échantillons n°2 et n°3** : ces échantillons sont corrodés dans les mêmes conditions de faibles pressions partielles de gaz, sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He, et il leur correspond un rapport P(N<sub>2</sub>)/P(O<sub>2</sub>) de 1. L'échantillon n°2 a été analysé au moment où la vitesse augmente, et

l'échantillon n°3 au moment où la vitesse est constante. Ces échantillons ont été choisis car les courbes de vitesses sous ce mélange oxygène - azote présentent un comportement très différent des essais dont le rapport  $P(N_2)/P(O_2)$  est supérieur (cf. Figure 54 paragraphe II. 1. 3. 2.) ;

- **échantillons n°4 et n°5** : ces échantillons sont corrodés dans les mêmes conditions de fortes pressions partielles de gaz, sous 20%  $O_2$  - 80%  $N_2$ , et ils possèdent un rapport  $P(N_2)/P(O_2)$  de 4. La corrosion des échantillons n°4 et n°5 a été interrompue alors que la vitesse augmentait. Ce mélange gazeux constitue le cœur de notre sujet d'étude, il est donc choisi dans le but de comparer la morphologie de la couche d'oxyde obtenue avec celle présentée dans la littérature, mais aussi avec celle des échantillons n°2 et n°3.

Le Tableau 11 présente les caractéristiques des cinq échantillons corrodés à 850 °C sous différentes atmosphères et pour des temps de corrosion différents (Figure 55).

**Tableau 11 - Caractéristiques d'échantillons corrodés à 850 °C sous différentes atmosphères.**

Echantillon	1	2	3	4	5
Atmosphère	20% $O_2$ - 80% He	5% $O_2$ - 5% $N_2$ - 90% He	5% $O_2$ - 5% $N_2$ - 90% He	20% $O_2$ - 80% $N_2$	20% $O_2$ - 80% $N_2$
Temps de corrosion (h)	20 h	3 h 24	4 h 40	3 h 20	4 h 45
Vitesse en fin d'essai	constante	augmente	constante	augmente	augmente
Prise de masse (mg.cm <sup>-2</sup> )	10,5	6	13,5	7	15
Photo					
Expansion géométrique $\alpha$ $c_1$ et $c_2$ : côtés $e$ : épaisseur	$c_1$ : 3% $c_2$ : 6% $e$ : 28%	$c_1$ : 3,3 % $c_2$ : 5,3 % $e$ : 13,9%	$c_1$ : 12,9 % $c_2$ : 12,1 % $e$ : 61 %	$c_1$ : 4,9 % $c_2$ : 5,6 % $e$ : 28%	$c_1$ : 16,3 % $c_2$ : 13,3 % $e$ : 68 %
Aspect	noir, marron sur les bords	marron et quelques zones noires	marron	noir et quelques zones marron	marron et quelques zones noires
Figures	56	60	61 ; 62	57 ; 65	58 ; 59 ; 64



Deux couleurs sont observées sur la plupart des échantillons : marron et noire. La couche de zircone noire est dense et adhérente au métal, elle correspond à la couche d'oxyde du domaine pré-transitoire ; et la couche de zircone marron est fissurée, elle correspond à la couche d'oxyde du domaine post-transitoire. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, à cette température, la couleur noire correspondrait à de la zircone monoclinique sous-stœchiométrique et la couleur marron à de la zircone monoclinique stœchiométrique (cf. paragraphe I. 3. 4. 1.). La présence simultanée de ces deux couleurs montre que la transition cinétique n'est pas uniforme, elle n'a pas lieu partout au même instant à la surface de l'échantillon.

Ces deux couleurs sont en fait présentes en quantité plus ou moins importante (Tableau 11) :

- sur l'échantillon n°1 corrodé sous 20% O<sub>2</sub> - 80% He (couleur marron principalement sur les bords) ;
- sur l'échantillon n°2 corrodé sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He (avant que le régime cinétique linéaire ne soit atteint) ;
- sur les échantillons n°4 et n°5 corrodés sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.

Pour une prise de masse et un temps de corrosion proches, correspondant au régime où la vitesse augmente au cours du temps, l'échantillon n°2 présente une quantité beaucoup plus importante de zones dans le domaine post-transitoire que l'échantillon n°4 (Tableau 11). Ceci est en accord avec les courbes de vitesse présentées à la Figure 55B où, avant d'atteindre un régime cinétique linéaire, la vitesse de corrosion sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He (échantillon n°2) est plus importante que sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> (échantillon n°4).

L'échantillon n°3, prélevé durant le régime où la vitesse est constante au cours du temps (Figure 55B), est entièrement de couleur marron (Tableau 11). Ceci signifie que toutes les zones de l'échantillon ont passé la transition cinétique. Par comparaison, pour un avancement et un temps de corrosion proches, l'échantillon n°5 présente encore des zones dans le domaine pré-transitoire (Tableau 11). Ces zones étant encore disponibles pour l'apparition de nouvelles fissures, la vitesse de corrosion continue d'augmenter au cours du temps. Ainsi, le régime cinétique linéaire est observé lorsque la totalité de la surface de l'échantillon est dans le régime post-transitoire. Lorsqu'il reste des zones en régime pré-transitoire, la vitesse croît au cours du temps.

Sur l'échantillon n°1, nous pouvons voir que les zones qui passent la transition cinétique sont localisées sur les bords (Tableau 11). La proportion de la surface de l'échantillon qui a passé la transition cinétique est suffisamment faible pour que celle-ci ne s'observe pas sur la courbe de prise de masse représentée à la Figure 55A. Il semble que la transition cinétique ne s'initie que localement (ici sur les bords) et ne se propage pas (ou très lentement) au reste de l'échantillon.

Globalement, les dimensions de l'échantillon au cours du processus de corrosion varient peu (les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pied à coulisse avant et après essai). L'allongement relatif est similaire pour chacun des côtés  $c_1$  et  $c_2$  et quel que soit le mélange gazeux. L'épaisseur de l'échantillon augmente quant à elle de manière significative au cours du temps et son évolution à un avancement donné est similaire quel que soit le mélange gazeux. Nous n'avons pas observé de variations des dimensions de l'échantillon aussi importantes que celles décrites dans la littérature (cf. paragraphe I. 3. 2. 4.). La température d'étude est suffisamment faible pour que le fluage du zircaloy-4 ne joue pas de façon significative. Dans notre cas, l'augmentation de la surface ne peut pas expliquer l'augmentation de la vitesse au cours du régime post-transitoire. Les courbes de prise de masse et de vitesse pourront être exploitées en supposant que la surface de l'échantillon ne varie pas au cours du temps.

## II. 2. 2. Microscopie optique

Les échantillons présentés dans le Tableau 11 ont été observés en microscopie optique.

La microstructure de l'échantillon n°1 oxydé sous oxygène pur est présentée à la Figure 56. Une couche de zircone dense et adhérente au métal est observée sur les faces planes de la plaquette (Figure 56B). Au niveau des bords, l'oxyde est beaucoup plus épais, poreux et fissuré (Figure 56A et Figure 56C). Comme nous l'avons observé au paragraphe II. 2. 1., la transition cinétique commence au niveau des bords de l'échantillon.

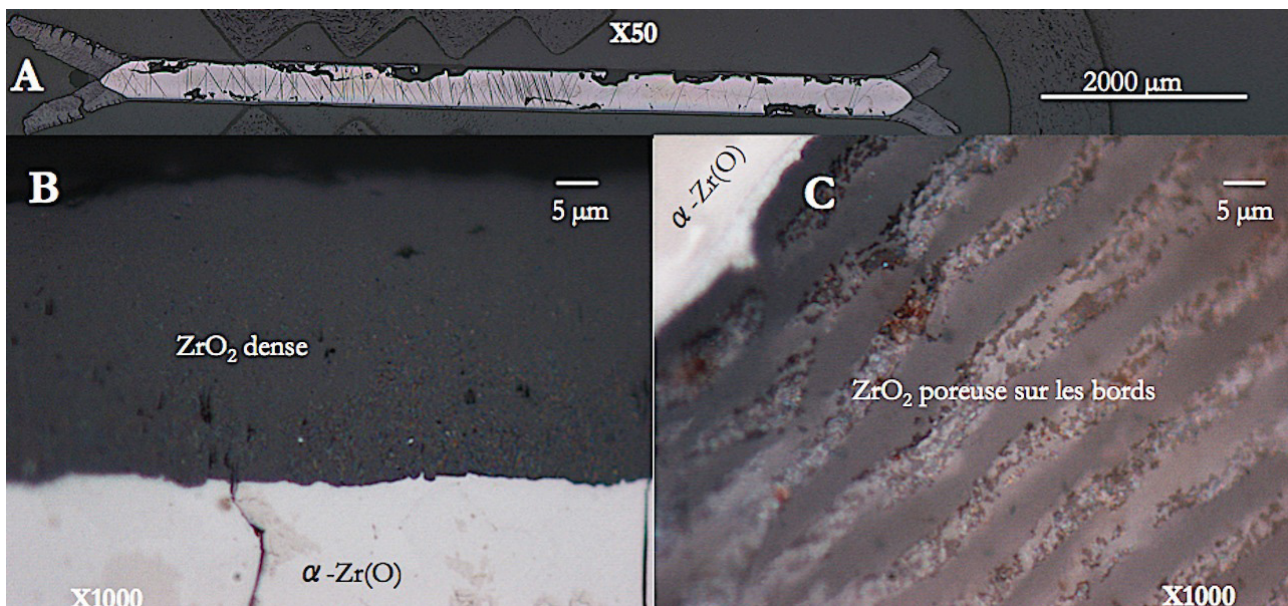


Figure 56 - Echantillon n°1, (A) vue globale par alignement d'images multiples, (B) et (C) zoom en microscopie optique.

Les microstructures des échantillons n°4 (Figure 57) et n°5 (Figure 58), corrodés dans des conditions de fortes pressions partielles d'oxygène et d'azote et retirés au cours du domaine post-transitoire à des

prises de masse différentes (Tableau 11), montrent que le processus de transition cinétique n'est pas uniforme à la surface de ces échantillons : certaines zones sont déjà dans le domaine post-transitoire alors que d'autres sont toujours dans le domaine pré-transitoire (Figure 57A et Figure 58A). Les zones corrodées dans le domaine pré-transitoire sont constituées de zircone dense et adhérente au métal (Figure 57B) ; en dessous se trouve une couche de solution solide d'insertion  $\alpha$ -Zr(O) (représentée par une couleur au contraste clair). Les zones dans le domaine post-transitoire sont caractérisées par de larges fissures au niveau de la couche de zircone dense, perpendiculaires à l'interface métal - oxyde (Figure 57B et Figure 58B). Juste en dessous, l'oxyde présente des fissures parallèles à l'interface métal - oxyde, qui lui confèrent un caractère poreux. A l'aplomb de la zircone « poreuse », un mélange de précipités de couleur or et de zircone dense est visible au niveau de l'interface métal - oxyde (Figure 57C et Figure 58C). La couleur or est caractéristique des précipités de nitrure de zirconium (cf. I. 2. 2. 3.). Au-dessous du mélange  $ZrO_2$  dense -  $ZrN$ , une couche de solution solide  $\alpha$ -Zr(O) est présente, en continuité de celle se situant sous la zircone dense. La Figure 57B montre que l'épaisseur de la couche  $\alpha$ -Zr(O) est plus importante dans le domaine pré-transitoire que dans le domaine post-transitoire. Cette observation a été faite dans la littérature (cf. I. 3. 4. 2.).

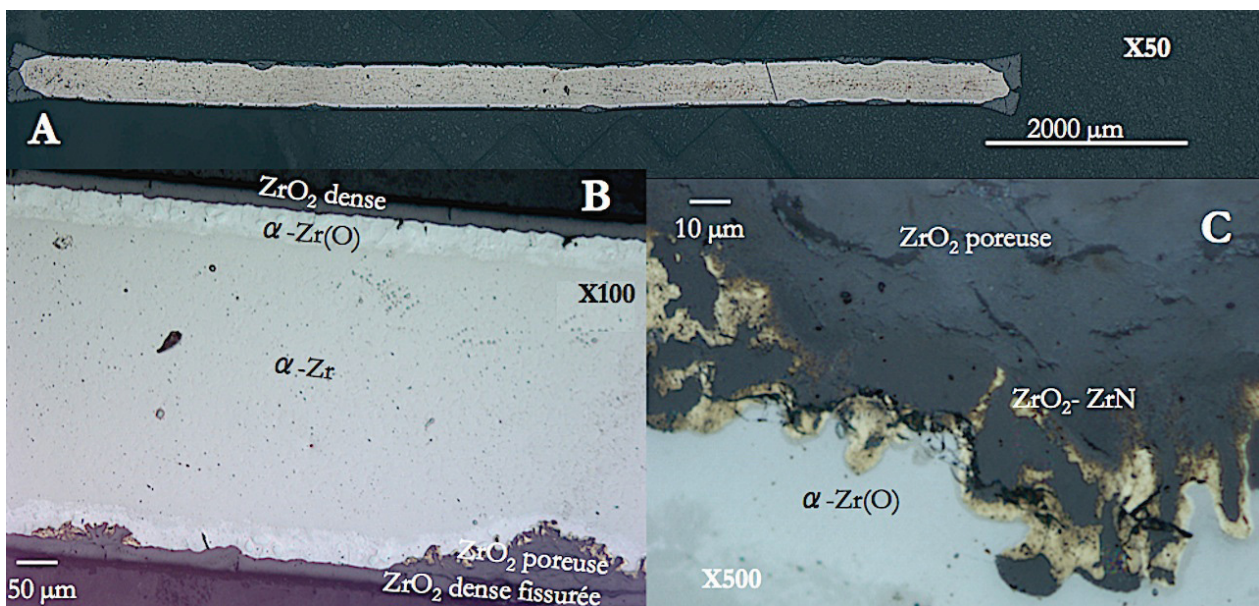


Figure 57 - Echantillon n°4, (A) vue globale par alignement d'images multiples, (B) et (C) zoom en microscopie optique.



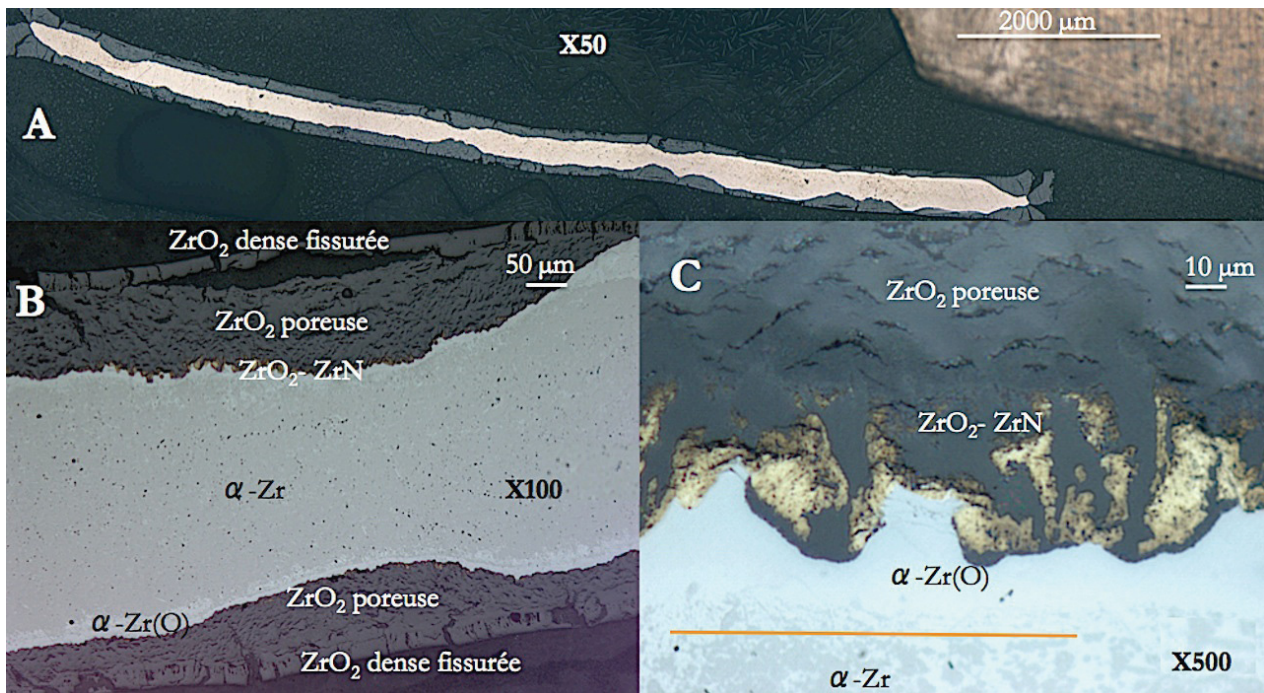


Figure 58 - Echantillon n°5, (A) vue globale par alignement d'images multiples, (B) et (C) zoom en microscopie optique.

Dans le domaine pré-transitoire, la croissance interne de la couche d'oxyde est anisotrope, l'épaisseur de la couche croît parallèlement à la surface initiale (Figure 57B). Par contre, les zones corrodées dans le domaine post-transitoire ont la forme d'une demi-ellipse que nous appellerons dans la suite « nodule ». Leur croissance se produit simultanément dans les trois directions de l'espace et elle peut être qualifiée de « quasi-isotrope ». La taille et le nombre de nodules augmentent au cours du temps.

Une image métallographique en champ sombre (Figure 59) a été effectuée au niveau d'un nodule de l'échantillon n°5.

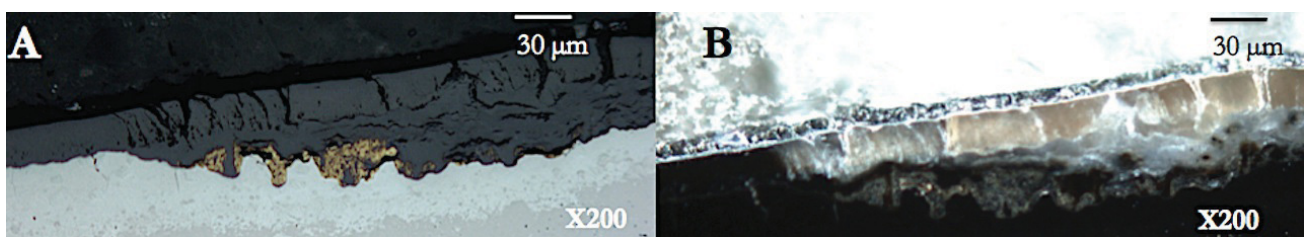


Figure 59 - Echantillon n°5 ; microscopie optique (A) en champ clair et (B) en champ sombre.

L'image en champ sombre permet de distinguer la zircone dense fissurée de couleur claire (qui a passé la transition cinétique) et la couche de zircone dense non fissurée de couleur sombre (encore dans le domaine pré-transitoire). Au niveau de l'interface métal - oxyde, le mélange de zircone dense et de précipités de ZrN est de couleur sombre. Entre cette zone et la couche de zircone dense fissurée, la zircone présente de nombreuses microfissures, elle est très contrastée en champ sombre, c'est une zone que nous qualifions de zircone « poreuse ».

Les microstructures des échantillons n°2 (Figure 60) et n°3 (Figure 61) corrodés dans des conditions de faibles pressions partielles d'oxygène et d'azote et retirés au cours du domaine post-transitoire à des prises de masse différentes (Tableau 11) montrent que les phases observées pour ces deux échantillons sont les mêmes que celles décrites pour les échantillons n°4 et n°5.

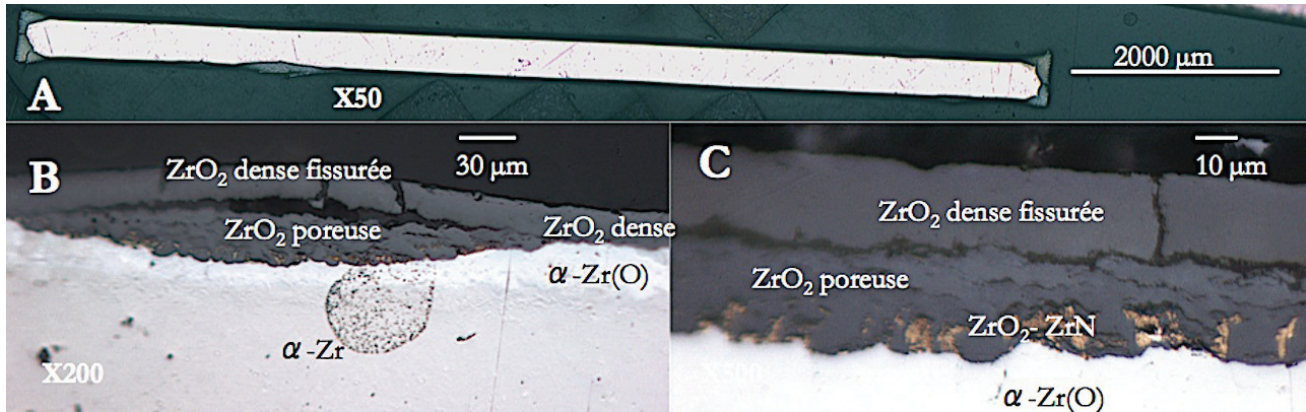


Figure 60 - Echantillon n°2, (A) vue globale par alignement d'images multiples, (B) et (C) zoom en microscopie optique.

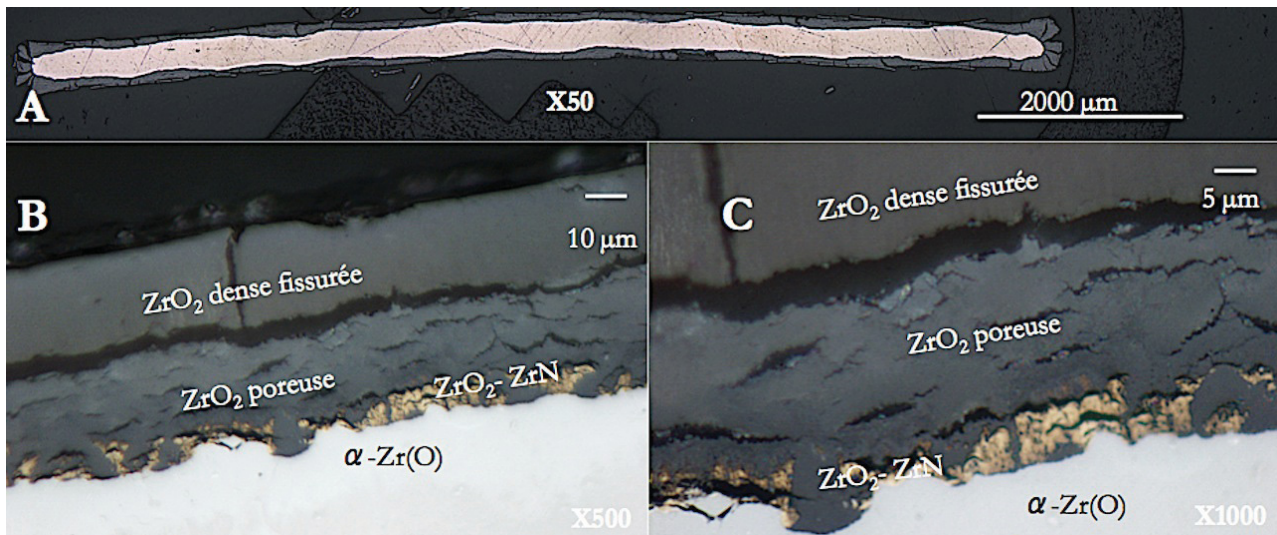


Figure 61 - Echantillon n°3, (A) vue globale par alignement d'images multiples, (B) et (C) zoom en microscopie optique.

Les zones toujours dans le domaine pré-transitoire (Figure 60B) sont constituées d'une couche de zircone dense adhérente au métal et juste en dessous d'une couche de  $\alpha$ -Zr(O). Les zones attaquées sont constituées de zircone dense fissurée en surface puis, juste en dessous, de zircone « poreuse » ; au niveau de l'interface métal - oxyde se trouve un mélange de zircone dense et de précipités de ZrN. Enfin, il y a la couche  $\alpha$ -Zr(O) dont l'épaisseur est inférieure à celle formée dans le domaine pré-transitoire. Les nodules n'apparaissent pas de manière uniforme à la surface de l'échantillon (Figure 60A). Les zones non attaquées (c'est-à-dire toujours dans domaine pré-transitoire) constituent une surface disponible pour l'apparition de nouvelles fissures, ce qui explique que la vitesse augmente au



cours du temps. Puis, lorsque toute la surface de l'échantillon est recouverte de nodules, la progression du front de corrosion se fait parallèlement à la surface (Figure 61A), tous les nodules se rejoignent et la vitesse devient constante.

Une image métallographique en champ sombre (Figure 62) a été effectuée au niveau d'une région attaquée pour l'échantillon n°3.

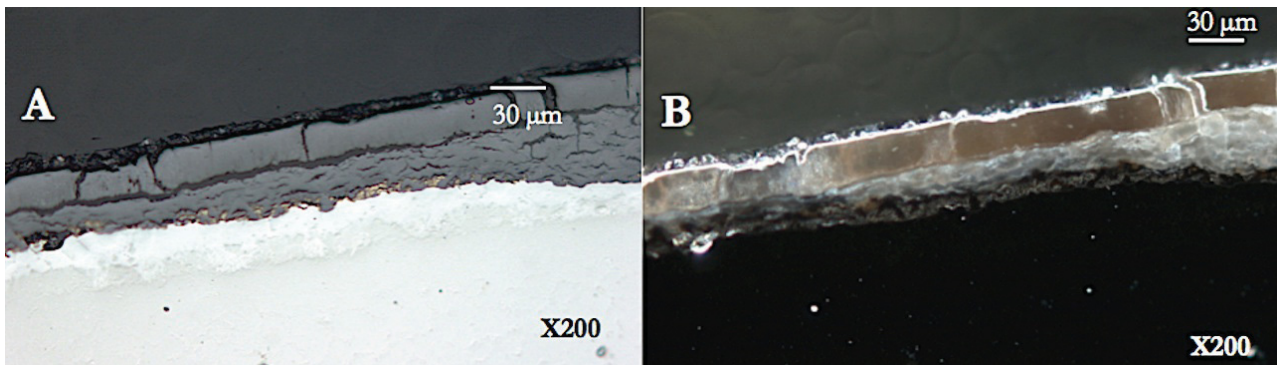


Figure 62 - Echantillon n°3 ; microscopie optique (A) en champ clair et (B) en champ sombre.

L'image en champ sombre permet de confirmer que la couche d'oxyde formée a des propriétés similaires à celle de l'échantillon n°5. Quelles que soient les pressions partielles d'oxygène et d'azote, les mêmes réactions ont lieu au cours de la transformation. Par contre, la répartition des précipités de ZrN au niveau de l'interface métal - oxyde est très différente. Dans le cas des faibles pressions partielles d'oxygène et d'azote, les précipités de ZrN sont de petite taille et répartis de manière uniforme au niveau de l'interface métal - oxyde alors que dans des conditions de fortes pressions partielles de gaz, les précipités de ZrN ont une taille plus importante et sont localisés dans certaines régions de l'interface métal - oxyde (cf. Figure 57 et Figure 60 par exemple).

Ainsi, les pressions partielles d'oxygène et d'azote ont un effet non négligeable sur l'importance relative des différentes zones réactionnelles :

- le nombre de nodules est plus important sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He que sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> ;
- le nombre de précipités de nitrure de zirconium ZrN est plus important sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He que sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>, et leur taille est plus petite ;
- le régime linéaire observé sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He est atteint lorsque le nombre de nodules et leur croissance sont tels qu'il ne reste plus de zones non attaquées sur la surface de l'échantillon. Cette situation n'est jamais observée sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.

### II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage

Dans le but d'observer avec un plus fort grossissement les phases présentes au niveau de l'interface métal - oxyde et de déterminer précisément leurs caractéristiques, la technique de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés a été utilisée et a permis de mieux observer les précipités de ZrN présents à l'interface métal - oxyde.

La Figure 63 montre une région du domaine pré-transitoire ( $\Delta m/S = 1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$  soit 5,6% de la prise de masse atteinte au bout de 5 h 30) contenant des précipités de ZrN sur un échantillon corrodé sous un mélange 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.

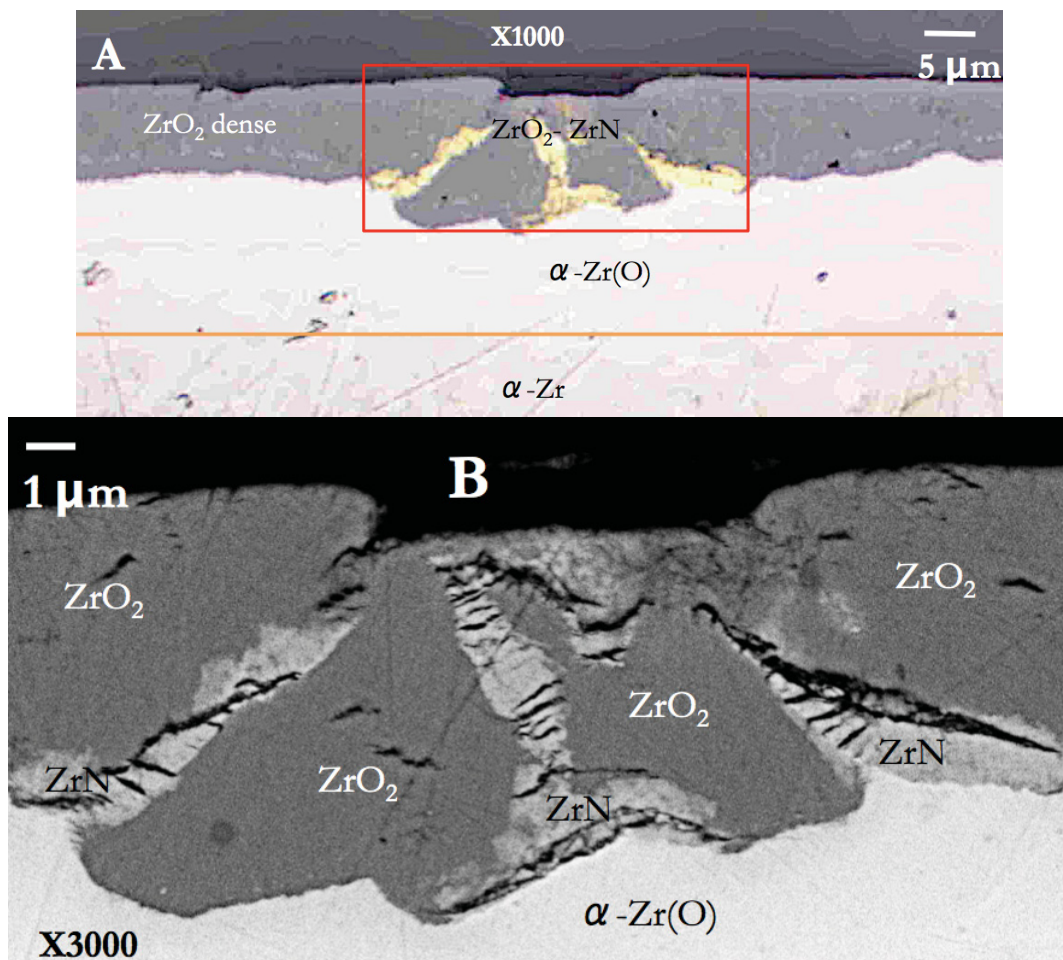


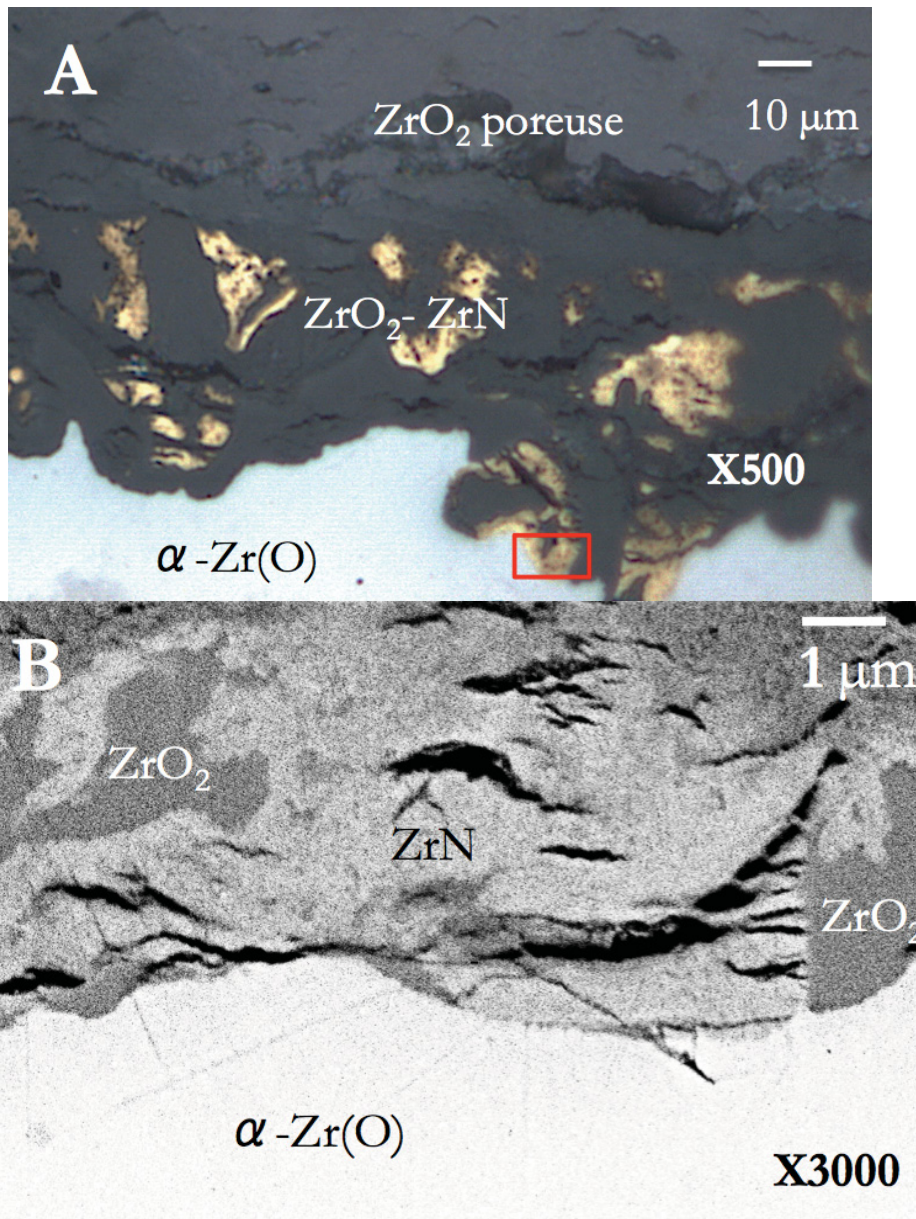
Figure 63 - Zone pré-transitoire sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> ( $\Delta m/S = 1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) ; (A) microscopie optique et (B) cliché MEB de la région délimitée en rouge.

Des précipités de ZrN ont été localisés dans la couche d'oxyde dense dès le domaine pré-transitoire et le cliché MEB montre qu'ils présentent de nombreuses fissures parallèles à l'interface.

La Figure 64 montre une zone de la couche corrodée proche de l'interface métal - oxyde dans le domaine post-transitoire pour l'échantillon n°5. Un mélange de précipités de ZrN et de ZrO<sub>2</sub> est



présent à l'interface métal - oxyde. Dans cette zone, les précipités de ZrN présentent de larges fissures parallèles à l'interface et la zircone adjacente à ces précipités est dense (absence de fissures).



**Figure 64 - Echantillon n°5 ; (A) microscopie optique et (B) cliché MEB de la région délimitée en rouge.**

En supposant que les phases ZrN et ZrO<sub>2</sub> se forment par des réactions avec le métal, la formation de ZrN ne s'accompagne pas d'un changement de volume molaire ( $PBR_{ZrN/Zr} = 1,03$ ) alors que la formation de zircone s'accompagne d'un accroissement volumique ( $PBR_{ZrO_2/Zr} = 1,56$ ). Les précipités de ZrN seraient alors soumis à des contraintes de traction alors que la zircone autour serait en compression, ce qui expliquerait la fissuration de ZrN parallèlement à l'interface. L'apparition de pores et de microfissures dans la zircone est schématisée au paragraphe II. 3.

## II. 2. 4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode permettant d'extraire plusieurs informations concernant l'échantillon analysé telles que les structures cristallines présentes, la concentration des phases cristallines, leurs propriétés optiques, la taille et l'orientation des grains, la cristallinité ou encore les défauts présents. Cette méthode peut également renseigner sur l'état de contraintes d'un échantillon. La précision avec laquelle la spectrométrie Raman permet d'extraire une fréquence de raie est de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  environ (résolution spectrale) ; la résolution axiale (composante de la résolution spatiale) est donnée par la profondeur de pénétration du laser dans l'échantillon, elle est de l'ordre de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  et la résolution latérale (autre composante de la résolution spatiale) est donnée par la taille du spot lumineux sur l'échantillon, elle est de l'ordre de  $1 \text{ }\mu\text{m}^2$ .

Idarraga [93] a utilisé plusieurs méthodes d'analyses pour traiter les différents spectres Raman obtenus sur une zone choisie de la couche d'oxyde. Un profil, constitué de différents spectres enregistrés par déplacement de l'échantillon sur la zone choisie, est tout d'abord enregistré. Les spectres représentatifs de l'ensemble des acquisitions Raman sur cette zone sont dans un premier temps observés et les phases identifiées avant tout traitement. Les méthodes de reconstruction des images Raman ont ensuite pour but d'évaluer la présence d'une phase ainsi que son intensité sur l'ensemble de la matrice des spectres. Ces méthodes font intervenir l'intensité intégrée des signaux, l'extraction des hauteurs, des fréquences et des largeurs de raies par ajustement, et la reconstruction à partir de spectres modèles.

Dans notre cas, l'ajustement de chaque spectre expérimental par la combinaison linéaire de spectres modèles (utilisation de spectres m-ZrO<sub>2</sub>, c-ZrO<sub>2</sub>, q-ZrO<sub>2</sub> et ZrN de référence) a été utilisée. Cette méthode donne une image Raman de la fraction du spectre modèle présent dans l'ensemble de la matrice. L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être utilisée pour les composés multiphasiques et elle est très utile lors de l'analyse de spectres avec des espèces chimiques inconnues. Comme nous l'avons vu au paragraphe I. 3. 4. 2., cette méthode a été utilisée pour mettre en évidence une phase d'oxynitride de zirconium ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Les auteurs se sont appuyés sur un spectre d'oxynitride de zirconium à forte teneur en azote.

L'analyse par spectroscopie Raman est réalisée sur l'échantillon n°4 à l'aide du spectromètre Renishaw RM1000 (une source laser Ar<sup>+</sup> avec une raie excitatrice dans le visible a été utilisée). Cet échantillon a été retiré de la thermobalance durant le domaine post-transitoire. La région analysée comprend un nodule ainsi qu'une zone non attaquée (Figure 65A).

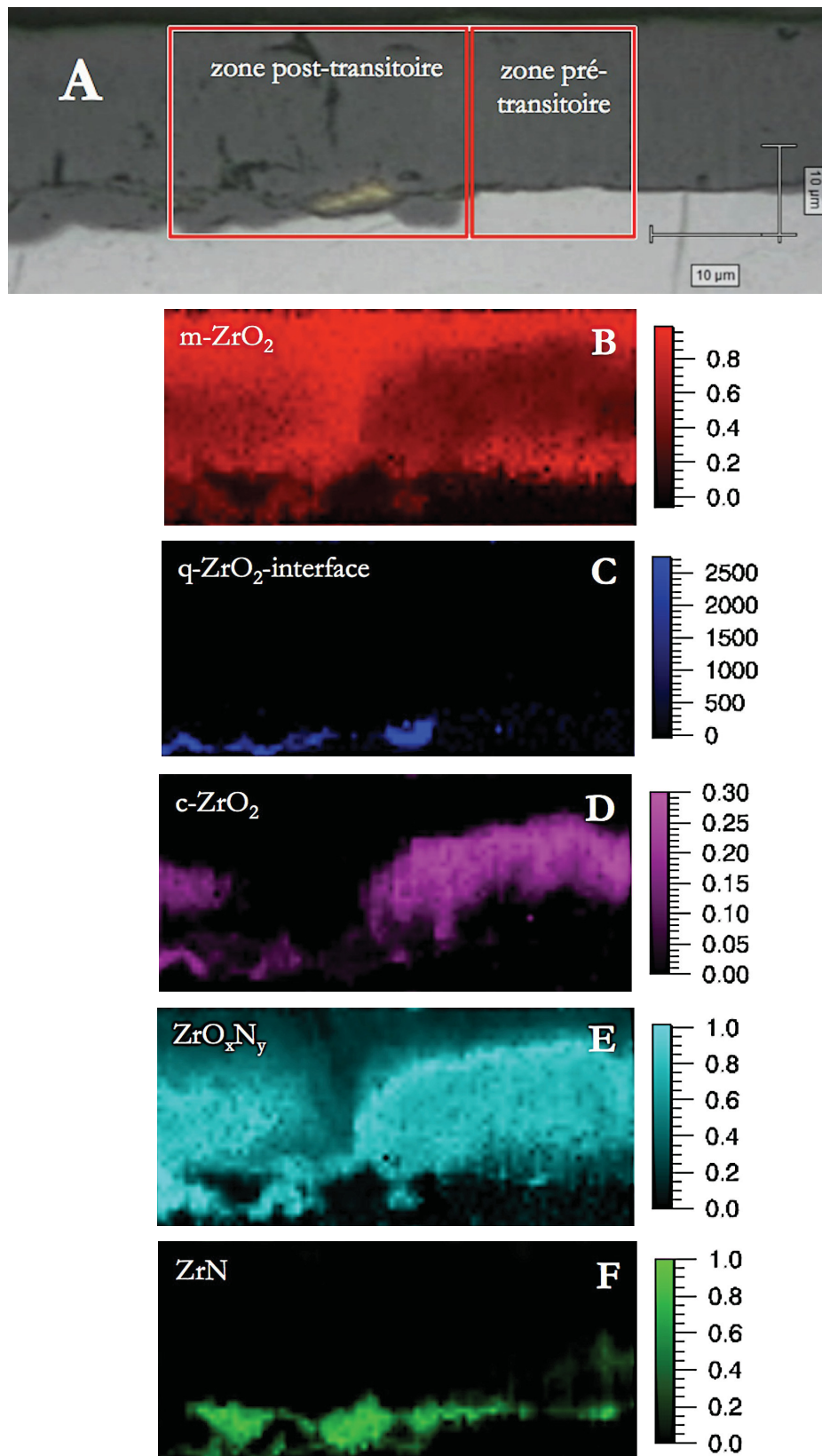


Figure 65 - Spectroscopie Raman de l'échantillon n°4 ; (A) microscopie optique de la zone analysée (rectangles rouges) ; (B), (C), (D), (E) et (F) compositions respectives de m-ZrO<sub>2</sub>, q-ZrO<sub>2</sub> (intensité de pic 280 cm<sup>-1</sup>), c-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, et ZrN dans la zone d'analyse.

La caractérisation Raman des phases présentes dans la couche d'oxyde pré-transitoire (zone encadrée à la Figure 65A) montre que différentes phases ont été mises en évidence (Figure 65B, C, D, E et F). Il s'agit des phases observées précédemment par Idarraga et al. [93-95]. Au niveau de l'interface métal - oxyde, un mélange de précipités de nitrure de zirconium  $ZrN$ , de zircone monoclinique  $m-ZrO_2$  et de  $ZrO_xN_y$  (phase plus riche en azote qu'en oxygène) est détecté. La phase  $ZrN$  est détectée dans la couche pré-transitoire alors qu'aucune particule de couleur or de nitrure de zirconium  $ZrN$  n'est visible. Au-dessus du mélange  $ZrN$ ,  $m-ZrO_2$  et  $ZrO_xN_y$ , un mélange de phases  $m-ZrO_2$  et  $ZrO_xN_y$  est détecté. Puis, juste au-dessus, un mélange de  $m-ZrO_2$ ,  $ZrO_xN_y$  et de zircone cubique  $c-ZrO_2$  est observé. La présence de  $ZrO_2$  cubique pourrait être liée à l'azote dissous dans l'oxyde augmentant la concentration lacunes anioniques susceptible de stabiliser la zircone cubique. Proche de la surface, seule la zircone monoclinique  $m-ZrO_2$  est identifiée. Nous pouvons supposer qu'au cours du régime pré-transitoire, des précipités de  $ZrN$  se sont formés au sein de la zircone proche de l'interface métal - oxyde et que ces précipités ont été peu à peu oxydés créant un oxynitrure riche en azote  $ZrO_xN_y$  (ou un nitrure de zirconium  $Zr_3N_4$  pauvre en oxygène) ; puis une zircone cubique stabilisée par la présence d'azote dans son sous-réseau anionique et enfin une zircone monoclinique très pauvre en azote.

Ces phases sont également présentes dans la couche post-transitoire avec la même distribution. La présence d'une fissure perpendiculaire à la couche de zircone est observée (Figure 65A). Proche de l'interface métal - oxyde, un mélange de précipités de  $ZrN$  (présents en quantité importante) accolé à une zircone quadratique stabilisée par les contraintes de compression est détecté. Aux alentours de la fissure perpendiculaire à la couche d'oxyde, le mélange  $m-ZrO_2$  et  $ZrO_xN_y$  est détecté mais l'intensité de  $ZrO_2$  monoclinique est plus importante. Nous pouvons faire l'hypothèse qu'une grande quantité d'oxygène s'insère dans le sous-réseau anionique de la zircone *via* ces fissures. A l'aplomb de cette fissure, les précipités de nitrure de zirconium sont cependant présents et nous pouvons supposer qu'ils s'oxydent peu à peu suite à l'insertion de l'oxygène en fond de fissure.

Concernant la couche de zircone pré-transitoire, nous avons vu que des précipités de  $ZrN$  se sont formés au sein de la zircone dense proche de l'interface métal - oxyde et qu'il est possible que ces précipités s'oxydent au cours de la croissance de la couche d'oxyde pré-transitoire. Dans ce cas, l'oxydation des précipités de  $ZrN$  provoquerait un gonflement et la formation de fissures dans la couche de zircone dense initiant une zone du domaine post-transitoire.

La comparaison des observations de la couche post-transitoire par spectroscopie Raman et microscopie optique montre que la zircone dense proche de l'interface métal - oxyde au contact des précipités de  $ZrN$  est un mélange complexe de  $q-ZrO_2$ ,  $ZrO_xN_y$ ,  $c-ZrO_2$  et  $m-ZrO_2$ . La zircone semble présenter un caractère poreux seulement après l'oxydation des précipités de  $ZrN$ . Au préalable ces précipités de  $ZrN$  présentent des fissures parallèles au plan (cf. paragraphe II. 2. 3.). Ces fissures subsistent après



l'oxydation de ZrN et confèrent alors à la couche de zircône son caractère poreux. Nous étudierons plus en détail ce phénomène au paragraphe II. 3.

## II. 2. 5. Spectrométrie de masse d'ions secondaires

Cette technique consiste à « bombarder » la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions de quelques keV d'énergie : les ions primaires. Les éléments constitutifs de l'échantillon sont arrachés et expulsés sous forme d'ions secondaires (mono ou polyatomiques) caractéristiques de la composition chimique et isotopique de la surface de l'échantillon. Les ions peuvent se combiner en cluster. La fraction ionisée est analysée en rapport masse/charge à l'aide d'un spectromètre de masse. La technique nanoSIMS offre une résolution spatiale sur les images de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, une limite de détection inférieure à la ppm ainsi qu'une mesure des rapports isotopiques de très haute précision grâce à une détection parallèle des ions secondaires.

Nous avons vu dans les parties précédentes que les techniques microscopiques et la spectroscopie Raman apportent des informations sur la nature des phases et sur leur répartition spatiale, ce qui permet de mettre en évidence les interfaces réactionnelles et donc les réactions à prendre en compte pour décrire le processus de corrosion accéléré. L'utilisation de la technique nanoSIMS en mode cartographie offre la possibilité de détecter des éléments de masses différentes présents à de très faibles teneurs.

L'échantillon étudié a été mis au contact d'oxygène contenant de l'isotope  $^{18}\text{O}$  en cours d'essai dans le but de localiser les lieux de réaction dans le domaine post-transitoire. Pour cela, le protocole d'essai suivant a été choisi (essai réalisé dans la thermobalance décrite au paragraphe II. 1. 1. 2.) :

- montée en température sous 20%  $^{16}\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  à 10 L.h<sup>-1</sup> jusqu'à 850 °C ;
- palier de  $1,5 \cdot 10^4$  s sous 20%  $^{16}\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  ;
- changement de gaz : 7%  $^{18}\text{O}_2$  - 13%  $^{16}\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  ;
- fin de l'essai 1h après introduction du mélange  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ .

Les courbes de prise de masse et de vitesse obtenues sont représentées à la Figure 66. Les différents ions secondaires analysés sont  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ ,  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  et  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$ . Dans la suite de ce paragraphe nous présentons les images obtenues pour les masses  $^{18}\text{O}$  et  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$ . L'ensemble des cartographies figure en ANNEXE C.

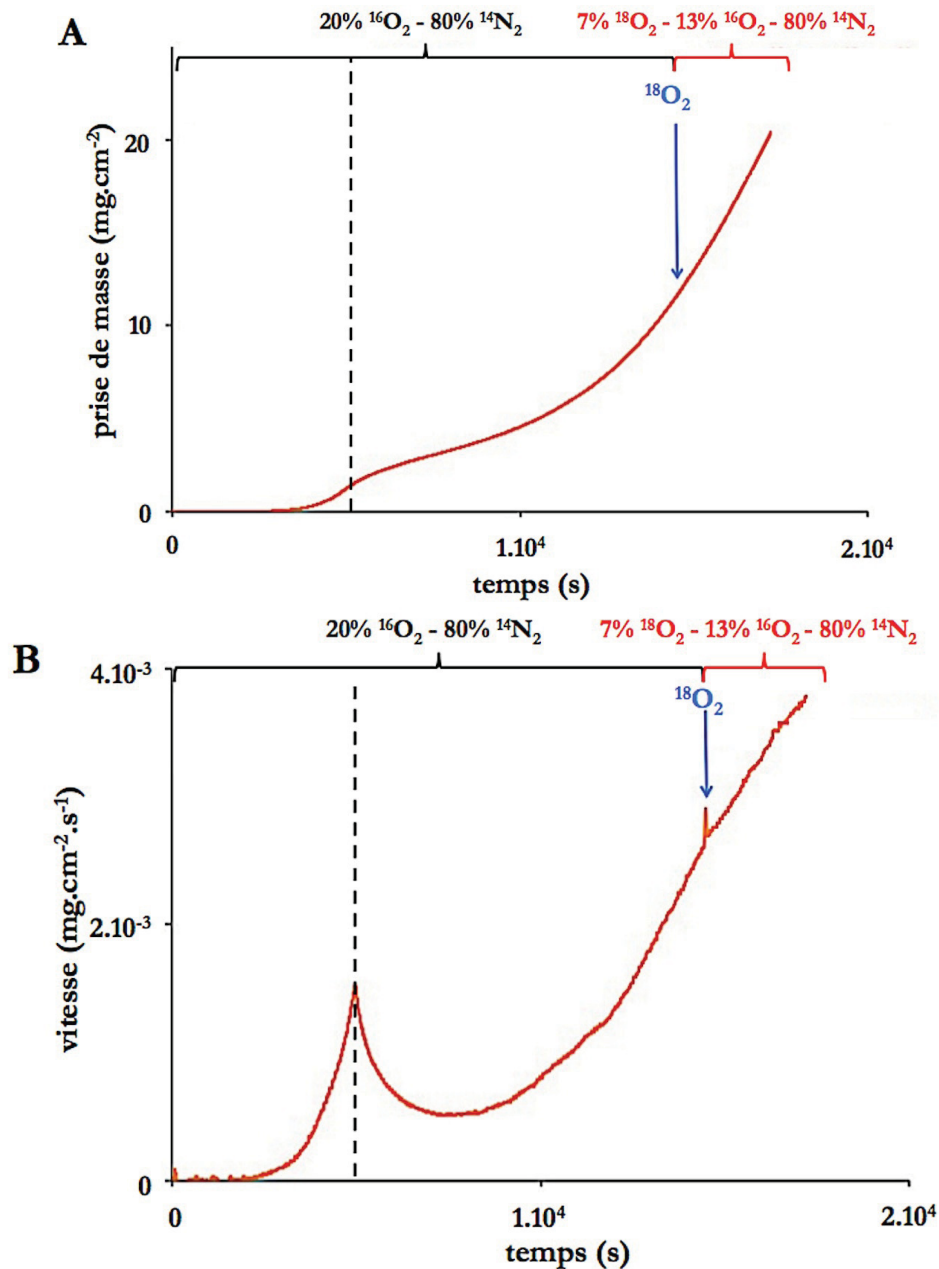


Figure 66 - Préparation de la plaquette de Zy4 pour l'analyse nanoSIMS, courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.

La zone analysée est celle délimitée par le rectangle rouge sur la Figure 67. Cette zone de  $140\ \mu\text{m}$  de longueur contient un nodule pour lequel une quantité importante de précipités de ZrN de couleur or est présente au niveau de l'interface métal - oxyde.

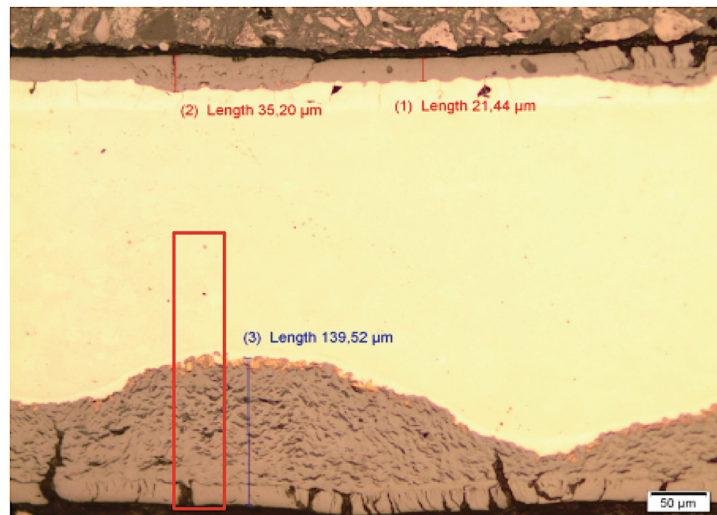


Figure 67 - Image en microscopie optique de la zone analysée (rectangle rouge).

La Figure 68 présente la cartographie de la masse  $^{18}\text{O}$  de l'interface externe vers l'interface interne (Figure 68A) et rassemble les cartographies des masses  $^{18}\text{O}$  et  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  au niveau de l'interface métal - oxyde (Figure 68B et Figure 68C).

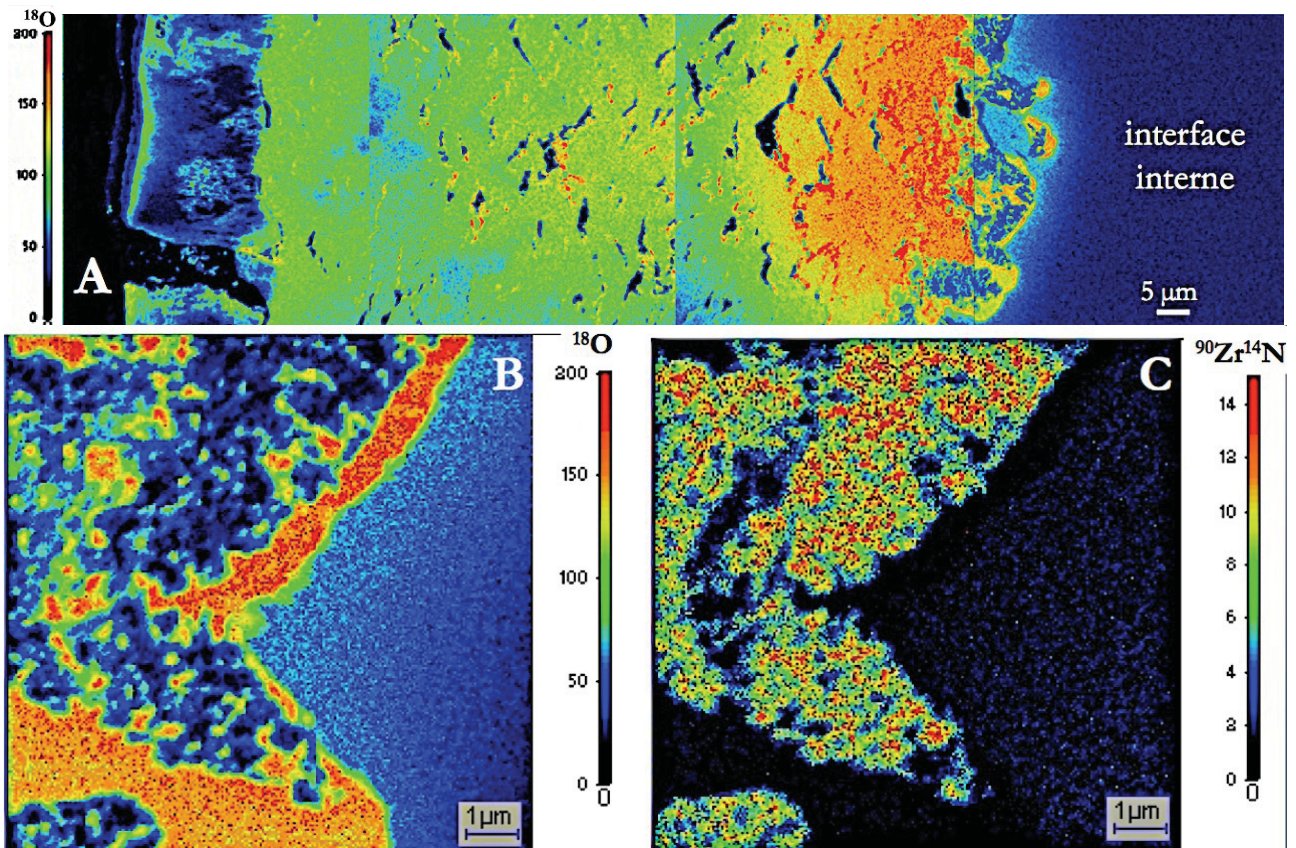


Figure 68 - Analyse nanoSIMS, échelles linéaires (A) image ionique de  $^{18}\text{O}$  : assemblage des champs de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; zoom à l'interface interne (B) image ionique de  $^{18}\text{O}$  et (C) imagerie des précipités de  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  : assemblage des champs de  $(15 \times 15) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition de 10 ms/pixel.



L'image ionique de  $^{18}\text{O}$  sur l'épaisseur du nodule en se déplaçant de l'interface interne vers l'interface externe montre que (Figure 68A) :

- au niveau du métal,  $^{18}\text{O}$  n'est pas détecté (couleur bleu foncé) ;
- au niveau de l'interface métal - oxyde, côté métal,  $^{18}\text{O}$  est détecté en faible quantité (couleur bleu clair), ce qui signifie qu'une petite quantité de  $^{18}\text{O}$  se dissout dans le métal et forme donc la solution solide  $\alpha\text{-Zr}(^{18}\text{O})$ . Nous n'avons pas pu comparer ces résultats avec l'image obtenue pour le fragment  $^{16}\text{O}$  car la surface d'analyse est saturée en  $^{16}\text{O}$  (cf. ANNEXE C) ;
- à l'interface métal - oxyde, côté oxyde, nous pouvons voir qu'au niveau de certaines zones  $^{18}\text{O}$  n'est pas détecté (bleu foncé). Sur l'image en microscopie optique (Figure 67), nous voyons que ces zones correspondent aux précipités de ZrN de couleur or adjacent à de la zircone dense. Nous remarquons qu'au niveau des zones de zircone dense une quantité importante (jaune, orange et rouge) de  $^{18}\text{O}$  est détectée ;
- au-dessus de ce mélange ZrN -  $\text{ZrO}_2$  dense, de la zircone poreuse est présente sur une centaine de micromètres environ (Figure 67). La concentration en  $^{18}\text{O}$  n'est pas uniforme dans cette zone.  $^{18}\text{O}$  est détecté en quantité importante (rouge et orange) sur une épaisseur d'une vingtaine de micromètres environ, juste au-dessus du mélange ZrN -  $\text{ZrO}_2$  dense. Sa concentration devient ensuite de plus en plus faible (vert et bleu) lorsqu'on s'éloigne de l'interface métal - oxyde ;
- au niveau de la couche de zircone externe fissurée,  $^{18}\text{O}$  n'est pas détecté (bleu foncé) ou est détecté en quantité très faible (bleu clair), ce qui signifie que le transport de l'oxygène se fait à travers les fissures ;
- un échange isotopique externe a été identifié en surface (vert).

Les cartographies des masses  $^{18}\text{O}$  et  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  au niveau de l'interface métal - oxyde (Figure 68B et Figure 68C) permettent de confirmer la présence d'une petite quantité de  $^{18}\text{O}$  dissous dans le métal (Figure 68B) ; la présence d'une zircone dense, où l'intensité du signal  $^{18}\text{O}$  est importante (Figure 68B) ; et la présence de précipité de ZrN, où l'intensité du signal  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  est également prépondérante (Figure 68B). Aucun précipité de  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  n'est présent dans les zones de zircone dense. En revanche, la zone intermédiaire entre la zircone dense et les précipités de ZrN comporte du  $^{18}\text{O}$  et du  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$ . Une phase oxynitride peut être envisagée telle que l'a observée Idarraga [93]. Cette phase reste en très petite quantité.

En supposant que la zone contenant  $^{18}\text{O}$  se situe sur une vingtaine de micromètres, près de l'interface métal - oxyde, parce que  $^{18}\text{O}$  participe à la réaction d'oxydation des précipités de nitrure de zirconium préalablement présents, les fissures observées par MEB au sein des précipités de ZrN confèreraient à la

couche d'oxyde du domaine post-transitoire un aspect poreux. L'oxydation des précipités de ZrN entraînerait dans un premier temps la formation de la phase  $ZrO_xN_y$  riche en azote puis celle de la zircon. Ainsi, au fur et à mesure de la croissance des nodules vers le cœur de l'échantillon, les gaz diffuseraient dans les pores de la zircon vers le métal riche en oxygène  $\alpha$ -Zr(O). Ceci expliquerait pourquoi la couche  $\alpha$ -Zr(O) est plus fine au niveau des nodules qu'au niveau des zones non transformées.

## II. 2. 6. Conclusion

Dans le domaine pré-transitoire, le front de corrosion est parallèle à la surface initiale. Des précipités de ZrN se forment au sein de la couche d'oxyde qui est dense et adhérente au métal. Dans le domaine post-transitoire, les zones attaquées forment des nodules semi-elliptiques, ce qui signifie qu'elles se développent dans les trois directions de l'espace (de manière quasi-isotrope). Les nodules sont caractérisés par une zircon dense fissurée en surface, une zircon « poreuse » située en dessous, et un mélange de  $ZrO_2$  dense et de précipités de ZrN au niveau de l'interface métal - oxyde.

Le processus de transition cinétique n'est pas uniforme au cours de la transformation car les nodules n'apparaissent pas en même temps sur toute la surface de l'échantillon. De plus, le nombre de nodules semble dépendre des pressions partielles de gaz et la vitesse devient constante lorsque les nodules recouvrent toute la surface. Au cours de la transformation, le gain de masse de l'échantillon est donc le résultat de deux contributions : celle due à la croissance de la couche d'oxyde dense tant qu'il existe des zones en régime pré-transitoire et celle due à l'apparition et à la croissance des nodules (zones post-transitoires).

Les différentes observations décrites dans cette partie et plus particulièrement l'analyse nanoSIMS nous ont permis de comprendre que la transformation du zircaloy-4 sous mélanges oxygène - azote est le résultat d'un ensemble de réactions complexes compte tenu des diverses interfaces mises en jeu ( $ZrO_2$  dense/ $\alpha$ -Zr(O) ; ZrN/ $\alpha$ -Zr(O) ;  $ZrO_2$  dense/ZrN ; et  $ZrO_2$  poreuse/  $ZrO_2$  dense).

## II. 3. Proposition d'un chemin réactionnel

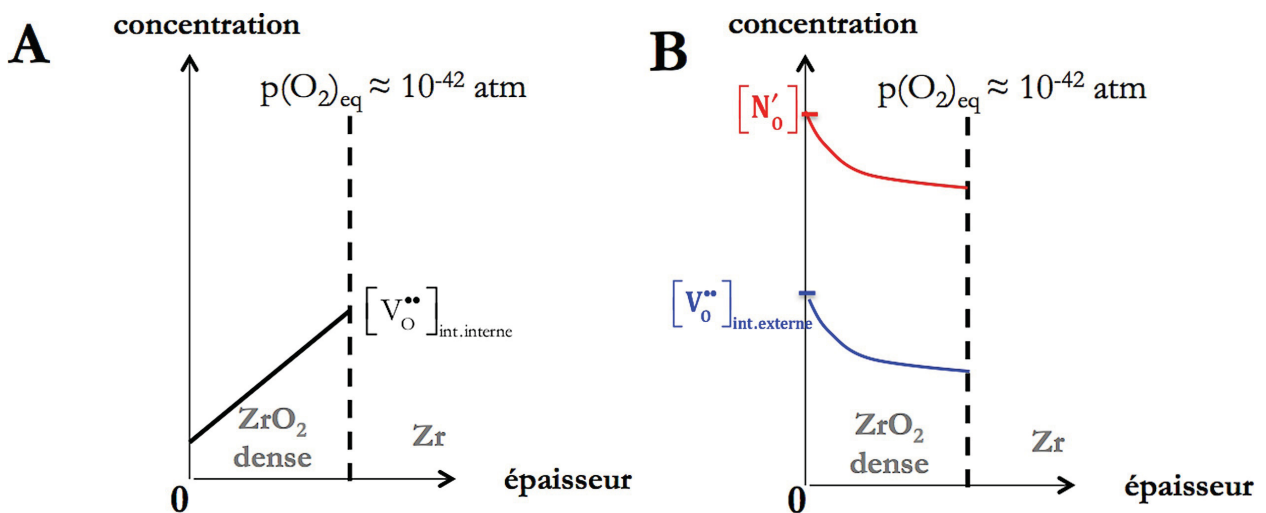
Ce paragraphe est consacré à la proposition d'un chemin réactionnel qui s'appuie sur les résultats des analyses thermogravimétriques, les observations des échantillons et les données de la littérature.

Au cours de la transformation, le gain de masse résulte à la fois de la croissance de la couche de zircon dense dans le domaine pré-transitoire et de l'apparition puis la croissance des nodules (régions attaquées dans le domaine post-transitoire) dont le nombre augmente au cours du temps, ce qui provoque la

corrosion accélérée du zircaloy-4. De ce fait, la contribution au gain de masse de la croissance de la couche de zircone dense dans le domaine pré-transitoire va devenir négligeable devant celle des nodules au fur et à mesure de leur apparition. Le minimum observé sur les courbes de vitesse de prise de masse en fonction du temps est donc la valeur minimale de la somme d'une fonction décroissante et d'une fonction croissante au cours du temps. Ce minimum observé sur les courbes de vitesse n'est donc pas nécessairement représentatif d'un phénomène particulier (apparition de la première fissure au sein de la couche d'oxyde dense). En effet, nous avons pu remarquer, grâce aux diverses caractérisations, que l'apparition des premiers nodules se produit avant le minimum de vitesse de prise de masse.

Nous avons vu dans le paragraphe I. 3. 2. 3. qu'il existe plusieurs explications possibles pour l'origine de la transition cinétique. Aucune d'entre elles cependant ne permet de répondre à la question : pourquoi la présence d'azote provoque-t-elle l'apparition de la transition cinétique beaucoup plus prématurément que sous mélange oxygène - hélium ? Nous avons noté que des précipités de ZrN se forment au cours du domaine pré-transitoire au sein de la couche de zircone dense et proche de l'interface métal - oxyde. La dissolution de l'azote dans la zircone dense à l'origine de la formation de ces précipités est la seule différence constatée en régime pré-transitoire par rapport à un mélange oxygène - hélium. Les précipités de ZrN doivent donc jouer un rôle important dans l'apparition des nodules et, de ce fait, dans l'apparition de la transition cinétique.

Au paragraphe I. 2. 3. 2. nous avons vu que l'insertion de deux anions  $N^{3-}$  en substitution de trois anions  $O^{2-}$  s'accompagne de la création d'une lacune d'oxygène. En supposant que la dissolution de  $[N'_O]$  dans la zircone dense pré-transitoire n'est pas un processus «rapide» du point de vue de la diffusion, lorsqu'un échantillon est corrodé sous un mélange oxygène - azote, des gradients de concentration en  $[N'_O]$  et  $[V_{O}^{\bullet\bullet}]_{int. externe}$  vont s'établir entre les deux interfaces comme le montre la Figure 69. Le gradient de concentration en  $[V_{O}^{\bullet\bullet}]_{int. interne}$  lorsqu'un échantillon est corrodé sous oxygène seul est également représenté (Figure 69).



**Figure 69 - Représentation des gradients de concentration (A) en  $[V_O^{..}]_{int.interne}$  sous oxygène seul et (B) en  $[N'_O]$  et  $[V_O^{..}]_{int.externe}$  sous mélange oxygène - azote au sein de la couche de zircone pré-transitoire.**

Au niveau de l'interface métal - oxyde, la pression d'oxygène en équilibre avec la zircone est de  $10^{-42}$  atm environ. La concentration en lacunes d'oxygène au niveau de l'interface est alors fixée par la constante d'équilibre  $K$  associée à la réaction d'oxydation du zirconium (en réalité de  $\alpha$ -Zr(O)). L'oxydation de la zircone s'arrête lorsque  $[V_O^{..}]_{int.interne} < [V_O^{..}]_{int.externe}$ . Les conditions thermodynamiques locales sont alors favorables à la formation de précipités de ZrN (faible pression partielle en oxygène). Ces précipités sont stables tant qu'ils sont localisés dans la zircone dense et que la pression partielle en oxygène reste faible (cf. I. 2. 3. 4.).

Nos observations confirment l'hypothèse d'Evans et al. [87] qui ont attribué l'apparition des zones attaquées à l'oxydation des précipités de ZrN formés dans la couche d'oxyde dense au cours du régime pré-transitoire.

Les nodules apparaissent de manière non uniforme à la surface de l'échantillon, révélant ainsi le caractère aléatoire de leur formation. Pour chaque nodule, quel que soit l'avancement et quelle que soit la composition du mélange gazeux, la microstructure de la zone corrodée peut être représentée par le schéma de la Figure 70. Cette zone est constituée des phases suivantes (du gaz vers le métal) :

- la zircone dense initiale «fissurée» perméable aux gaz ;
- la zircone «poreuse» (ou microfissurée), également perméable aux gaz ;
- au contact du métal  $\alpha$ -Zr(O), un mélange de précipités de ZrN (de couleur or) et de ZrO<sub>2</sub> dense.

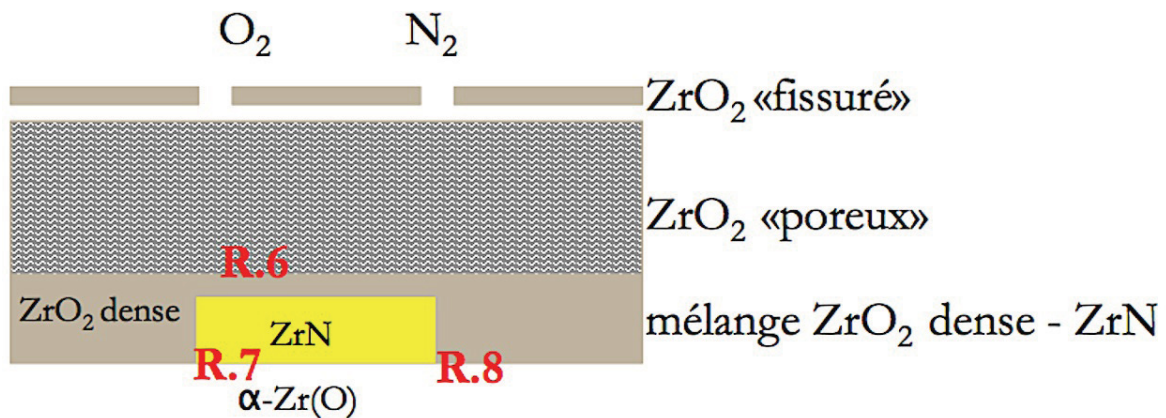


Figure 70 - Représentation schématique d'une zone dans le domaine post-transitoire.

La croissance du nodule se traduit par l'avancée du front de corrosion constitué du mélange  $ZrN - ZrO_2$  dense. L'apparition de nouveaux précipités de nitrure de zirconium  $ZrN$  dans la zircone dense peut s'expliquer (comme en pré-transition) par des conditions thermodynamiques locales puisque la cinétique d'oxydation du métal est contrôlée par la diffusion de l'oxygène *via* les lacunes anioniques. L'oxydation des précipités de  $ZrN$  est néanmoins inéluctable compte tenu de l'accessibilité de l'oxygène gazeux à travers la zircone poreuse.

Il est donc possible d'imaginer un mécanisme d'autocatalyse par  $ZrN$  puisque cette phase apparaît puis disparaît au fur et à mesure de la croissance du nodule. De nombreuses réactions peuvent être envisagées compte tenu de la complexité du système ; cependant nous ne tiendrons pas compte des oxynitrides de zirconium (révéls principalement par spectroscopie Raman) probablement présents en quantité moindre par rapport aux autres phases au sein de la zircone post-transitoire. Trois réactions seulement permettent d'expliquer la progression auto-catalysée par  $ZrN$  du front de croissance des nodules :

#### Réaction d'oxydation du nitrure de zirconium par l'oxygène gazeux :



Cette réaction libère une espèce notée  $N^*$ . La forme chimique sous laquelle l'azote est produit n'est pas réellement connue, mais nous supposons qu'il s'agit d'une espèce très réactive, du même type qu'un intermédiaire réactionnel donc peu stable. Ainsi les espèces  $N^*$  peuvent diffuser rapidement dans la phase  $ZrN$  pour réagir avec le métal (en l'occurrence la phase  $\alpha-Zr(O)$ ) à l'interface  $ZrN / ZrO_x$ .

#### Réaction de nitruration du métal (solution solide $\alpha-Zr(O)$ notée $ZrO_x$ ) :



L'azote ( $N^*$ ) libéré par la réaction d'oxydation (R.6) à proximité de l'interface métal - oxyde réagit avec la solution solide  $\alpha$ -Zr(O) pour former ZrN et libère une espèce notée  $O^*$  qui (comme  $N^*$ ) correspond à un intermédiaire réactionnel.

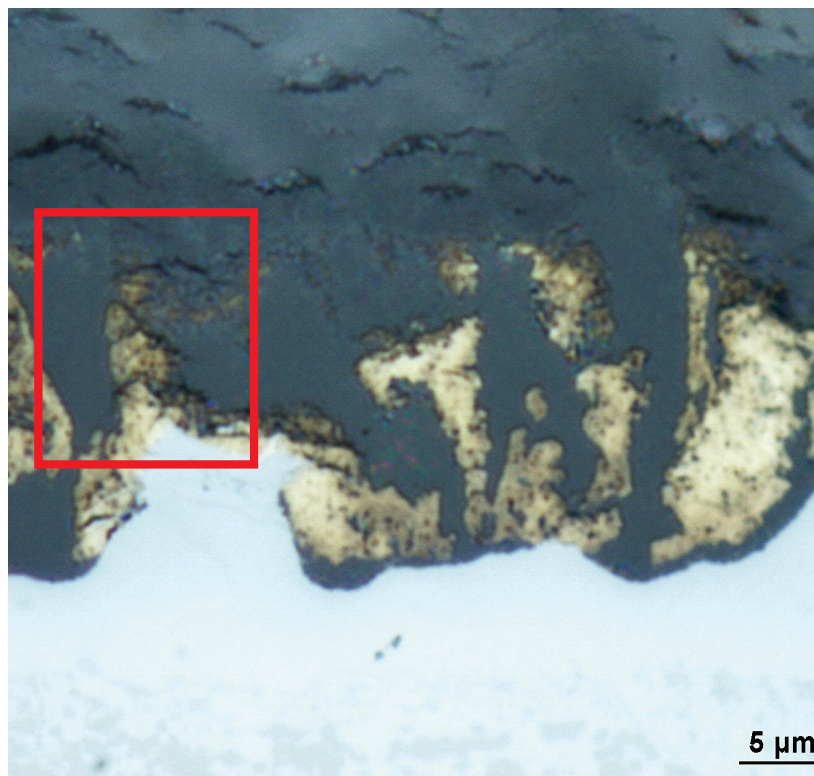
L'enchaînement des réactions (R.6) et (R.7) montre que ZrN est successivement consommé puis produit. En absence de ZrN, la vitesse de cette réaction est beaucoup plus faible, mais ZrN n'est pas un produit final de la réaction, il peut donc être considéré comme un catalyseur.

**Réaction d'oxydation du métal par  $O^*$  :**



L'oxygène ( $O^*$ ) libéré par la réaction (R.7) réagit ensuite avec le métal (c'est-à-dire avec la solution solide  $\alpha$ -Zr(O)) pour former de la zircone dense.

Ces trois réactions expliquent la disposition des phases  $ZrO_2$  dense, ZrN et  $\alpha$ -Zr(O) telles qu'observées sur la Figure 71. En conséquence, en post-transition sous mélange oxygène - azote, l'oxydation catastrophique du zirconium s'explique par un effet autocatalytique du nitrure de zirconium.



**Figure 71 - Image en microscopie optique des phases présentes au niveau de l'interface métal - oxyde, rectangle rouge : zone choisie pour expliquer la porosité du nodule.**

Nous allons tenter d'expliquer l'apparition de pores et de microfissures dans la zircone post-transitoire située au niveau du rectangle rouge de la Figure 71.



Les schémas présentés à la Figure 72 illustrent l'apparition des différentes phases présentes au niveau de la zone délimitée par le rectangle rouge par succession des réactions (R.7), (R.8) et (R.6) ainsi que l'apparition de pores et de microfissures dans la zircone au sein des nodules.

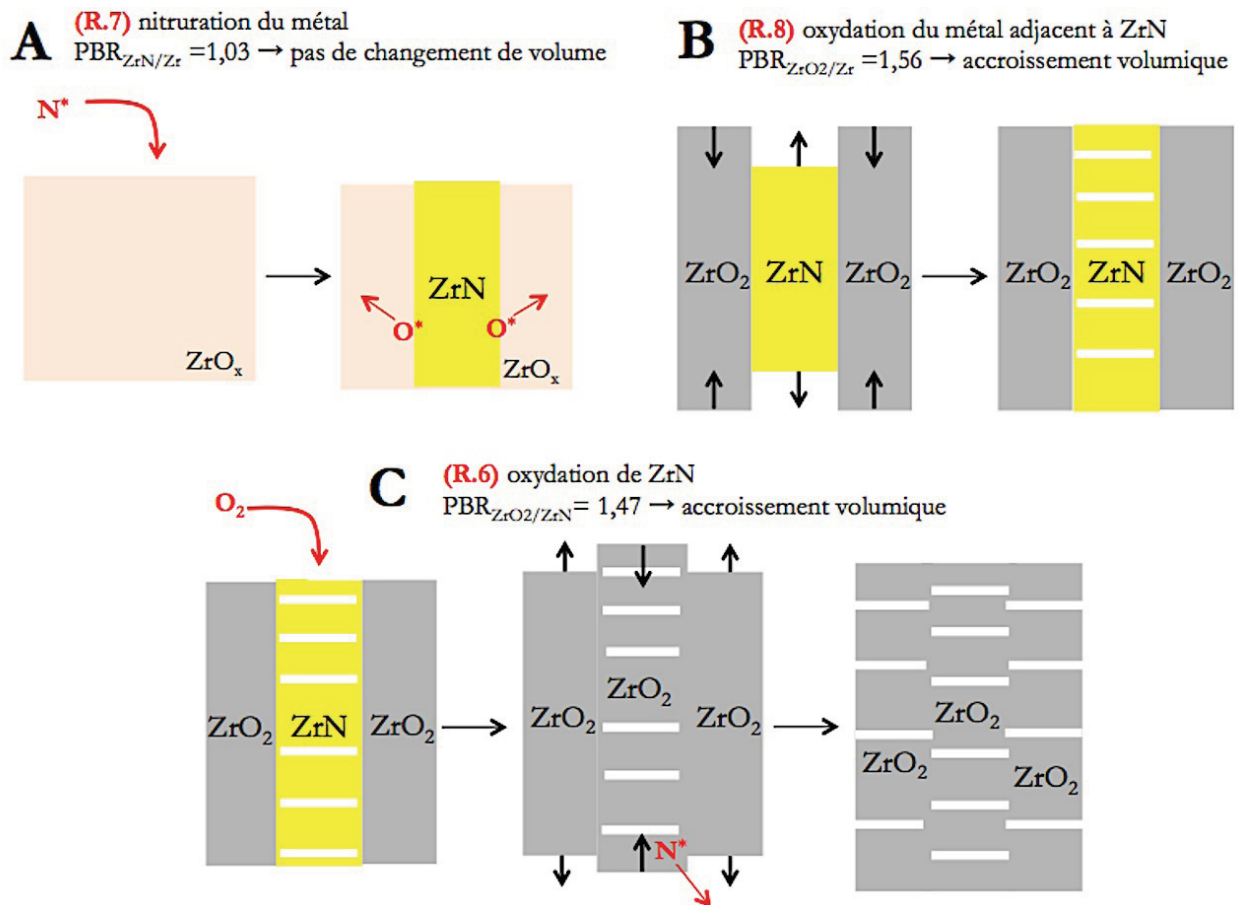


Figure 72 - Représentation des contraintes lors des réactions (A) de nitruration du métal ; (B) d'oxydation du métal et (C) d'oxydation de ZrN.

La formation de la zircone « poreuse » au-dessus du mélange  $ZrO_2 - ZrN$  peut s'expliquer selon le mécanisme suivant :

- **A** : l'azote ( $N^*$ ) libéré par la réaction d'oxydation (R.6) à proximité de l'interface métal - oxyde réagit avec la solution solide  $\alpha-Zr(O)$ . La nitruration du métal selon la réaction (R.7) se fait sans changement de volume ;
- **B** : l'oxygène ( $O^*$ ) libéré par la réaction de nitruration (R.7) à proximité de ZrN réagit avec la solution solide  $\alpha-Zr(O)$ . L'oxydation du métal selon la réaction (R.8) est suivie d'un accroissement volumique, les précipités de ZrN sont soumis à des contraintes de traction alors que la zircone autour est en compression, ce qui provoque la fissuration de ZrN parallèlement à l'interface métal - oxyde ;
- **C** : les précipités de ZrN formés sont accessibles à l'oxygène gazeux qui traverse la porosité du nodule et leur oxydation a lieu selon la réaction (R.6). Cette réaction est suivie d'un



accroissement volumique, la zircone dense qui entoure les précipités de ZrN est soumise à des contraintes de traction alors que la zircone formée au niveau des précipités de ZrN est en compression, ce qui provoque la fissuration de la zircone dense présente au niveau de l'interface métal - oxyde. Cette réaction libère l'azote ( $N^*$ ) et l'enchaînement des mécanismes A, B et C se poursuit au fur et à mesure de la croissance du nodule.

Ainsi, le caractère « poreux » de la zircone formée lors de la réaction (R.6) est alors à la fois dû (i) aux fissures qui se forment au sein de ZrN au moment de la création de ZrO<sub>2</sub> dense, et (ii) aux fissures qui se forment dans la zircone dense lors de l'oxydation de ZrN. Ces phénomènes mettent en contrainte la couche d'oxyde externe qui se soulève et donnent aux fissures la forme concave. Il en résulte une augmentation globale de l'épaisseur des plaquettes ainsi qu'observée au paragraphe II. 2. 1. (cf. Tableau 11).

La présence continue de fissures au sein de la zircone « poreuse » rend cette couche d'oxyde non protectrice et le processus de corrosion est donc accéléré dans le domaine post-transitoire (avec répétition des trois réactions) jusqu'à la consommation totale de la phase métallique.

# Chapitre III : modélisation cinétique et mécanisme réactionnel

---

---

Ce chapitre est consacré à la modélisation du processus de corrosion sous mélanges oxygène - azote du zircaloy-4 en fonction des variables thermodynamiques et morphologiques du système.

Le principe et la méthode employée pour l'étude cinétique sont présentés dans un premier temps.

Suite à la validation d'hypothèses nécessaires à la simplification de l'expression de la vitesse de corrosion, une description physico-chimique et géométrique du système est alors proposée et comparée aux résultats expérimentaux.



### III. 1. Notions de base et méthodologie

Ce paragraphe reprend des notions de cinétique hétérogène dont on peut trouver une description détaillée dans les ouvrages de Kofstad [108] et Soustelle [109]. Une réaction faisant intervenir un ou des gaz et un ou plusieurs solides comme réactif, produit ou catalyseur est une réaction hétérogène. L'oxydation d'un métal par exemple est considérée comme une réaction hétérogène:



La transformation chimique d'un solide, par réaction avec un ou plusieurs gaz, met en jeu deux processus particuliers qui ont lieu simultanément ou consécutivement :

- le processus de germination : fabrication de germes de solide 2 à partir du solide 1 ;
- le processus de croissance : croissance du solide 2 à partir des germes préalablement formés.

La croissance d'un germe peut être de deux types [110] :

- isotrope : le germe se développe avec une vitesse identique dans toutes les directions de l'espace. Le solide 2 a alors la forme d'une demi-sphère ;
- anisotrope : la croissance du germe est infiniment rapide le long de la surface et le solide 1 se recouvre instantanément d'une couche très mince de solide 2. La vitesse a une composante radiale finie et deux composantes tangentielles infinies.

Le sens de développement de la couche d'oxyde peut être :

- externe : les cations métalliques diffusent à travers la couche d'oxyde jusqu'à l'interface solide - gaz. Ce transport se fait *via* des défauts ponctuels du solide et, dans ce cas, les défauts sont créés au niveau de l'interface externe (interface solide - gaz) ;
- interne : les anions oxygène diffusent jusqu'à l'interface interne (interface métal - oxyde) et forment une brique d'oxyde avec le métal. Le transport se fait *via* des défauts ponctuels qui sont créés au niveau de l'interface interne.

Les défauts ponctuels sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi ces défauts, on trouve les lacunes (sites vacants sur le réseau), les atomes en solution de substitution (atomes étrangers placés sur des sites cristallographiques) ou d'insertion (atomes localisés dans les espaces laissés libres entre les sites cristallographiques normaux). Parmi les défauts électroniques, on trouve les électrons et les trous d'électrons libres.

Dans toute transformation hétérogène, il existe des zones réactionnelles de faible épaisseur, appelées interface, qui séparent deux domaines de l'espace occupés par des espèces de propriétés et de compositions différentes. La zone réactionnelle est le siège d'une ou plusieurs réactions chimiques. La

réaction hétérogène est à la fois conditionnée par la transformation chimique se déroulant au niveau de l'interface réactionnelle mais aussi par divers transports de matière nécessaires au renouvellement des espèces réagissantes et à l'élimination des produits. Il existe donc également des zones de diffusion tridimensionnelles. A titre d'exemple, la Figure 73 représente une zone réactionnelle bidimensionnelle située au niveau de l'interface interne (métal - oxyde) ainsi qu'une zone de diffusion dans le cas de l'oxydation d'un métal M en oxyde  $\text{MO}_2$  par le dioxygène gazeux.

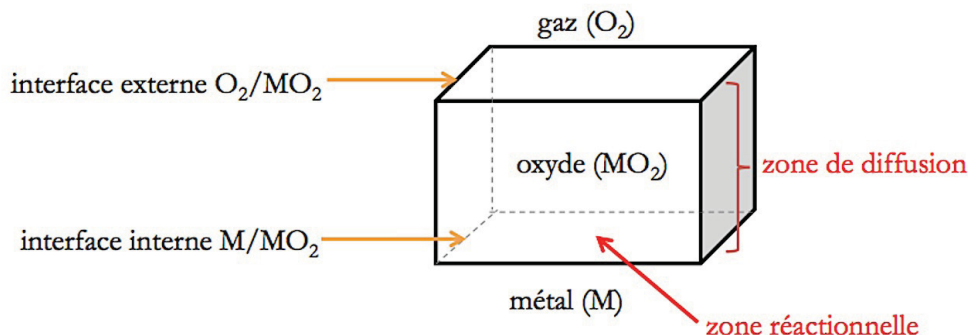


Figure 73 - Exemple de zones réactionnelles.

Le but de notre étude est la modélisation de la formation de la couche d'oxyde sous mélanges oxygène - azote à 850 °C durant le domaine post-transitoire. La modélisation de ce type de transformation est simplifiée en faisant les hypothèses (i) que le mécanisme de croissance est décomposable en étapes élémentaires et (ii) que l'une de ces étapes est limitante, les autres étant alors à l'équilibre.

### III. 1. 1. Pseudo-stationnarité du système

Nous avons vu que la vitesse de la réaction (R.9) est le résultat de la vitesse de formation du solide 2 par germination et par croissance :

$$\frac{d\xi}{dt} = \left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{\text{germination}} + \left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{\text{croissance}} \quad (\text{III.1})$$

En règle générale, la taille des germes étant très petite, la quantité de solide 2 produite par germination est négligeable devant celle produite par sa croissance. Ainsi, la vitesse de formation du solide 2 s'exprime selon la relation (III.2) :

$$\frac{d\xi}{dt} \approx \left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{\text{croissance}} \quad (\text{III.2})$$

Le mécanisme de croissance peut être décrit par la combinaison d'étapes élémentaires de réactions d'interface et d'étapes de diffusion faisant intervenir des intermédiaires réactionnels. Une réaction durant laquelle les intermédiaires réactionnels ne s'accumulent pas dans une zone réactionnelle au cours du temps est dite « pseudo-stationnaire ». En cinétique homogène, le régime cinétique est dit stationnaire si les concentrations en intermédiaires réactionnels sont constantes ; il est quasi-stationnaire

si elles sont faibles et peuvent être considérées comme constantes. En cinétique hétérogène, la pseudo-stationnarité introduit une condition supplémentaire sur la variation des dimensions des zones réactionnelles où se déroulent les étapes élémentaires de réaction d'interface et de diffusion ; soit X un intermédiaire réactionnel quelconque et V le volume d'une zone réactionnelle contenant cet intermédiaire, l'approximation de pseudo-stationnarité se traduit par [109 ; 111] :

$$\frac{\partial [X]}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{\partial n_X}{\partial t} \approx 0 \quad (\text{III.4})$$

avec  $n_X$  : quantité de X en mol.

Il en découle (III.5) :

$$\frac{d(\ln(V))}{dt} \approx 0 \quad (\text{III.5})$$

qui se traduit par une variation « lente » des dimensions des zones réactionnelles.

L'approximation de pseudo-stationnarité permet de relier entre elles les vitesses  $v_i$  de chaque étape  $i$  du mécanisme de croissance :

$$v_i = \lambda_i \cdot v \quad (\text{III.6})$$

avec  $v_i$  : vitesse de l'étape élémentaire  $i$  ;

$v$  : vitesse de la réaction ;

$\lambda_i$  : coefficient attribué à l'étape élémentaire  $i$  dans la combinaison linéaire des étapes élémentaires  $i$  qui permet de retrouver la réaction bilan.

L'approximation de pseudo-stationnarité permet de simplifier la résolution d'un système d'équations différentielles dont les inconnues sont les concentrations des intermédiaires réactionnels en un système d'équations qu'il est possible de résoudre de manière analytique à l'aide de l'approximation de l'étape déterminante.

### III. 1. 2. Hypothèse de l'étape déterminante

Cette hypothèse considère que l'une des étapes du mécanisme de croissance est déterminante, c'est-à-dire qu'elle impose sa vitesse à celle des autres étapes qui possèdent alors des constantes de vitesse « infinies ».

L'expression de la vitesse de l'étape élémentaire déterminante  $i$  peut alors s'écrire [111] :

$$v_i = n_0 \cdot \Phi \cdot S_m(t) \quad (\text{III.7})$$

avec  $\Phi$  : réactivité surfacique de croissance en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , qui dépend des variables thermodynamiques du système (température, pressions partielles, activités, etc.) ;



$S_m$  : fonction d'espace exprimée en  $m^2 \cdot mol^{-1}$ .  $S_m$  dépend des dimensions de la zone réactionnelle où se déroule l'étape déterminante du mécanisme de croissance et dépend de l'histoire de l'échantillon depuis l'instant initial jusqu'à l'instant de mesure dans les cas complexes de germination - croissance. Pour les cas limites où l'un des processus (germination ou croissance) est très rapide devant l'autre,  $S_m$  ne dépend que du degré d'avancement ;

$n_0$  : nombre de moles initial du métal.

Si l'approximation de l'étape déterminante est validée, la modélisation de la transformation nécessite de déterminer la loi de variation de  $\Phi$  en fonction des variables thermodynamiques ainsi que la loi d'évolution géométrique du système ( $S_m$ ) avec le temps. Dans le cas de l'oxydation d'un métal ou d'un alliage massif, la vitesse correspond généralement à la croissance d'un ou plusieurs oxydes, donc  $S_m$  est fonction de la réactivité surfacique de croissance  $\Phi$ . Dans d'autres cas tels que les réactions de solides pulvérulents, le processus de germination peut ne pas être instantané et  $S_m$  dépend également de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  (en  $nbre \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ). Les valeurs de  $\Phi$  et éventuellement de  $\gamma$  sont obtenues en confrontant les vitesses expérimentales à la vitesse théorique [111]. Les variations de  $\Phi$  et de  $\gamma$  en fonction de la température et de la pression partielle des gaz du système étudié permettent de proposer un mécanisme réactionnel.

### III. 1. 3. Démarche suivie

Notre étude consiste à modéliser le phénomène de corrosion sous air à haute température du zircaloy-4 dans le but de prédire de manière quantitative les variations de la vitesse en fonction du temps et des pressions partielles d'azote et d'oxygène à une température fixée.

La vérification des hypothèses de pseudo-stationnarité et de l'étape déterminante, qui permettent de simplifier l'obtention de l'expression de la vitesse, est décrite dans un premier temps. L'influence de la pression partielle des gaz sur la formation de la couche d'oxyde est ensuite étudiée. Les résultats obtenus ont été analysés de manière à proposer un mécanisme réactionnel de corrosion sous mélange oxygène - azote. Les valeurs expérimentales de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression partielle d'oxygène et d'azote séparément ont été confrontées à leurs expressions théoriques obtenues à partir du mécanisme réactionnel proposé dans les différents régimes cinétiques envisagés. L'étape déterminante peut ensuite être identifiée en accord avec l'influence des pressions partielles d'azote et d'oxygène sur la cinétique de corrosion.

Enfin, un modèle géométrique est proposé de manière à expliciter les variations de la fonction  $S_m$  en fonction du temps. Une fois les fonctions  $\Phi$  et  $S_m$  identifiées, il est possible de simuler la vitesse de

corrosion à la température choisie (850 °C) dans différentes conditions de pressions partielles d'azote et d'oxygène.

## III. 2. Vérification des hypothèses de modélisation

Cette partie est consacrée à la vérification, au moyen de tests expérimentaux, des hypothèses de pseudo-stationnarité du système et de l'existence d'un régime cinétique limitant durant le régime post-transitoire. Le régime cinétique limitant durant le domaine pré-transitoire ne fait pas l'objet de nos recherches, il a déjà été décrit dans le chapitre I (cf. paragraphe I. 3. 2. 2.).

### III. 2. 1. Test de pseudo-stationnarité

#### III. 2. 1. 1. Principe

Le test de pseudo-stationnarité s'effectue par acquisition des courbes de vitesse en fonction du temps à l'aide de deux techniques différentes, la calorimétrie et la thermogravimétrie [111]. La calorimétrie permet la mesure du flux de chaleur dégagé par la transformation et la thermogravimétrie permet la mesure de la prise de masse au cours de la transformation.

Le flux de chaleur est la somme des produits des vitesses  $v_i$  de chaque étape élémentaire d'un mécanisme de croissance par la variation d'enthalpie associée à chaque étape élémentaire ( $\Delta H_i$ ) :

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_i v_i \Delta H_i \quad (\text{III.8})$$

Nous avons vu à partir de la relation (III.6) que l'approximation de pseudo-stationnarité permet de relier entre elles les vitesses  $v_i$  de chaque étape  $i$  du mécanisme de croissance. Ainsi, en régime pseudo-stationnaire la relation (III.8) devient :

$$\frac{dQ}{dt} = n_0 \cdot \sum_i v \cdot \lambda_i \cdot \Delta H_i = n_0 \cdot v \cdot \Delta H \quad (\text{III.9})$$

avec  $\Delta H$  : variation d'enthalpie associée à la réaction bilan en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La vitesse de prise de masse est proportionnelle à la vitesse des étapes responsables de la prise de masse (par exemple l'adsorption et/ou la désorption des gaz) :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = n_0 \cdot v \cdot \sum_G -v_G \cdot M_G \quad (\text{III.10})$$

avec  $M_G$  : masse molaire du gaz en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

$v_G$  : coefficient stœchiométrique algébrique.

Lorsque le système est pseudo-stationnaire et donc que la relation (III.9) est vérifiée, il y a proportionnalité entre la courbe de vitesse obtenue par calorimétrie ( $dQ/dt$ ) et la dérivée de la prise de masse en fonction du temps ( $d\Delta m/dt$ ) :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = - \frac{\sum_G (v_G \cdot M_G)}{\Delta H} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad (\text{III.11})$$

### III. 2. 1. 2. Résultats

Le test de pseudo-stationnarité du système a été réalisé sur des plaquettes de Zy4 sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He et sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> à 850 °C. Le couplage TG-DSC(ATD) a été réalisé avec une thermobalance symétrique TAG - 16 SETARAM équipée d'une canne d'analyse thermique différentielle (ATD) et d'une canne fantôme permettant l'acquisition simultanée des deux signaux souhaités.

La Figure 74 représente l'acquisition simultanée du flux de chaleur et de la vitesse de prise de masse en fonction du temps sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He et sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.

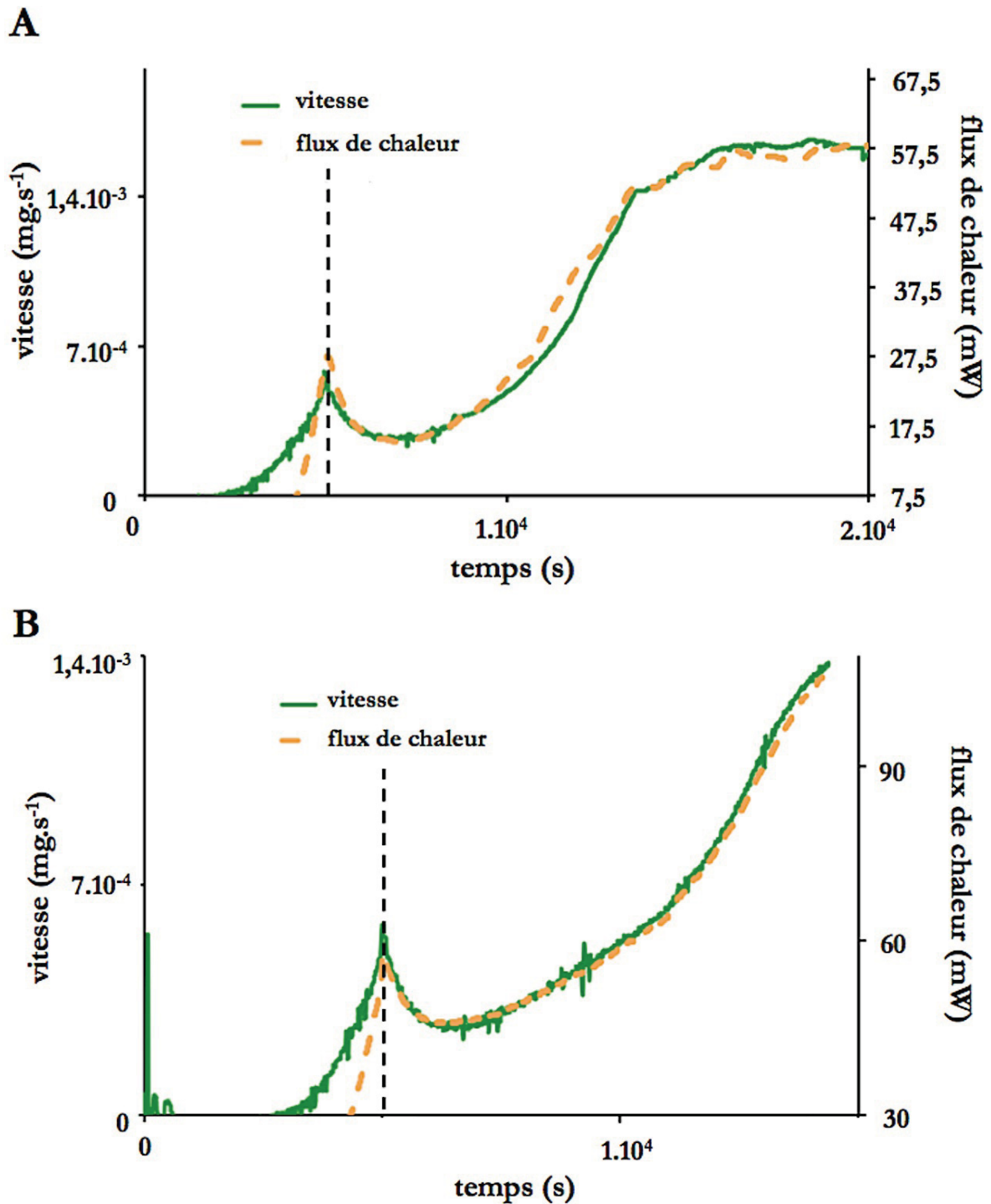


Figure 74 - Courbes de vitesse de prise de masse et du flux de chaleur pour des plaquettes de Zy4 à 850 °C sous (A) 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He et (B) 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.

Nous pouvons voir à la Figure 75 qu'il existe bien une affinité entre les courbes du flux de chaleur et de vitesse de prise de masse sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He et sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> à 850 °C. On peut noter que la pente associée au domaine pré-transitoire est un peu moins importante que celle associée au domaine post-transitoire. Ce phénomène peut être dû à la dissolution de l'oxygène, qui est plus importante lors du domaine pré-transitoire. La prise de masse imputable à la réaction d'oxydation est donc surestimée par la technique de thermogravimétrie (qui mesure aussi la prise de masse due à la

dissolution de l'oxygène dans le métal). Cela conduit donc à sous-estimer la pente de la courbe dans le domaine pré-transitoire.

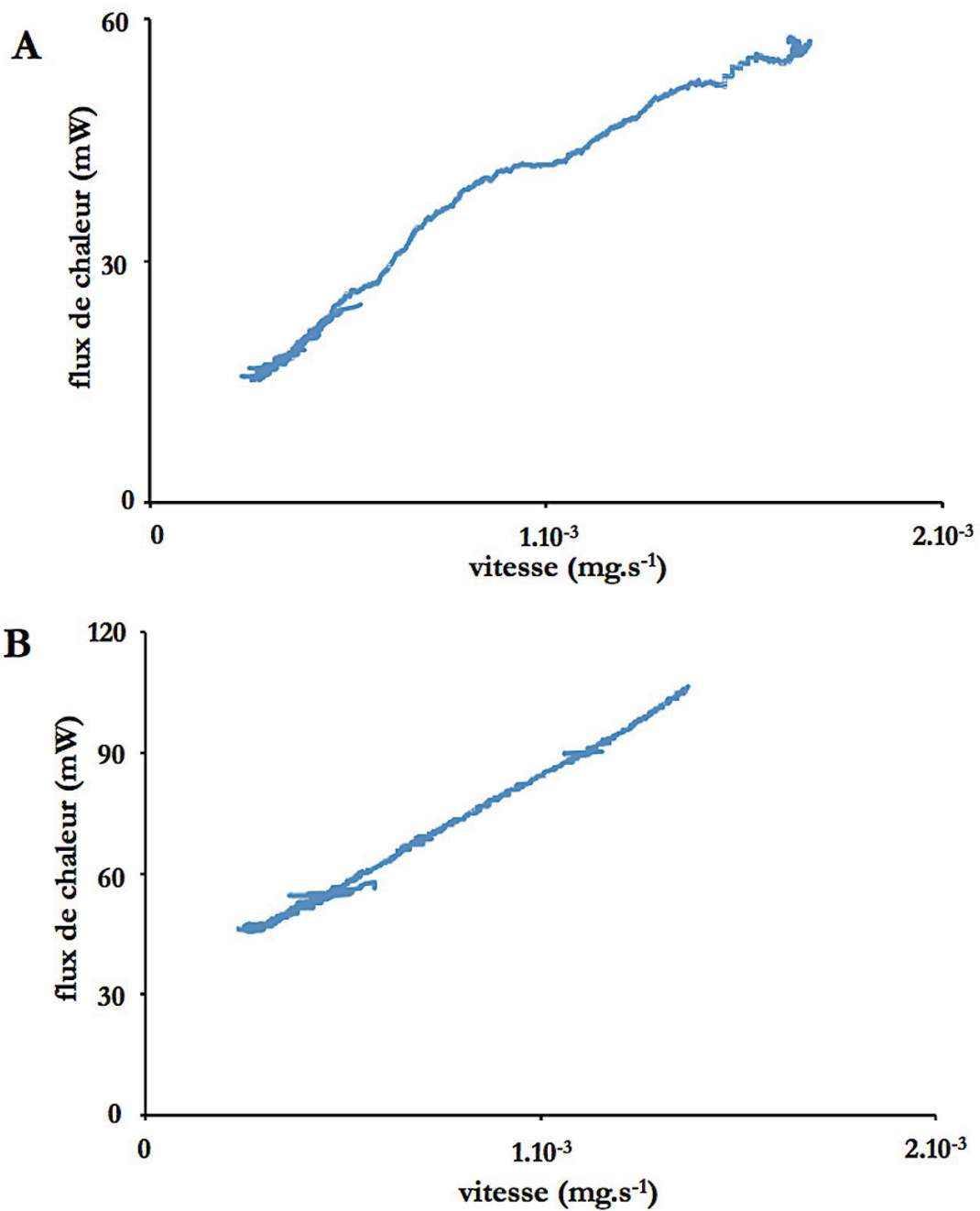


Figure 75 - Test de pseudo-stationnarité pour des plaquettes de Zy4 sous (A) 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He et (B) 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.

Le test de pseudo-stationnarité peut donc être considéré comme validé.

### III. 2. 2. Test du « $\Phi \cdot S_m$ »

#### III. 2. 2. 1. Principe

Si la vitesse de la réaction d'un solide est contrôlée par un régime cinétique limitant, alors la vitesse de prise de masse par unité de surface peut s'écrire, compte tenu de la relation (III.7) :

$$\frac{d(\Delta m/S)}{dt} = \frac{n_0 \cdot M(O_2)}{S} \cdot \Phi \cdot S_m(t) = B_0 \cdot \Phi \cdot S_m(t) \quad (\text{III.12})$$

avec  $M(O_2)$  : masse molaire de l'oxygène gazeux en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$B_0$  : coefficient de proportionnalité en  $\text{g} \cdot \text{m}^2$  ;

$S$  : surface totale de l'échantillon en  $\text{m}^2$ .

Le test du «  $\Phi \cdot S_m$  » est basé sur la méthode des décrochements qui consiste à réaliser, au cours de la transformation, un changement brutal de l'une des variables thermodynamiques du système (pression partielle de gaz ou température) [111] :

- au cours d'une première expérience, la prise de masse en fonction du temps est mesurée dans des conditions de pression et de température  $P_1 - T_1$  jusqu'à un temps  $t_a$ . A  $t_a$  un « décrochement » en température est réalisé en changeant brusquement sa valeur ( $T_1 = 850 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $T_2 = 830 \text{ }^\circ\text{C}$  par exemple) ;
- au cours d'une deuxième expérience, on suit exactement le même protocole avec un « décrochement » en température au temps  $t_b$  différent de  $t_a$  ;
- on détermine alors :
  - (i) la vitesse à gauche dans les conditions  $P_1 - T_1$  (dans les instants qui précèdent le décrochement) ; et
  - (ii) la vitesse à droite dans les conditions  $P_1 - T_2$  (immédiatement après le décrochement, quand la température cible est atteinte).

Si l'une des étapes est déterminante et que la vitesse peut s'écrire sous la forme (III.12), alors le rapport de la vitesse obtenue à droite du décrochement sur la vitesse à gauche du décrochement s'écrit :

$$\frac{\left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)_2}{\left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)_1} = \frac{B_0 \cdot \Phi(T=830) \cdot S_m(t_a)}{B_0 \cdot \Phi(T=850) \cdot S_m(t_a)} = \frac{B_0 \cdot \Phi(T=830) \cdot S_m(t_b)}{B_0 \cdot \Phi(T=850) \cdot S_m(t_b)} = \frac{\Phi(T=830)}{\Phi(T=850)} \quad (\text{III.13})$$

Expérimentalement, il est possible de réaliser une série de décrochements à différents temps de réaction, et si le rapport des vitesses est indépendant du temps de décrochement, alors le test du



«  $\Phi.S_m$  » est validé et l'hypothèse du régime cinétique limitant est vérifiée. Ce test est intéressant car il peut être réalisé quelles que soient l'histoire de l'échantillon, la reproductibilité des expérimentations ou la complexité de la fonction d'espace  $S_m$  (cas complexes de germination et de croissance).

### III. 2. 2. 2. Résultats

La Figure 76 représente les courbes de prise de masse et de vitesse de prise de masse obtenues pour deux avancements différents ( $6,93 \text{ mg.cm}^{-2}$  et  $12,66 \text{ mg.cm}^{-2}$ ). Sur cet exemple, des décrochements en température de  $850 \text{ °C}$  à  $830 \text{ °C}$  ont été réalisés sous  $20\% \text{ O}_2 - 80\% \text{ N}_2$ . Le mode opératoire utilisé est décrit à la Figure 50 (cf. paragraphe II. 1. 1. 2.), nous pouvons voir qu'avant le décrochement en température les essais ne sont pas reproductibles.

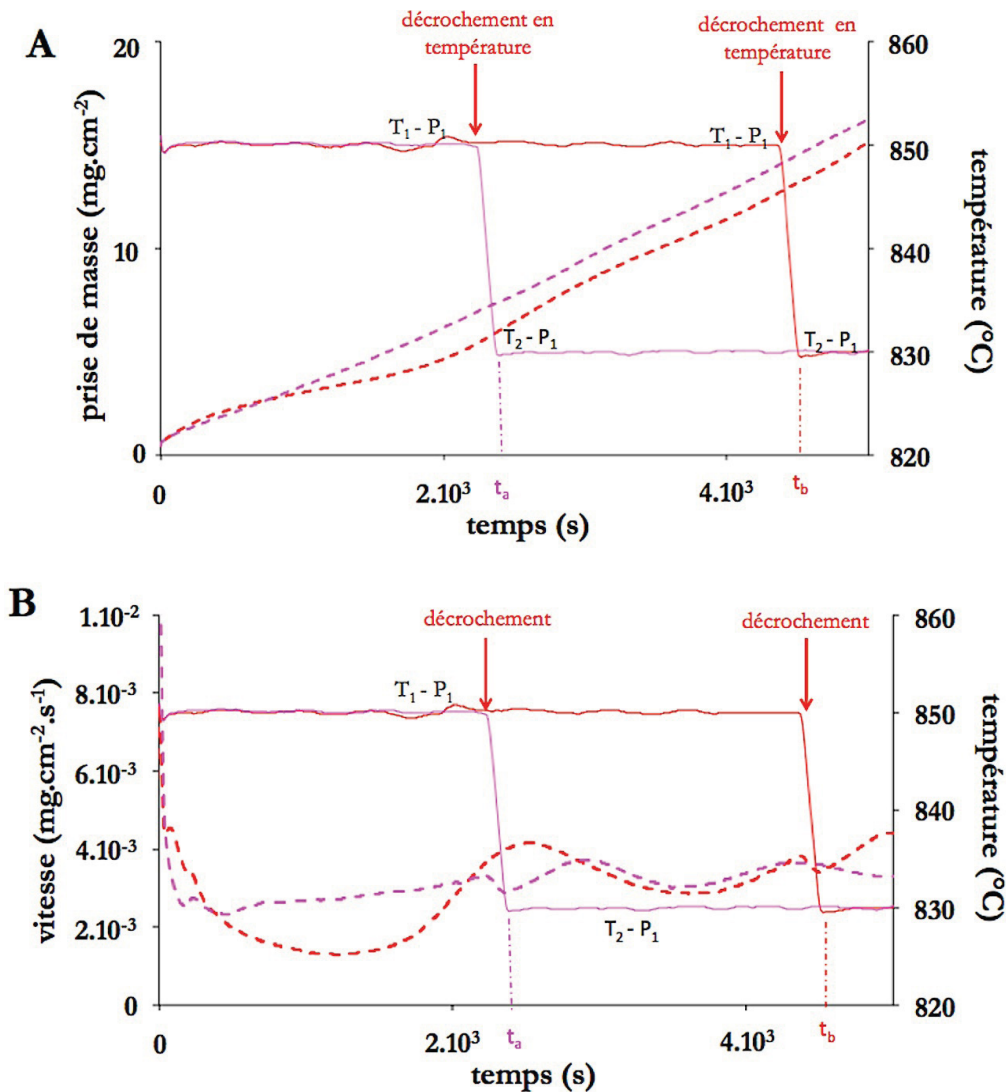


Figure 76 - Principe du test du « $\Phi.S_m$ » sous  $20\% \text{ O}_2 - 80\% \text{ N}_2$ , décrochements en température de  $850 \text{ °C}$  à  $830 \text{ °C}$ . Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.

La méthode d'évaluation des vitesses de part et d'autre du décrochement utilisée est l'extrapolation des courbes de vitesse avant décrochement (cf. ANNEXE D). Pour estimer l'erreur expérimentale sur la détermination des rapports des vitesses, deux décrochements identiques ont été réalisés à la même prise de masse. La valeur moyenne du rapport obtenu pour les différents avancements sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He et sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> est présentée à la Figure 77. La limite de confiance (précision), qui définit l'intervalle dans lequel la valeur réelle du rapport des vitesses a 80% de chances de se trouver, est également indiquée.

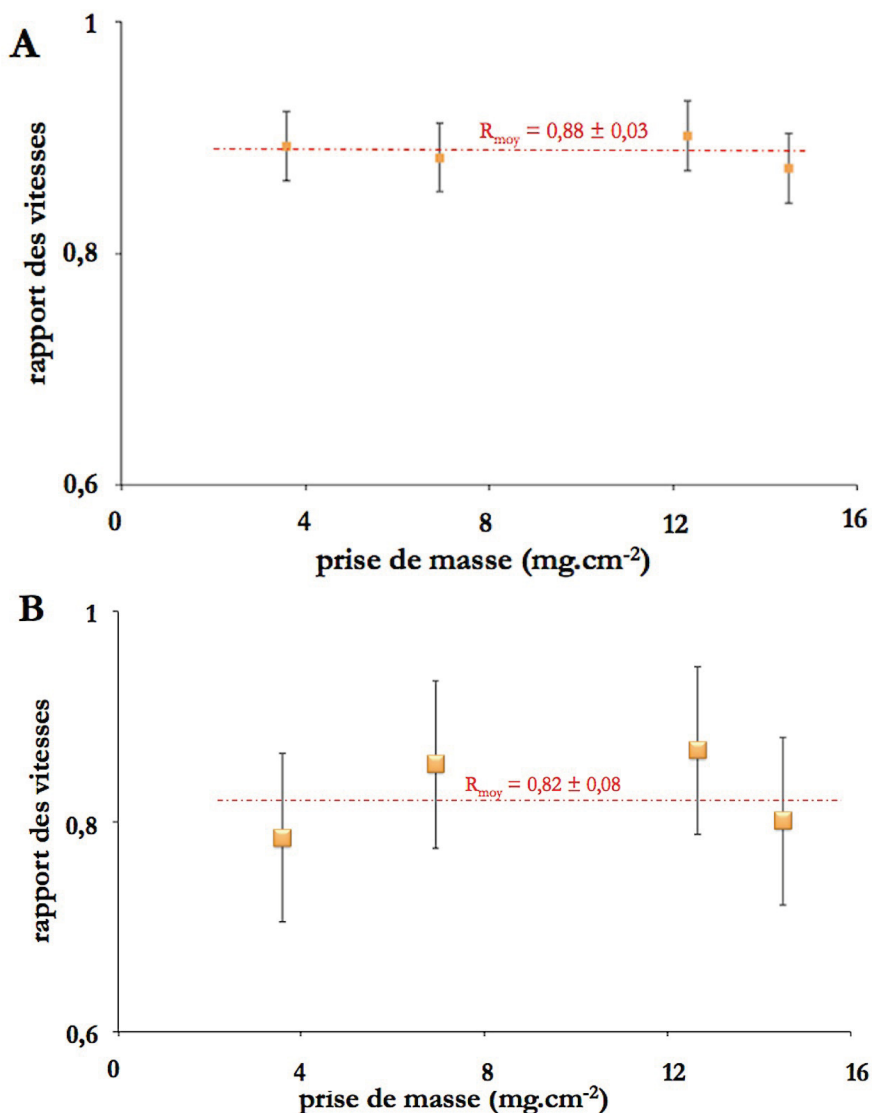


Figure 77 - Test du «  $\Phi.S_m$  » avec des sauts en température de 850 °C à 830 °C sous (A) 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> et (B) 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He.

Aux erreurs de mesure près, le test du «  $\Phi.S_m$  » est bien validé pour le cas des faibles (5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He) et fortes (20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>) pressions partielles de gaz. Le rapport ne dépend pas du temps d'avancement quelles que soient les conditions de pressions partielles étudiées. Nous pouvons remarquer que le rapport des vitesses avant et après décrochement est constant malgré la non-reproductibilité des expériences (Figure 76).

### III. 2. 3. Conclusions

Nous avons vu que dans le cas des fortes et faibles pressions partielles de gaz, les tests de pseudo-stationnarité du système et du «  $\Phi.S_m$  » ont été validés dans le domaine post-transitoire malgré la non-reproductibilité des courbes. L'expression de la vitesse peut donc être simplifiée en un produit de la fonction  $\Phi$  et de la fonction  $S_m$  où  $\Phi$  ne dépend pas du temps. Il est donc possible de trouver, pour la transformation des plaquettes de zircaloy-4 sous air à haute température durant le domaine post-transitoire, un modèle physico-chimique, c'est-à-dire un mécanisme de croissance de l'oxyde, et un modèle géométrique permettant de décrire l'évolution de la zone réactionnelle au cours du temps. Il existe un régime cinétique limitant, c'est-à-dire, pour une zone réactionnelle ( $S_m$ ) unique, une seule étape du mécanisme de croissance peut être déterminante (régime pur) ou deux étapes (ou plus) localisées dans la même zone réactionnelle (même  $S_m$ ) peuvent être déterminantes (régime mixte).

### III. 3. Mécanisme réactionnel : modèle de $\Phi$

A l'aide de la technique de thermogravimétrie, nous avons mesuré la vitesse de prise de masse en fonction du temps de plaquettes de Zy4 sous mélanges oxygène - azote à 850 °C. La caractérisation des échantillons, présentée dans le chapitre II, nous a permis de mettre en évidence les différentes zones réactionnelles, phases et interfaces mises en jeu lors du processus de corrosion. A partir de ces informations, nous avons proposé un chemin réactionnel mettant en évidence trois réactions permettant d'expliquer la progression autocatalysée par le nitrure de zirconium du front de croissance des nodules (cf. paragraphe II. 3.). La validation des hypothèses de modélisation (cf. paragraphe III. 2.) a permis de montrer que la vitesse de prise de masse peut s'écrire selon la relation (III.12) et qu'il existe un régime cinétique limitant. Différents mécanismes réactionnels peuvent alors être proposés et permettent de calculer différentes lois  $\Phi(P(O_2), P(N_2), T)$ . L'étude expérimentale des variations de la réactivité surfacique de croissance en fonction des pressions partielles d'oxygène et d'azote séparément peut être réalisée à l'aide de la méthode de décrochement. Par confrontation des lois de  $\Phi$  calculées pour un mécanisme réactionnel et des variations de  $\Phi$  obtenues expérimentalement, nous essaierons de déterminer le régime cinétique limitant.

#### III. 3. 1. Influence des pressions partielles d'oxygène et d'azote sur la vitesse

La méthode de décrochement permet d'étudier expérimentalement les variations de la réactivité surfacique de croissance avec la pression partielle des gaz. Le principe consiste à réaliser une série d'essais débutant dans les mêmes conditions expérimentales jusqu'à une prise de masse fixée. Comme

le montre la Figure 78, dès que cette prise de masse est atteinte, un décrochement en pression partielle d'oxygène ou d'azote est effectué.

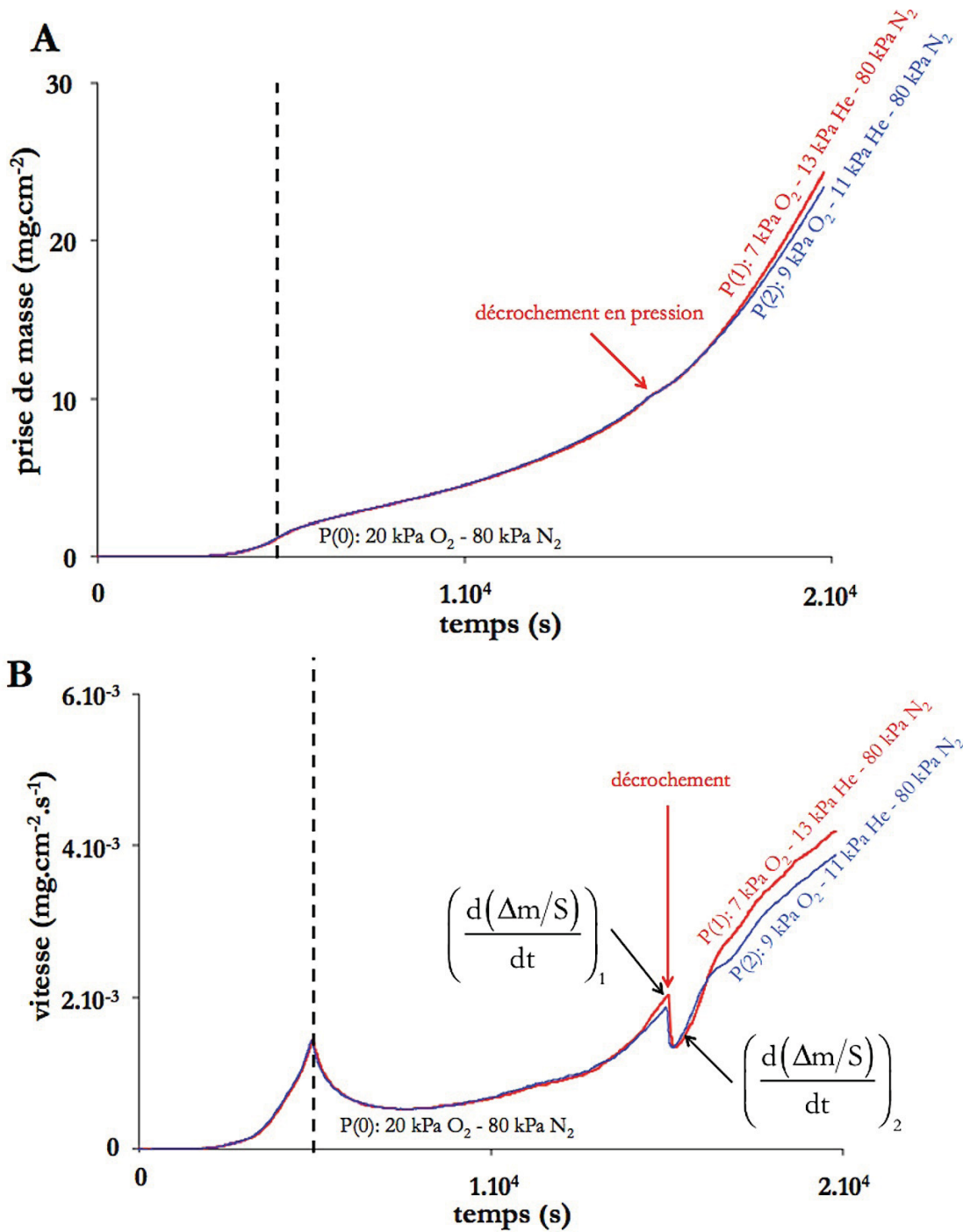


Figure 78 - Etude de  $\Phi$  en fonction de la pression partielle d'oxygène. Pour cette expérience, un mélange de 20%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  est introduit dès la température ambiante. A  $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $P(\text{O}_2)$  est modifiée ( $P(\text{N}_2)$  reste fixe). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.

Le rapport des réactivités surfaciques de croissance pour une pression partielle donnée peut être alors déduit du rapport des vitesses :

$$\frac{\left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)_2}{\left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)_1} = \frac{B_0 \cdot \Phi(P(1)) \cdot S_m(t)}{B_0 \cdot \Phi(P(0)) \cdot S_m(t)} = \frac{\Phi(P(1))}{\Phi(P(0))} \quad (\text{III.14})$$

Dans ce rapport, la fonction d'espace est éliminée car  $S_m(t)$  est identique de part et d'autre du décrochement, ce qui permet d'obtenir les variations de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression partielle des gaz à une constante près égale à  $1/\Phi(P(0))$ .

L'étude de  $\Phi(P(O_2))$  a été réalisée en effectuant des décrochements pour une prise de masse de  $10 \text{ mg.cm}^{-2}$  dans des conditions initiales de fortes pressions partielles d'oxygène et d'azote (20%  $O_2$  - 80%  $N_2$ ) à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nous avons procédé à des diminutions de la pression partielle d'oxygène (de 20 kPa à 1 kPa), la pression partielle d'azote étant maintenue constante. Les courbes de prise de masse et de vitesse pour deux exemples de décrochements sont présentées à la Figure 78. La méthode d'évaluation des vitesses de part et d'autre du décrochement choisie est l'extrapolation de la vitesse avant décrochement (cf. ANNEXE D). Pour estimer l'erreur expérimentale sur la détermination des rapports des vitesses, trois expériences identiques ont été réalisées pour un décrochement en pression partielle d'oxygène de 20 kPa à 3 kPa et deux expériences identiques ont été réalisées pour un décrochement en pression partielle d'oxygène de 20 kPa à 9 kPa. La valeur moyenne des rapports des vitesses obtenus pour les différentes pressions partielles d'oxygène étudiées est représentée à la Figure 79 et la limite de confiance (à 80%) associée est indiquée. Par exemple pour un décrochement en pression partielle d'oxygène de 20 kPa à 12 kPa, il y a 80% de chances que le rapport des vitesses soit dans l'intervalle  $0,80 \pm 0,03$ . En-dessous d'une pression partielle de 5 kPa, la précision des débitmètres massiques est faible, les rapports des vitesses sont donc indiqués par des carrés rouges à la Figure 79.

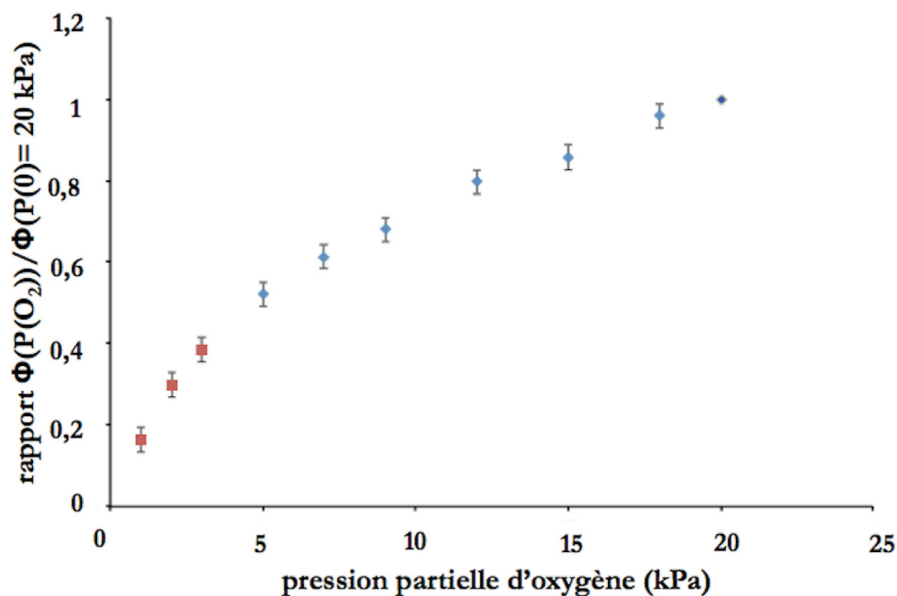


Figure 79 - Variation du rapport de  $\Phi$  en fonction de la pression partielle d'oxygène.

La Figure 79 montre que l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse de corrosion durant le domaine post-transitoire est importante.

L'étude de  $\Phi(P(O_2))$  a été réalisée en effectuant des décrochements pour une prise de masse de  $20 \text{ mg.cm}^{-2}$  dans des conditions initiales de faibles pressions partielles d'oxygène et d'azote (5%  $O_2$  - 5%  $N_2$  - 90% He) à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nous avons procédé à des augmentations de la pression partielle d'oxygène (de 5 kPa à 60 kPa), la pression partielle d'azote étant maintenue constante. Les courbes de prise de masse et de vitesse pour deux exemples de décrochements sont présentées à la Figure 80.



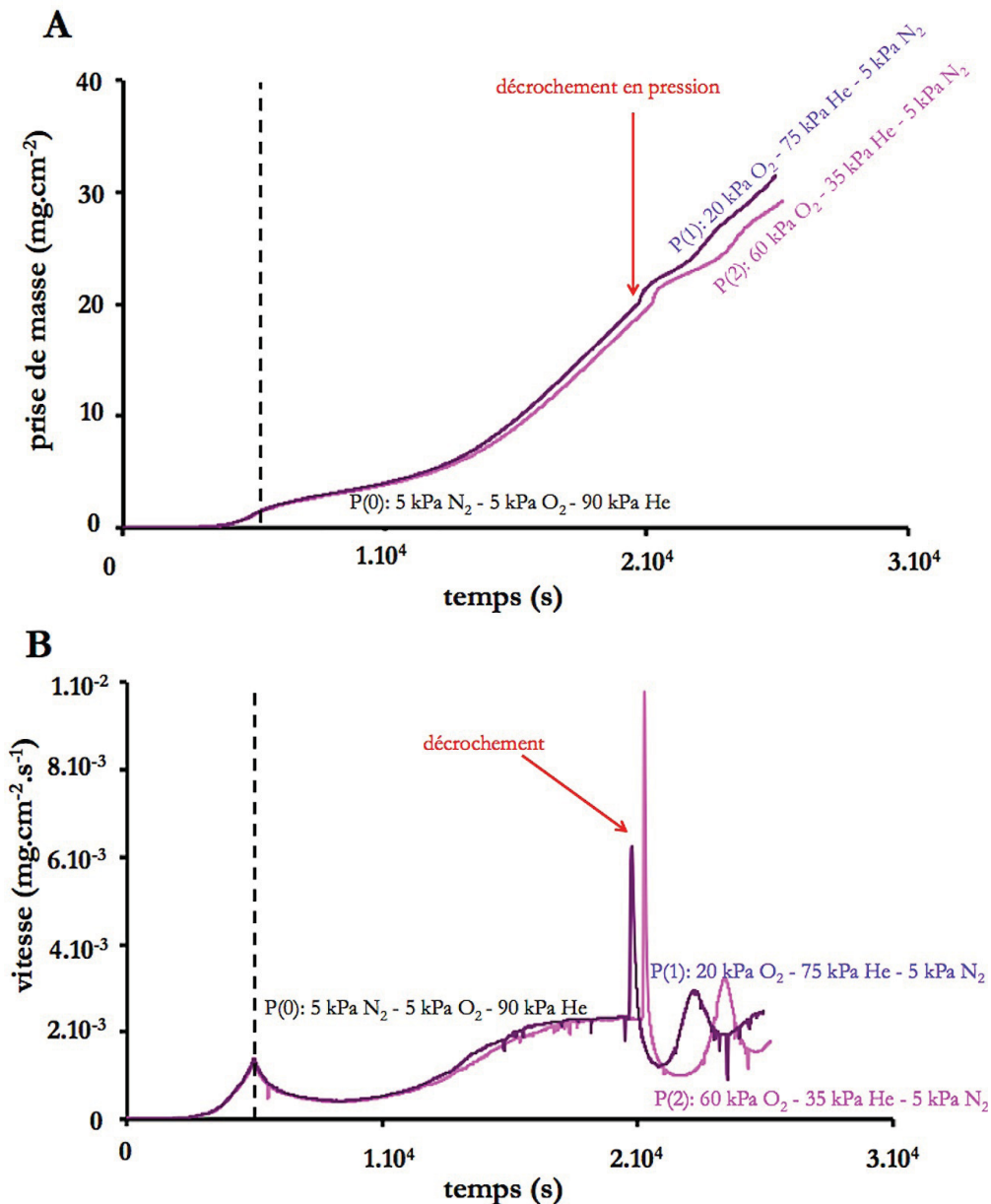


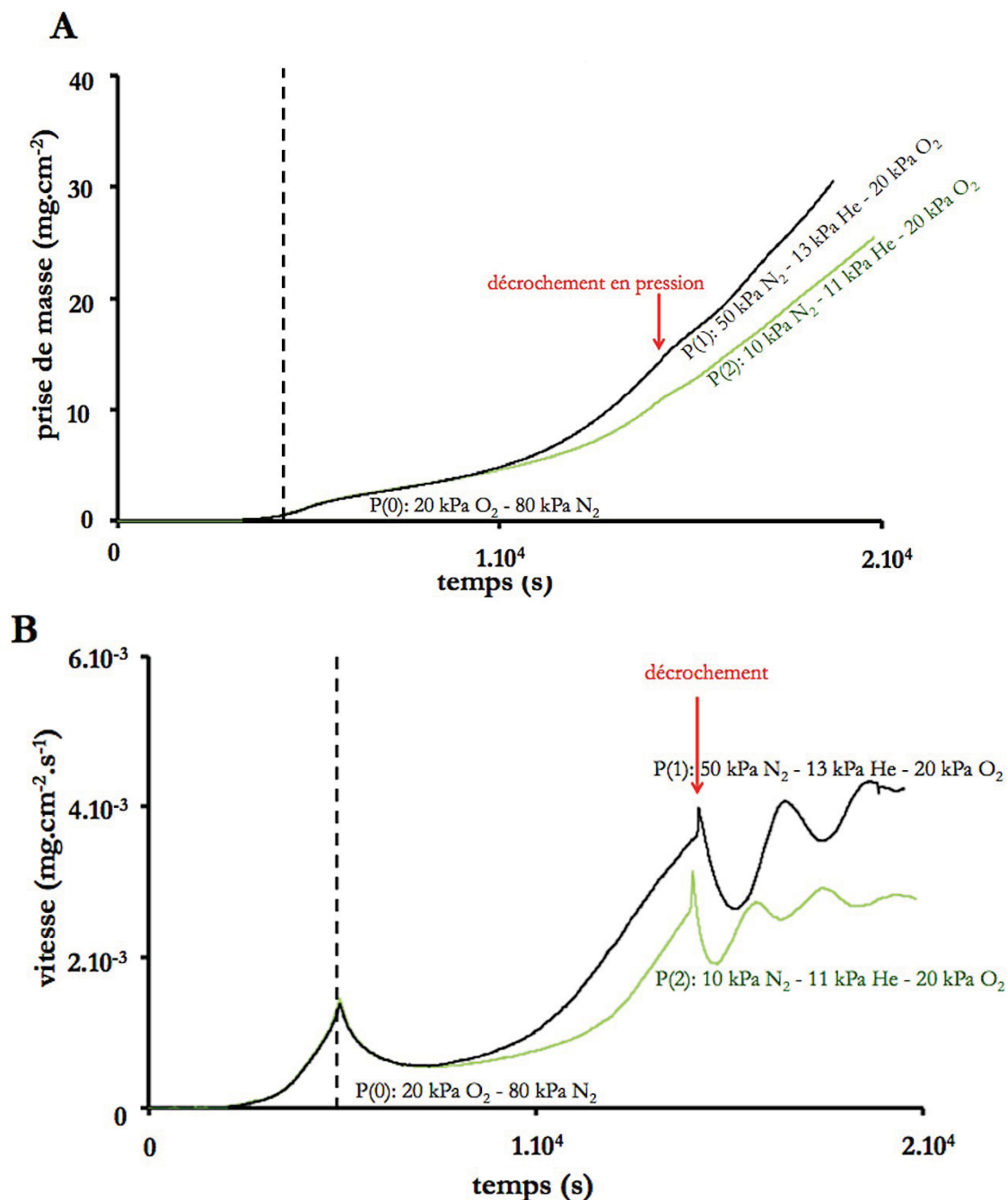
Figure 80 - Etude de  $\Phi$  en fonction de la pression partielle d'oxygène. Pour cette expérience, un mélange de 5%  $\text{O}_2$  - 5%  $\text{N}_2$  - 90% He est introduit dès la température ambiante. A  $20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $P(\text{O}_2)$  est modifiée ( $P(\text{N}_2)$  reste fixe). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.

Nous pouvons voir à la Figure 80 que les courbes de vitesse ne se stabilisent pas après le décrochement et présentent des oscillations. Il n'est donc pas possible d'estimer correctement les rapports des vitesses. La gamme de pression partielle d'oxygène étudiée est donc limitée de 5 kPa à 20 kPa (cf. Figure 79). Nous pouvons noter qu'au moment du décrochement, la vitesse augmente fortement (pic de vitesse). Comme nous l'avons vu dans le chapitre I (cf. Figure 33), ce pic de vitesse a également été observé par Evans et al. [87]. Evans et al. ont associé la présence du pic de vitesse à la réaction d'oxydation des précipités de ZrN présents qui surviendrait lorsque l'azote est supprimé du milieu réactionnel.

Nous avons initialement pensé qu'un phénomène d'oxydation cyclique des précipités de ZrN pouvait être la cause des oscillations mais l'observation d'échantillons retirés avant le décrochement et aux extrema des oscillations n'a pas permis de confirmer cette hypothèse.

L'étude de  $\Phi(P(N_2))$  a été réalisée en effectuant des décrochements pour une prise de masse de  $10 \text{ mg.cm}^{-2}$  dans des conditions initiales de fortes pressions partielles d'oxygène et d'azote (20%  $O_2$  - 80%  $N_2$ ) à 850 °C. Nous avons procédé à des diminutions de la pression partielle d'azote (de 80 kPa à 5 kPa), la pression partielle d'oxygène étant maintenue constante. Les courbes de prise de masse et de vitesse pour deux exemples de décrochements sont présentées à la Figure 81. Nous pouvons voir à la Figure 81 que les courbes de vitesse ne se stabilisent pas après le décrochement et présentent également des oscillations.

Suite à ces résultats et à ceux présentés à la Figure 80 lors de l'étude de  $\Phi(P(O_2))$ , il semblerait que les oscillations surviennent lorsque les conditions sont les moins favorables à la stabilisation des précipités de nitrure de zirconium (augmentation de la pression partielle d'oxygène à la Figure 80 ou diminution de la pression partielle d'azote à la Figure 81).



**Figure 81 - Étude de  $\Phi$  en fonction de la pression partielle d'azote. Pour cette expérience, un mélange de 20%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  est introduit dès la température ambiante. A 10  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $P(\text{N}_2)$  est modifiée ( $P(\text{O}_2)$  reste fixe). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.**

Ne pouvant pas estimer correctement les rapports des vitesses par diminution de la pression partielle d'azote, nous avons fait le choix de procéder à des augmentations de la pression partielle d'azote dans des conditions expérimentales telles que les courbes de prise de masse soient relativement similaires à celles observées sous 20%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$ . Ainsi, l'étude de  $\Phi(P(\text{N}_2))$  a été réalisée en effectuant des décrochements pour une prise de masse de 8  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans des conditions initiales de 20%  $\text{O}_2$  - 5%  $\text{N}_2$  - 75% He. La gamme de pression partielle d'azote étudiée est de 5 kPa à 80 kPa, la pression partielle d'oxygène étant maintenue constante. Les courbes de prise de masse et de vitesse pour deux exemples de décrochements sont présentées à la Figure 82. La méthode d'évaluation des vitesses de part et

d'autre du décrochement choisie est l'utilisation de la valeur de la vitesse après et avant décrochement (cf. ANNEXE D). Pour estimer l'erreur expérimentale sur la détermination des rapports des vitesses, deux expériences identiques ont été réalisées pour un décrochement en pression partielle d'azote de 5 kPa à 80 kPa.

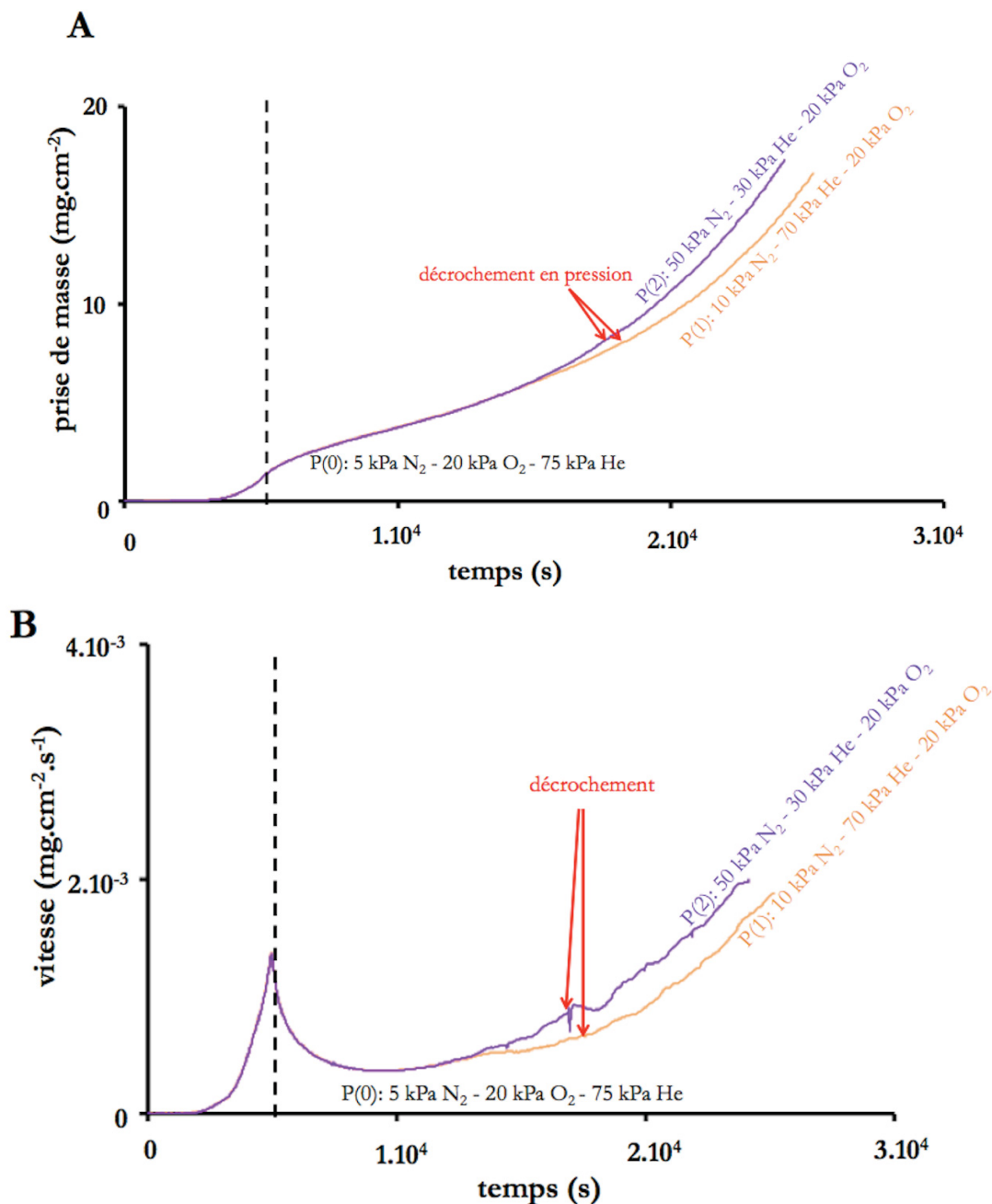


Figure 82 - Étude de  $\Phi$  en fonction de la pression partielle d'azote. Pour cette expérience, un mélange de 20%  $\text{O}_2$  - 5%  $\text{N}_2$  - 75%  $\text{He}$  est introduit dès la température ambiante. A  $8 \text{ mg.cm}^{-2}$ ,  $P(\text{N}_2)$  est modifiée ( $P(\text{O}_2)$  reste fixe). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.

L'étude de  $\Phi(P(\text{N}_2))$  a été réalisée en effectuant des décrochements pour une prise de masse de  $20 \text{ mg.cm}^{-2}$  dans des conditions initiales de faibles pressions partielles d'oxygène et d'azote (5%  $\text{O}_2$  - 5%  $\text{N}_2$  - 90%  $\text{He}$ ) à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nous avons procédé à des augmentations de la pression partielle d'azote

(de 5 kPa à 80 kPa), la pression partielle d'oxygène étant maintenue constante. Les courbes de prise de masse et de vitesse pour deux exemples de décrochements sont présentées à la Figure 83. La méthode d'évaluation des vitesses de part et d'autre du décrochement choisie est l'extrapolation de la vitesse avant décrochement (cf. ANNEXE D). Pour estimer l'erreur expérimentale sur la détermination des rapports des vitesses, deux expériences identiques ont été réalisées pour un décrochement en pression partielle d'azote de 5 kPa à 10 kPa et deux expériences identiques ont été réalisées pour un décrochement en pression partielle d'azote de 5 kPa à 80 kPa.

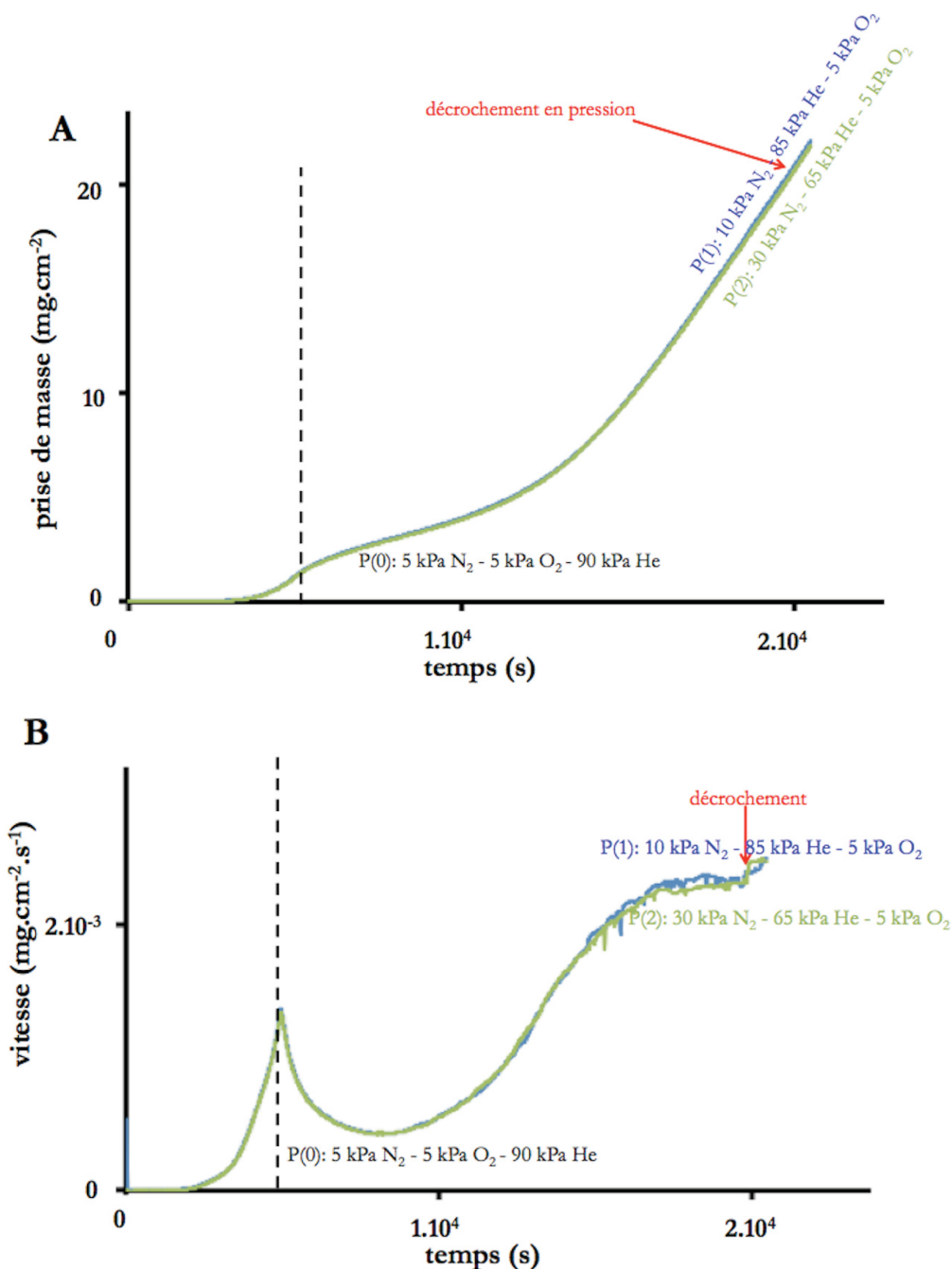


Figure 83 - Etude de  $\Phi$  en fonction de la pression partielle d'azote. Pour cette expérience, un mélange de 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He est introduit dès la température ambiante. A 20 mg.cm<sup>-2</sup>, P(N<sub>2</sub>) est modifiée (P(O<sub>2</sub>) reste fixe). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.

La Figure 84A représente la valeur moyenne des rapports des vitesses obtenus pour des conditions initiales en pression partielle d'oxygène et d'azote de 20% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 75% He et la Figure 84B représente la valeur moyenne des rapports des vitesses obtenus pour des conditions initiales en pression partielle d'oxygène et d'azote de 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He. La limite de confiance (à 80%) associée est également indiquée (cf. ANNEXE D). La Figure 84 montre que la réactivité surfacique de croissance est peu influencée par la pression partielle d'azote. Le rapport moyen obtenu est de  $1,04 \pm 0,06$  pour des conditions initiales de 20% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 75% He et de  $1,10 \pm 0,07$  pour des conditions initiales de 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He.

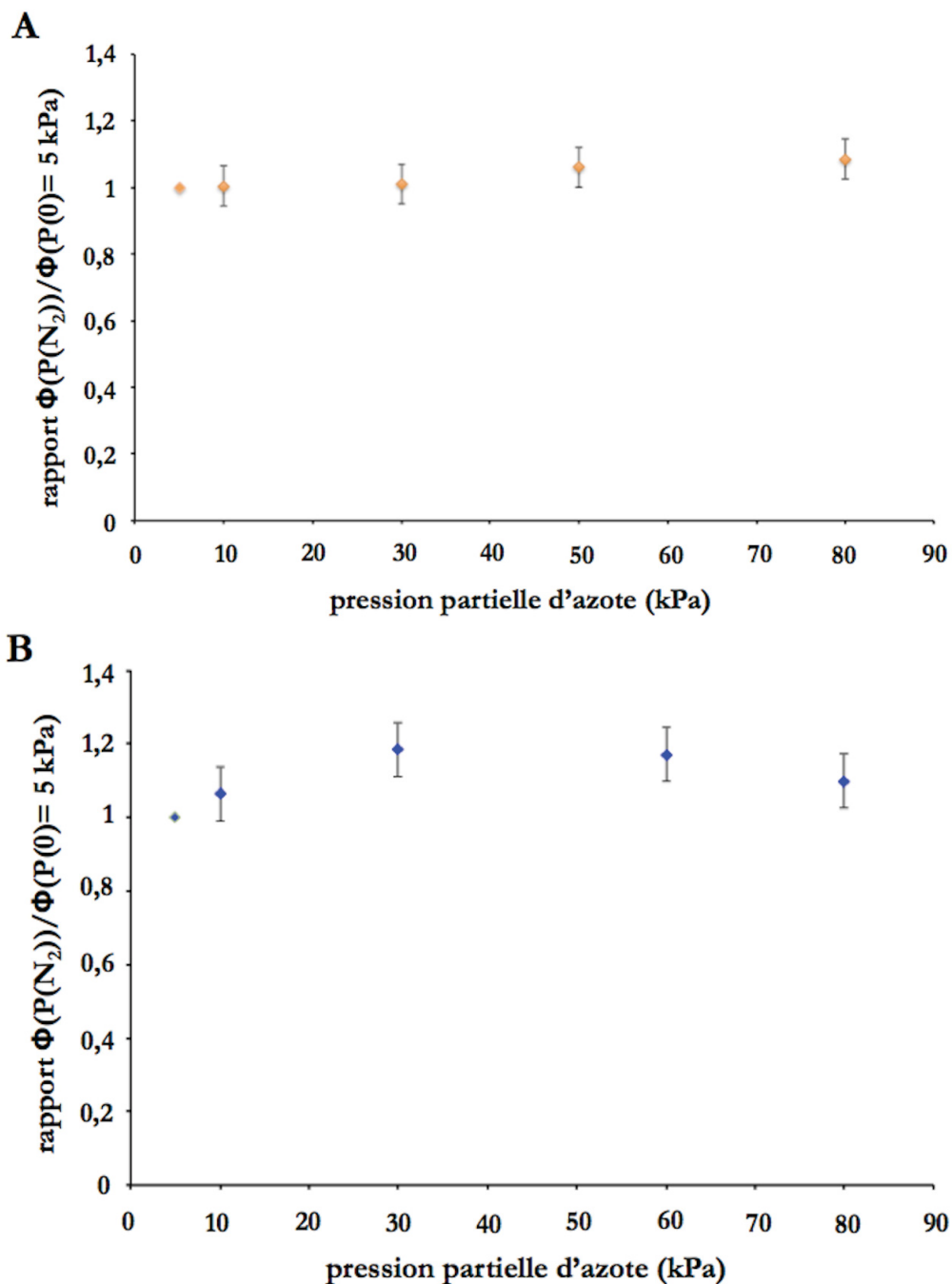


Figure 84 - Variation du rapport de  $\Phi$  en fonction de la pression partielle d'azote pour des conditions initiales de (A) 20% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 75% He et (B) 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He.



La Figure 85A montre la gamme des pressions partielles d'oxygène et d'azote où les variations de  $\Phi$  ont pu être étudiées et la Figure 85B montre la gamme des pressions partielles d'oxygène et d'azote où les courbes de vitesse présentent des oscillations après décrochement. Nous avons déjà observé ce type d'oscillations durant nos premiers essais d'analyse thermogravimétrique (cf. Figure 50 paragraphe II. 1. 1. 2.). Pour résumer, nous avons pu déterminer les variations de  $\Phi$  en procédant à des diminutions de la pression partielle d'oxygène (de 20 kPa à 1 kPa) et à des augmentations de la pression partielle d'azote (de 5 kPa à 80 kPa). Il n'a pas été possible d'estimer correctement les rapports des vitesses en procédant à des augmentations de pression partielle d'oxygène (5 kPa à 60 kPa) ou à des diminutions de pression partielle d'azote (80 kPa à 5 kPa).

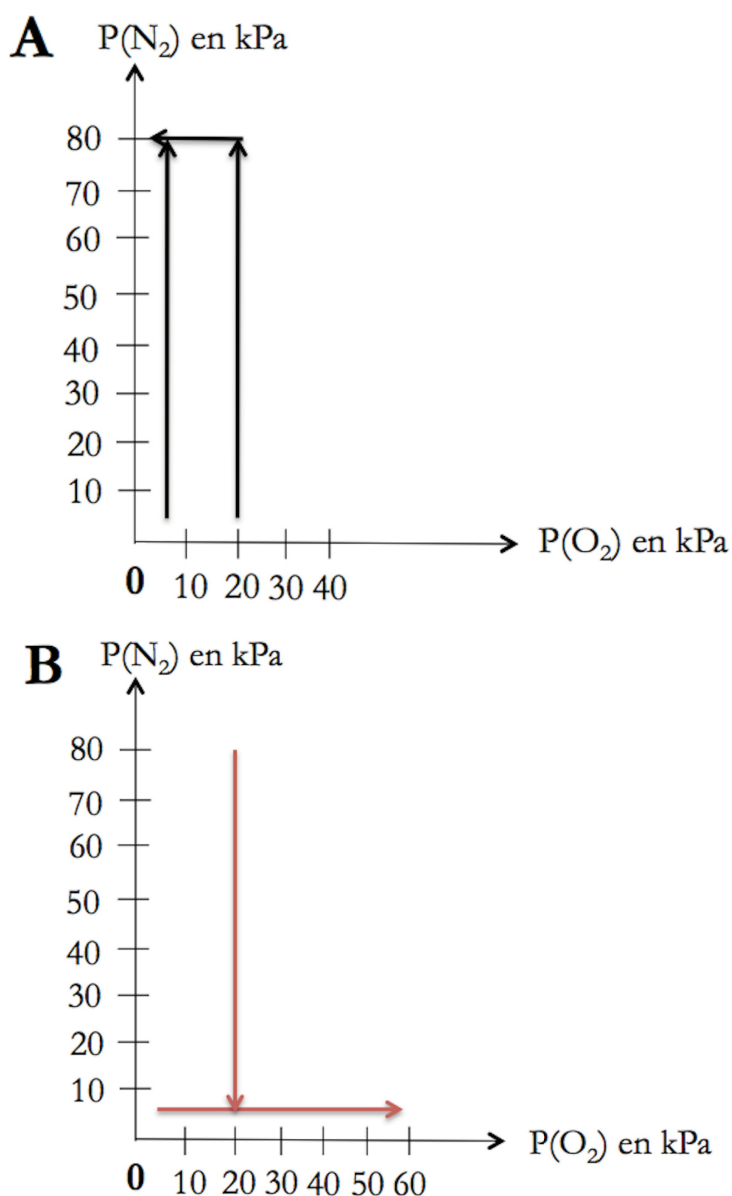


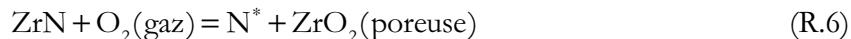
Figure 85 - Représentation des décrochements réalisés (A) ayant permis l'étude des variations de  $\Phi$  et (B) ayant conduit à des oscillations de la vitesse après décrochement.

### III. 3. 2. Proposition d'un mécanisme réactionnel

#### III. 3. 2. 1. Choix de la réaction

Au paragraphe II. 3., nous avons mis en évidence trois réactions permettant d'expliquer la progression auto-catalysée par ZrN du front de croissance des nodules :

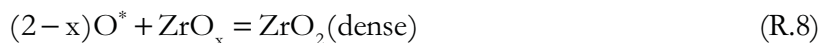
**Réaction d'oxydation du nitrure de zirconium par l'oxygène gazeux :**



**Réaction de nitruration du métal (solution solide  $\alpha$ -Zr(O) notée ZrO<sub>x</sub>) :**



**Réaction d'oxydation du métal par O\* :**



avec N\* et O\* : espèces adsorbées supposées très réactives.

Ces trois réactions différentes sous-entendent que trois mécanismes réactionnels différents ont lieu durant la transformation. Nous avons validé les tests de pseudo-stationnarité du système et du «  $\Phi.S_m$  », l'un des trois mécanismes réactionnels possède donc le régime cinétique limitant qui impose sa vitesse à toutes les autres étapes élémentaires de chacun des mécanismes.

L'étude de la réactivité surfacique de croissance en fonction des pressions partielles de gaz a montré qu'il existe une importante influence de l'oxygène alors que l'azote n'a pratiquement pas d'influence (cf. Figure 79 et Figure 84).

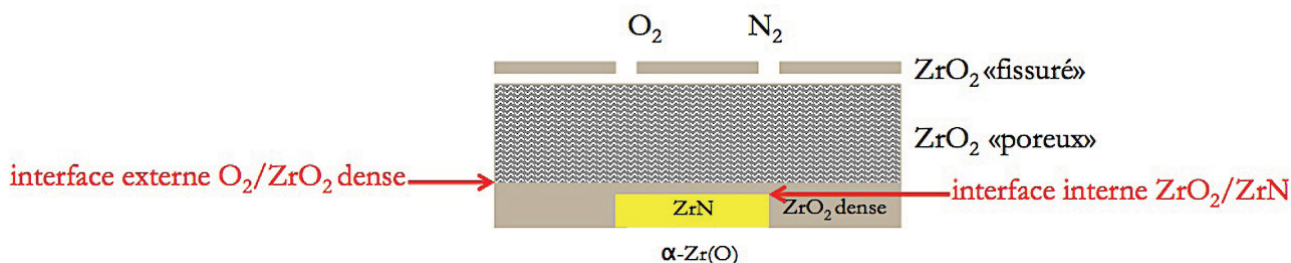
La réaction (R.7) met en jeu l'azote (N\*), produit de la réaction (R.6), mais ne fait pas intervenir l'oxygène gazeux. Le mécanisme réactionnel de la réaction de nitruration du métal ne contient donc pas le régime cinétique limitant. La réaction (R.8) met en jeu l'oxygène (O\*), produit de la réaction (R.7), qui est confiné entre d'autres phases au niveau de l'interface métal - oxyde, mais ne fait pas intervenir directement (c'est-à-dire dans l'équation bilan) l'oxygène gazeux provenant de l'extérieur du système. Par conséquent, le mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydation du métal ne contient pas le régime cinétique limitant. La réaction (R.6) est la seule à faire intervenir l'oxygène gazeux ; la vitesse de cette réaction est donc susceptible de dépendre de la pression partielle d'oxygène et pas de la pression partielle d'azote. Par conséquent, il est possible que la réaction d'oxydation des précipités de nitrure de zirconium contienne le régime cinétique limitant.

Nous allons donc nous intéresser à l'écriture du mécanisme de la réaction (R.6) et voir si une ou plusieurs expression(s) des réactivités surfaciques de croissances obtenues possède(nt) une dépendance en pression partielle d'oxygène en accord avec celle des expériences.

### III. 3. 2. Mécanisme réactionnel et expression de la réactivité surfacique de croissance

Le mécanisme réactionnel d'oxydation des précipités de nitrure de zirconium est décrit dans ce paragraphe. Les expressions des réactivités surfaciques de croissance de chaque étape élémentaire sont ensuite explicitées. Les interfaces réactionnelles mises en jeu lors de la réaction (R.6) sont schématisées à la Figure 86. Ce schéma fait apparaître trois types de zircone :

- $ZrO_2$  « fissuré » correspond à la couche de zircone «dense» formée dans le domaine pré-transitoire ;
- $ZrO_2$  « poreux » est située dans les nodules à l'aplomb des fissures et provient des réactions (R.6), (R.7) et (R.8) ;
- $ZrO_2$  « dense » provient de l'oxydation du métal (R.8).



**Figure 86 - Représentation schématique d'une zone dans le domaine post-transitoire et des interfaces réactionnelles du mécanisme d'oxydation de ZrN.**

Le mécanisme proposé pour la réaction (R.6) doit décrire la croissance de la zircone à partir du nitrure de zirconium. La couche de zircone ainsi formée et considérée comme « dense » a une épaisseur limitée, vraisemblablement très faible, du fait du phénomène de microfissuration (cf. paragraphe II. 3.) qui s'en suit. La diffusion de l'oxygène gazeux *via* la zircone « poreuse » pour atteindre l'interface externe mise en jeu dans la réaction (R.6) n'est pas limitante. En effet, si cette étape était l'étape déterminante, le front de croissance serait parallèle à la surface de l'échantillon. Or nous avons vu dans le chapitre II que les zones attaquées ont la forme de nodules. Le sens de développement de la couche de zircone à partir des précipités de ZrN est considéré comme interne car les défauts ponctuels de la zircone sont les lacunes anioniques qui sont créées à l'interface interne et *via* lesquelles les anions oxygène diffusent jusqu'à l'interface interne où ils forment une brique d'oxyde.

**Etape 1 :** l'oxygène gazeux traverse la couche d'oxyde poreuse et s'adsorbe à la surface de la zircone dense présente au niveau de l'interface externe  $O_2/ZrO_2$  dense (cf. Figure 87). Nous faisons ici l'hypothèse que l'oxygène s'adsorbe en se dissociant selon les hypothèses de Langmuir :



avec  $s$  : site d'adsorption vacant.

La réactivité surfacique de cette étape est donnée par la relation (III.15) :

$$\Phi_1 = k_1 \cdot P(O_2) \cdot [s]^2 - k'_1 [O-s]^2 \quad (\text{III.15})$$

avec  $[s]$  : nombre de sites d'adsorption par unité de surface ;

$[O-s]$  : nombre de sites occupés par l'oxygène par unité de surface ;

$k_1$  et  $k'_1$  : constantes cinétiques des deux demi-réactions.

**Etape 2** : l'oxygène adsorbé réagit avec des défauts de structure de la zircone (cf. Figure 87), les lacunes d'oxygène  $V_O^{\bullet\bullet}$  doublement ionisées, selon la réaction d'interface externe (IE):



avec  $O_{O(ZrO_2)}^x$  : ion oxygène en position normale dans le réseau de la zircone ;

$e'$  : électron de la zircone ;

$V_O^{\bullet\bullet}$  : lacune d'oxygène.

La réactivité surfacique de cette étape est donnée par la relation (III.16) :

$$\Phi_2 = k_2 \cdot [O-s] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]_{IE} \cdot [e']_{IE}^2 - k'_2 \cdot [s] \quad (\text{III.16})$$

avec  $k_2$  et  $k'_2$  : constantes cinétiques des deux demi-réactions.

**Etape 3** : l'oxygène en position normale diffuse par l'intermédiaire des lacunes (cf. Figure 87) de l'interface externe (IE) vers l'interface interne (II). Les lacunes et les électrons se déplacent en sens inverse des anions. Le flux de diffusion est donné par la première loi de Fick en l'absence de phénomènes pouvant modifier le flux.



La réactivité surfacique de croissance de l'étape (E.3a) est donnée par la relation (III.17)

$$\Phi_{3a} = \frac{D_{V_O^{\bullet\bullet}}}{l_0} \cdot ([V_O^{\bullet\bullet}]_{II} - [V_O^{\bullet\bullet}]_{IE}) \quad (\text{III.17})$$

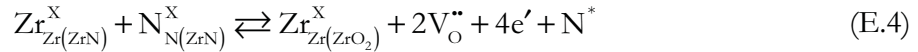
La réactivité surfacique de croissance de l'étape (E.3b) est donnée par la relation (III.18)

$$\Phi_{3b} = \frac{D_{e'}}{l_0} \cdot ([e']_{II} - [e']_{IE}) \quad (\text{III.18})$$

avec  $D$  : coefficient de diffusion en  $m^2 \cdot s^{-1}$ ;

$l_0$  : longueur arbitraire de 1 m.

**Etape 4 :** les lacunes d'oxygène sont créées par la réaction d'interface interne (II) qui correspond à l'apparition d'une unité de structure du réseau de la zirconite aux dépens du nitrure de zirconium (cf. Figure 87):



avec  $\text{Zr}_{\text{Zr}(\text{ZrN})}^{\text{X}}$  et  $\text{Zr}_{\text{Zr}(\text{ZrO}_2)}^{\text{X}}$  : ion zirconium en position normale dans le réseau de ZrN et de  $\text{ZrO}_2$ ;

$\text{N}_{\text{N}(\text{ZrN})}^{\text{X}}$  : ion azote en position normale dans le réseau de ZrN.

La réactivité surfacique de cette étape est donnée par la relation (III.19) :

$$\Phi_4 = k_4 - k'_4 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]_{\text{II}}^2 \cdot [\text{e}']_{\text{II}}^4 \cdot [\text{N}^*] \quad (\text{III.19})$$

avec  $k_4$  et  $k'_4$  : constantes cinétiques des deux demi-réactions.

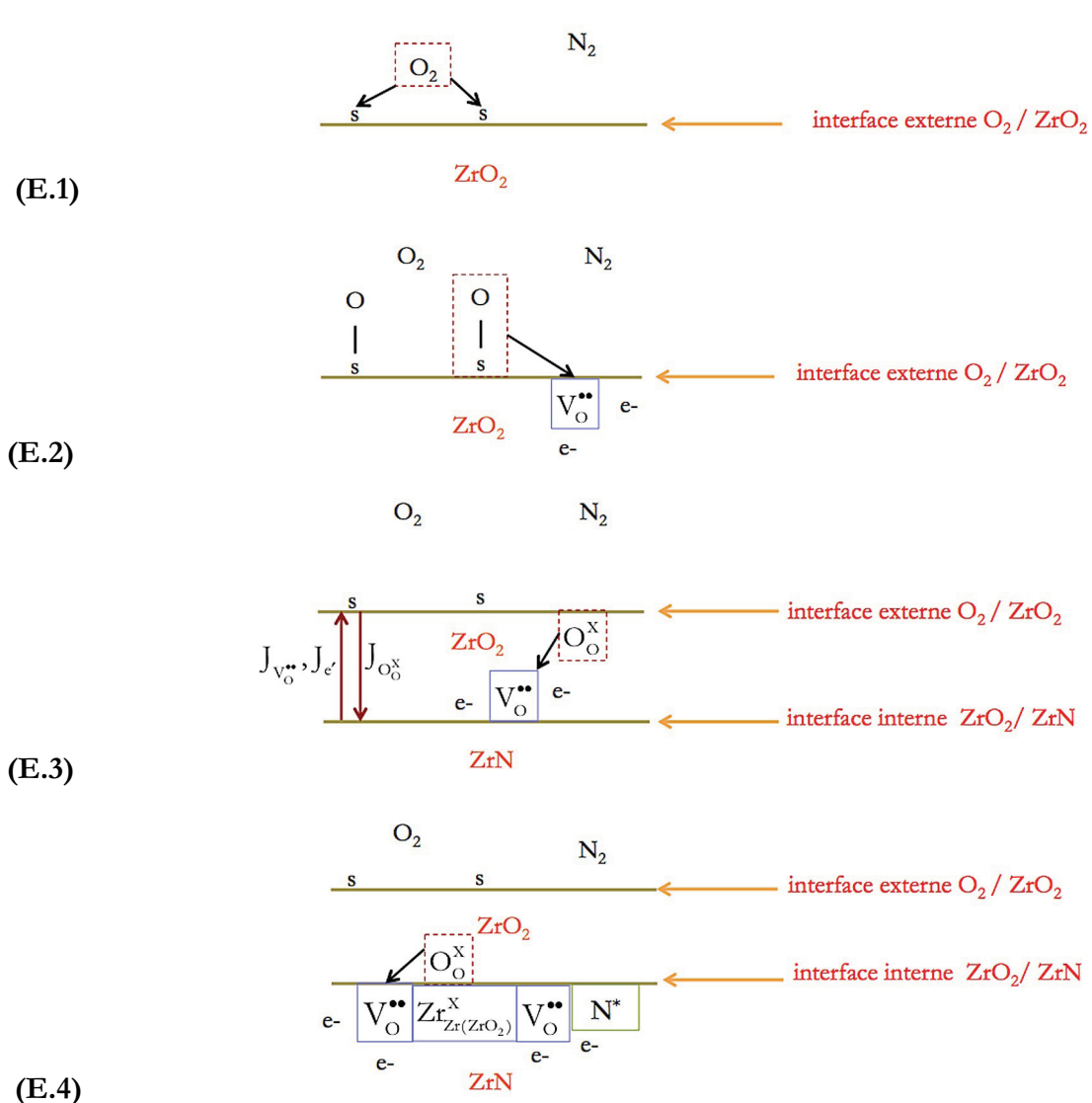


Figure 87 - Représentation des étapes élémentaires du mécanisme de croissance de la zirconite à partir des précipités de nitrure de zirconium.

La valeur du coefficient multiplicateur attribué à chaque étape élémentaire pour permettre de retrouver la réaction (R.6) est représentée dans le Tableau 12.

**Tableau 12 - Valeurs des coefficients multiplicateurs  $\lambda_i$  attribués à chaque étape élémentaire i.**

Etape	Coefficient multiplicateur $\lambda_i$
$O_2 + 2s \rightleftharpoons 2O - s$	1
$O - s + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \rightleftharpoons O_{O(ZrO_2)}^X + s$	2
$\begin{cases} V_{O(II)}^{\bullet\bullet} \dashrightarrow V_{O(IE)}^{\bullet\bullet} \\ O_{O(IE)}^X \dashrightarrow O_{O(II)}^X \end{cases}$	2
$e'_{II} \dashrightarrow e'_{IE}$	4
$Zr_{Zr(ZrN)}^X + N_{N(ZrN)}^X \rightleftharpoons Zr_{Zr(ZrO_2)}^X + 2V_O^{\bullet\bullet} + 4e' + N^*$	1

A ce stade, le mécanisme réactionnel proposé conduit à quatre expressions possibles de la réactivité surfacique de croissance de  $ZrO_2$  dense à partir de  $O_2(g)$  et de  $ZrN$  en supposant que chaque étape élémentaire peut être déterminante : adsorption, réaction d'interface externe, diffusion et réaction d'interface interne.

Pour chaque étape supposée déterminante, le calcul de la réactivité surfacique de croissance  $\Phi$  à partir de l'expression (III.15), (III.16) et (III.19) est possible grâce à la résolution d'un système d'équations obtenu en considérant d'une part que les autres étapes élémentaires sont à l'équilibre, et d'autre part que la zircone dense formée est électriquement neutre.

L'hypothèse d'électroneutralité s'écrit selon la relation (III.20) :

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e'] \quad (III.20)$$

La conservation des sites d'adsorption selon les hypothèses de Langmuir s'écrit :

$$[O - s] + [s] = N_{\max} \quad (III.21)$$

Selon les hypothèse de Langmuir, les gaz s'adsorbent en monocouche, le nombre de sites d'adsorption est limité ( $N_{\max}$ ), il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et tous les sites sont équivalents (une molécule adsorbée ne modifie pas les sites voisins).



A ces équations, il faut ajouter les équations traduisant le fait que les réactions (R.7) et (R.8) sont à l'équilibre puisque aucune de ces deux réactions ne contient l'étape déterminante.

Ainsi, la constante d'équilibre de la réaction (R.7) s'écrit :

$$K_{(R.7)} = \frac{[O^*]^x}{[N^*]} \quad (III.22)$$

Et la constante d'équilibre de la réaction (R.8) s'écrit :

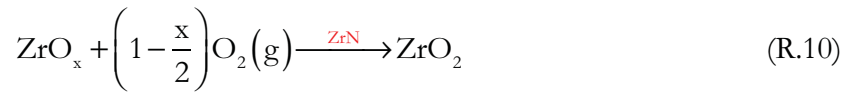
$$K_{(R.8)} = \frac{1}{[O^*]^{2-x}} \quad (III.23)$$

Ainsi, les concentrations en  $O^*$  et  $N^*$  sont fixées par les équations (III.22) et (III.23) :

$$[O^*]^x = \frac{1}{K_{(R.8)}^{2-x}} \quad (III.24)$$

$$[N^*] = \frac{1}{K_{(R.7)} \cdot K_{(R.8)}^{2-x}} \quad (III.25)$$

La succession des réactions (R.6), (R.7) et (R.8) donne la réaction bilan suivante :



La constante d'équilibre global s'écrit :

$$K = \frac{1}{P(O_2)_{eq}^{1-\frac{x}{2}}} \quad (III.26)$$

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre global en fonction des constantes d'équilibre des différentes étapes élémentaires du mécanisme d'oxydation de ZrN et des réactions (R.7) et (R.8) :

$$K = K_1^{1-\frac{x}{2}} \cdot K_2^{2\left(1-\frac{x}{2}\right)} \cdot K_4^{1-\frac{x}{2}} \cdot K_{(R.7)}^{1-\frac{x}{2}} \cdot K_{(R.8)}^{\frac{x}{2}} \quad (III.27)$$

Nous obtenons ainsi :

$$K^{\frac{2}{2-x}} = \frac{1}{P(O_2)_{eq}} = K_1 \cdot K_2^2 \cdot K_4 \cdot K_{(R.7)} \cdot K_{(R.8)}^{\frac{x}{2-x}} \quad (III.28)$$

A présent, nous pouvons donner un exemple de calcul de  $\Phi$ , en supposant que l'étape de réaction d'interface externe (E.2) est déterminante, c'est-à-dire :

$$K = \frac{k_2}{k'_2} \quad (III.29)$$

Toutes les autres étapes sont donc supposées à l'équilibre, cela conduit pour les étapes d'adsorption et d'interface interne à :

$$K_1 = \frac{[O-s]^2}{P(O_2) \cdot [s]^2} \quad (III.30)$$

$$K_4 = [V_O^{\bullet\bullet}]_{II}^2 \cdot [e']_{II}^4 \cdot [N^*] \quad (III.31)$$

Pour les diffusions, il n'y a pas d'accumulation d'intermédiaires réactionnels :

$$[V_O^{\bullet\bullet}]_{II} = [V_O^{\bullet\bullet}]_{IE} \quad (III.32)$$

$$[e']_{II} = [e']_{IE} \quad (III.33)$$

A partir des équations (III.21) et (III.30), on obtient :

$$[O-s] = \sqrt{K_1 \cdot P(O_2)} \cdot [s] = \frac{\sqrt{K_1 \cdot P(O_2)}}{1 + \sqrt{K_1 \cdot P(O_2)}} \quad (III.34)$$

A partir des équations (III.25), (III.31), (III.32) et (III.33), on obtient :

$$[V_O^{\bullet\bullet}]_{IE} \cdot [e']_{IE}^2 = \sqrt{\frac{K_4}{[N^*]}} = \sqrt{K_4 \cdot K_{(R.7)} \cdot K_{(R.8)}^{\frac{x}{2-x}}} \quad (III.35)$$

L'expression de la réactivité surfacique de l'étape 2 donnée par la relation (III.16) peut également s'écrire sous la forme :

$$\Phi_2 = k_2 \cdot [O-s] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]_{IE} \cdot [e']_{IE}^2 \cdot \left( 1 - \frac{k'_2}{k_2} \cdot \frac{[s]}{[O-s] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]_{IE} \cdot [e']_{IE}^2} \right) \quad (III.36)$$

A partir des équations (III.29), (III.30), (III.34) et (III.35), on obtient alors l'expression :

$$\Phi_2 = k_2 \cdot \sqrt{K_1 \cdot K_4 \cdot K_{(R.7)} \cdot K_{(R.8)}^{\frac{x}{2-x}}} \cdot \frac{\sqrt{P(O_2)}}{1 + \sqrt{K_1 \cdot P(O_2)}} \cdot \left( 1 - \frac{1}{K_2 \cdot \sqrt{P(O_2)} \cdot \sqrt{K_1 \cdot K_4 \cdot K_{(R.7)} \cdot K_{(R.8)}^{\frac{x}{2-x}}}} \right) \quad (III.37)$$

A partir de l'égalité (III.28), on obtient finalement :

$$\Phi_2 = k_2 \cdot \sqrt{K_1 \cdot K_4 \cdot K_{(R.7)} \cdot K_{(R.8)}^{\frac{x}{2-x}}} \cdot \frac{\sqrt{P(O_2)_{exp}}}{1 + \sqrt{K_1 \cdot P(O_2)_{exp}}} \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{P(O_2)_{eq}}{P(O_2)_{exp}}} \right) \quad (III.38)$$

En supposant chacune des étapes du mécanisme de croissance comme étant déterminante et en procédant de la même façon que celle présentée dans cet exemple, nous obtenons les expressions présentées au Tableau 13.

**Tableau 13 - Expression des réactivités surfaciques de croissance.**  $k_i$  désigne la constante cinétique de l'étape (i),  $K_i$  la constante d'équilibre de l'étape (i),  $P(O_2)_{\text{exp}}$  la pression d'oxygène dans le cadre de nos essais et  $P(O_2)_{\text{eq}}$  la pression d'oxygène à l'équilibre.

Etape	Réactivité surfacique de croissance
E.1	$\Phi_1 = k_1 \cdot P(O_2)_{\text{exp}} \cdot \frac{K_2^2 \cdot K_4 \cdot K_{(R-7)} \cdot K_{(R-8)}^{\frac{x}{2-x}}}{\left(1 + K_2 \cdot \sqrt{K_4 \cdot K_{(R-7)} \cdot K_{(R-8)}^{\frac{x}{2-x}}}\right)^2} \cdot \left(1 - \frac{P(O_2)_{\text{eq}}}{P(O_2)_{\text{exp}}}\right)$
E.2	$\Phi_2 = k_2 \cdot \sqrt{K_1 \cdot K_4 \cdot K_{(R-7)} \cdot K_{(R-8)}^{\frac{x}{2-x}}} \cdot \frac{\sqrt{P(O_2)_{\text{exp}}}}{1 + \sqrt{K_1 \cdot \sqrt{P(O_2)_{\text{exp}}}}} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{P(O_2)_{\text{eq}}}{P(O_2)_{\text{exp}}}}\right)$
E.3a	$\Phi_{3a} = \frac{D_{V_0}}{l_0} \cdot \frac{\left(K_4 \cdot K_{(R-7)} \cdot K_{(R-8)}^{\frac{x}{2-x}}\right)^{1/6}}{2^{2/3}} \cdot \left(1 - \left(\frac{P(O_2)_{\text{eq}}}{P(O_2)_{\text{exp}}}\right)^{1/6}\right)$
E.4	$\Phi_4 = k_4 \cdot \left(1 - \frac{P(O_2)_{\text{eq}}}{P(O_2)_{\text{exp}}}\right)$

Les conditions expérimentales de nos essais sont telles que la pression d'oxygène  $P(O_2)_{\text{exp}}$  est très supérieure à la pression à l'équilibre  $P(O_2)_{\text{eq}}$ , il est donc possible de négliger le terme d'écart à l'équilibre

$$\left(\frac{P(O_2)_{\text{eq}}}{P(O_2)_{\text{exp}}} \ll 1\right).$$

### III. 3. 2. 3. Confrontation des lois de $\Phi$ à l'expérience

La réactivité surfacique de croissance de l'étape 1 (adsorption) varie linéairement avec la pression partielle d'oxygène. Cette loi de variation ne correspond pas aux résultats expérimentaux obtenus pour  $\Phi$  (Figure 79). La réactivité surfacique de croissance des étapes 3.a et 4 (diffusion et réaction d'interface interne) est indépendante de la pression partielle en oxygène, ce qui ne correspond pas non plus aux résultats expérimentaux.

Seule la loi d'évolution de la réactivité surfacique de croissance de l'étape 2 (réaction d'interface externe) permet de rendre compte des variations expérimentales. En effet, les valeurs expérimentales des rapports de vitesse  $\Phi(P(O_2))/\Phi(P(O_2)=20 \text{ kPa})$  peuvent être ajustées correctement par la loi homographique :

$$\Phi_2 = a \cdot \frac{\sqrt{P(O_2)_{\text{exp}}}}{1 + b \cdot \sqrt{P(O_2)_{\text{exp}}}}$$

$$\text{avec } a = k_2 \cdot \sqrt{K_1 \cdot K_4 \cdot K_{(R-7)} \cdot K_{(R-8)}^{\frac{x}{2-x}}}$$

$$\text{et } b = \sqrt{K_1}$$
(III.39)

La méthode de régression utilisée est la méthode des moindres carrés. La Figure 88 montre l'ajustement obtenu avec  $a = 2,3$  et  $b = 0,06$ . Nous pouvons donc en déduire la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption :  $K_1 = 3,6 \cdot 10^{-3}$ .

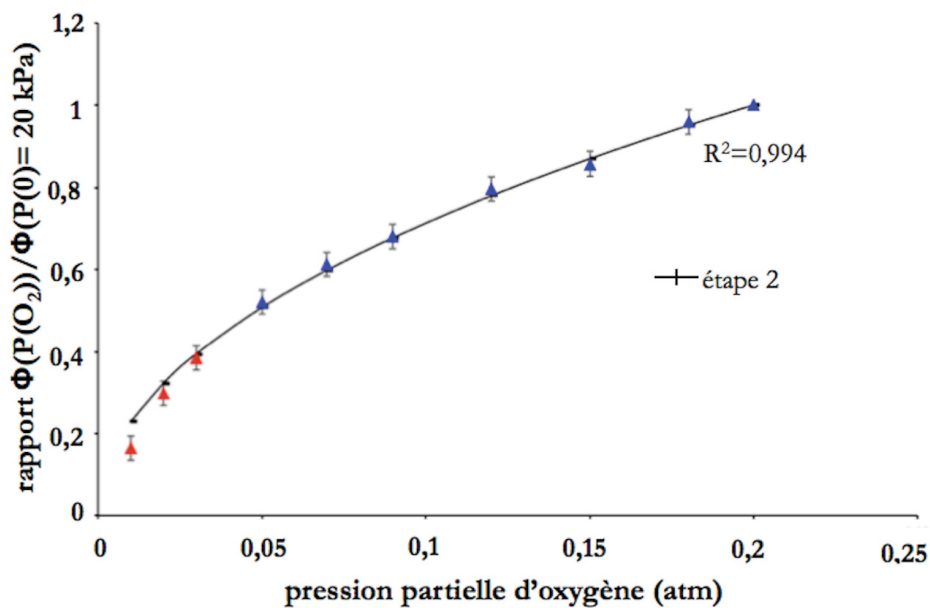


Figure 88 - Ajustement des variations de la réactivité surfacique de croissance par une loi homographique en racine de  $P(O_2)$ .

### III. 3. 3. Conclusions

Durant le domaine post-transitoire, les tests de pseudo-stationnarité du système et du «  $\Phi \cdot S_m$  » ont été validés, ce qui a mis en évidence l'existence d'un régime cinétique limitant. Ainsi, malgré la complexité du système réactionnel, il nous est possible de simplifier l'expression de la vitesse de corrosion. Or, nous avons supposé dans le paragraphe II. 3. qu'une succession de trois réactions permettait de rendre compte de la progression du front de croissance des nodules. La validation des hypothèses de modélisation implique que parmi les trois réactions du chemin réactionnel proposé, il existe une réaction dans laquelle se trouve l'étape déterminante. Suite à l'étude des variations de  $\Phi$  avec la pression partielle des gaz, qui a montré que la vitesse dépend fortement de la pression partielle en oxygène, nous en avons déduit que les réactions d'oxydation et de nitruration du métal ne contenaient pas l'étape déterminante. Nous avons alors écrit le mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydation de ZrN sous

la forme d'une succession d'étapes élémentaires. Les expressions des réactivités surfaciques de croissance  $\Phi$  en considérant chaque étape du mécanisme de croissance comme étant déterminante ont été calculées. La confrontation des expressions de  $\Phi$  aux rapports des vitesses issus des décrochements en pression partielle d'oxygène nous a permis de mettre en évidence que l'étape déterminante est la réaction d'interface externe du mécanisme réactionnel d'oxydation du nitrure de zirconium.

L'influence importante de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse de corrosion traduit l'équilibre d'adsorption de l'oxygène gazeux à la surface de la zircone qui croît par oxydation des précipités de ZrN (isotherme de Langmuir). La pression partielle d'azote a quant à elle peu d'influence sur la vitesse de corrosion puisque la phase ZrN (une fois formée) se régénère au fur et à mesure de l'avancée des nodules. Cependant, si la pression partielle d'azote devient nulle, la phase ZrN n'est plus stable car les conditions thermodynamiques locales ne sont plus favorables à la formation de ZrN (cf. paragraphe II. 3.) et la dégradation catastrophique s'arrête (le catalyseur est définitivement consommé). De la même manière, si la pression partielle d'oxygène devient nulle, la réaction d'oxydation des précipités de ZrN n'est plus possible et la succession des trois réactions s'arrête.

La fonction d'espace  $S_m$  correspond à la surface molaire de l'interface où est localisée l'étape déterminante (réaction d'interface externe du mécanisme d'oxydation des précipités de ZrN) ; les précipités de ZrN étant répartis le long de l'interface nodule - métal, nous pouvons considérer que la fonction  $S_m$  correspond à l'évolution de la surface interne des nodules au cours du temps.

### III. 4. Etude de la fonction d'espace : modèle de $S_m$

Dans le cas de la corrosion sous air, nous avons pu voir que des fissures apparaissent à la surface de la zircone dense, entraînant la croissance des nodules. Le nombre de nodules augmente au cours du temps, chaque nodule se développant dans les trois directions de l'espace (de manière quasi-isotrope). De plus, la localisation des nodules revêt un caractère aléatoire. Il devrait donc être possible de transposer le modèle de Mampel [82] qui permet de calculer la vitesse d'une réaction par germination en surface puis croissance isotrope d'une nouvelle phase dans le cas d'un solide divisé. Ce modèle a été par la suite étudié par Delmon [112]. Cette partie décrit le principe de calcul par le modèle de Mampel, l'établissement de l'expression de la fonction  $S_m$  puis la confrontation aux expériences et la détermination des paramètres par ajustement aux courbes expérimentales de vitesse.

### III. 4. 1. Principe du modèle de germination - croissance de Mampel

Le modèle de Mampel permet de décrire le processus de germination par une approche statistique. Il s'applique donc avec une bonne approximation aux phénomènes qui mettent en jeu un grand nombre de germes comme c'est le cas avec les solides divisés.

**Remarque :** En ce qui concerne les échantillons de Zy4 étudiés (plaquettes de surface totale de l'ordre de 1 cm<sup>2</sup>), se pose le problème de la représentativité de l'échantillon par rapport aux quantités de poudre généralement utilisées pour déterminer la vitesse expérimentale ; par exemple un échantillon de 20 mg de poudre de 1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> expose une surface 200 fois plus grande aux gaz qu'une plaquette de Zy4.

L'apparition des germes est fonction d'un grand nombre de paramètres tels que la nature du solide, la température, la pression des gaz qui réagissent ou encore le temps. Dans le modèle de Mampel, la probabilité d'apparition des germes est considérée comme uniforme, c'est-à-dire que la germination a lieu avec une probabilité égale en n'importe quel point de la surface.

L'une des lois mathématiques proposées par Delmon [112] pour décrire la fréquence de germination lorsque la probabilité est uniforme est la germination à vitesse constante qui est indépendante du temps : la fréquence surfacique de germination qui décrit le nombre de germes qui apparaît par unité de temps et de surface (nombre de germes.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) a une valeur finie  $\gamma$ .

Ce calcul repose sur les hypothèses suivantes (voir ANNEXE E) :

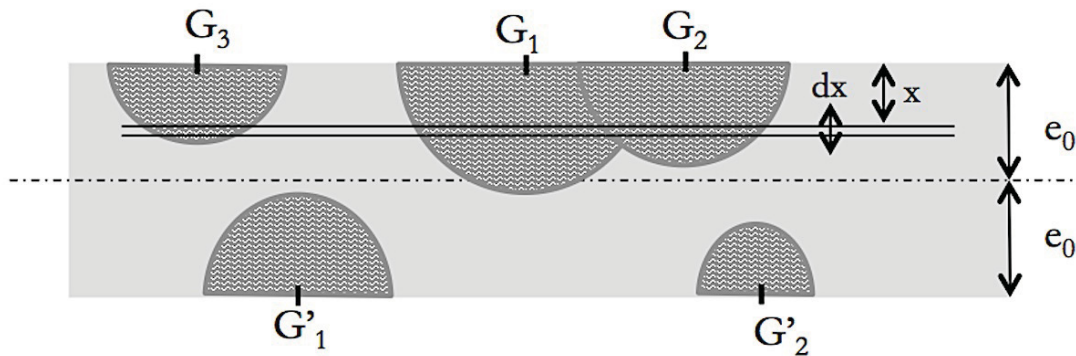
- tous les germes ont la même forme et donc le même volume s'ils sont nés au même instant ;
- les échantillons ont une forme bien définie (plaquette suffisamment mince pour que les transformations que subissent les bords soient négligeables, sphère ou cylindre) ;
- la germination est uniforme : le nombre de germes réels présents sur des surfaces d'étendue égale localisées au hasard se répartit suivant une loi binomiale ;
- la croissance des germes se fait de manière isotrope ou quasi-isotrope (elle se produit à la même vitesse suivant les trois directions de l'espace) ;
- la vitesse de croissance du germe  $k_i$  (m.s<sup>-1</sup>) est constante au cours du temps et l'étape déterminante du mécanisme de croissance est située à l'interface entre les deux phases. Dans la suite, nous considérerons que la fissuration de la couche de zirconite initiale correspond au processus de germination, et que les nodules sont le résultat de la croissance de ces germes. Dans ce cas, la relation entre la vitesse avec laquelle le rayon du germe augmente et la réactivité surfacique de croissance est exprimée selon :

$$k_i = \Phi \cdot V_m(Zr) \quad (\text{III.40})$$

avec  $V_m(Zr)$  : volume molaire de zirconium en m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.



Johnson et Mehl [81] puis Mampel [82] ont eu recours à une méthode de calcul du degré d'avancement basé sur la loi de Poisson qui permet de prédire le nombre d'évènements indépendants sur une durée fixée à partir d'une fréquence moyenne constante. Le schéma de la Figure 89 représente une plaquette en cours de transformation, les points  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ ,  $G'_1$  et  $G'_2$  représentant les lieux d'apparition des germes (donc pour cette étude : des fissures).



**Figure 89 - Représentation en coupe d'une plaquette en cours de transformation.**

Le calcul consiste d'abord à découper la plaquette d'épaisseur  $2e_0$  en tranches d'épaisseur  $dx$ , à une profondeur  $x$  de part et d'autre du plan médian (cf. Figure 89). Lorsque l'épaisseur  $dx$  des tranches est très faible, la fraction transformée de chaque tranche à un temps donné se calcule à partir de la surface occupée par les intersections entre les hémisphères issus de la croissance des germes (ou nodules) et le plan correspondant. Les germes (ou fissures) étant supposés apparaître de manière aléatoire et avec une fréquence surfacique constante ( $\gamma$ ), l'image obtenue à un temps  $t$  donné sur un plan de profondeur  $x$  est identique à celle de disques jetés au hasard sur une surface. Ces disques peuvent «tomber» sur une zone où la surface est déjà recouverte par un disque apparu à un temps antérieur à  $t$  ; ils correspondent à des germes appelés «germes fantômes» et se développent à l'intérieur des disques initialement présents. De plus, il peut arriver que des disques se chevauchent ; cette situation correspond au «recouvrement des germes». La prise en compte de germes fantômes et du recouvrement des germes pour le calcul de la vitesse n'est pas aisée. Une autre alternative, et c'est tout le mérite de Johnson et Mehl ainsi que Mampel, a consisté à faire le calcul de la partie non transformée. Ainsi, pour une tranche située à la profondeur  $x$  et des disques tous identiques, la fraction de surface non transformée peut s'exprimer à partir d'une loi de Poisson en considérant la probabilité pour qu'aucun point jeté au hasard ne tombe à l'intérieur d'un disque :

$$w(x, t, \tau) = \exp(-N(x, t, \tau) \cdot S(x, t, \tau)) \quad (\text{III.41})$$

où  $N(x, t, \tau)$  et  $S(x, t, \tau)$  sont respectivement le nombre de disques apparus à l'instant  $\tau$  inférieur à  $t$  et leur surface.

Pour l'ensemble des germes apparus entre 0 et t et donc l'ensemble des disques de différentes surfaces, la probabilité est le produit des probabilités calculées à chaque date d'apparition des germes, ce qui conduit à :

$$w(x, t) = \exp\left(-\int_0^t \gamma \cdot S(x, t, \tau) d\tau\right) \quad (\text{III.42})$$

La fréquence d'apparition des germes (ou fissures) étant supposée constante,  $\gamma d\tau$  représente le nombre de germes apparus par unité de surface pendant le temps  $d\tau$ . Si le nombre de disques est suffisamment grand pour obtenir l'image statistique moyenne représentant l'image réelle (c'est-à-dire si le nombre de germes ou de nodules est très élevé), ce mode de calcul est approprié. Il présente toutefois des inconvénients dès lors que le nombre d'évènements est limité. Cependant, le fait que les courbes expérimentales ne sont pas reproductibles durant le domaine post-transitoire s'explique justement par un nombre de fissurations et de nodules par plaquette étudiée relativement faible. Nous verrons ultérieurement comment il est possible de traduire cet écart entre la réalité physique et les hypothèses du modèle.

Les détails du calcul conduisant à l'équation (III.42) sont donnés en ANNEXE E.

### III. 4. 2. Expression du degré d'avancement lié à l'apparition et à la croissance des nodules

En considérant que la surface de l'une des faces de l'échantillon est égale à l'unité et que sa hauteur est  $2e_0$ , la fraction transformée totale s'obtient en faisant la somme des fractions transformées  $\alpha(x, t)dx$  dans chaque tranche d'épaisseur  $dx$  parallèle aux faces. L'échantillon étant symétrique par rapport au plan médian, la sommation peut être effectuée en faisant varier  $x$  de 0 à  $e_0$  :

$$\alpha = \int_0^{e_0} \frac{1}{e_0} \cdot \alpha(x, t) dx \quad (\text{III.43})$$

Le calcul complet de  $\alpha$  est détaillé à l'ANNEXE E. Il fait intervenir des grandeurs sans dimensions :

$$A = \frac{\pi \cdot e_0^3 \cdot \gamma}{k_i} = \frac{\pi \cdot e_0^3 \cdot \gamma}{\Phi \cdot V_m(Zr)} \quad (\text{III.44})$$

$$\theta = \frac{k_i}{e_0} \cdot t = \frac{\Phi \cdot V_m(Zr)}{e_0} \cdot t \quad (\text{III.45})$$

$$y = \frac{x}{e_0} \quad (\text{III.46})$$

En convertissant le temps réel en temps adimensionné  $\theta$ ,  $A$  est l'unique paramètre du modèle. Pour simuler les courbes cinétiques en fonction du temps, il sera par contre nécessaire de donner les valeurs numériques de  $\gamma$  et  $\Phi$ .

Delmon [112] donne alors les expressions suivantes du degré d'avancement et de sa dérivée par rapport au temps adimensionné  $\theta$  (cf. ANNEXE E pour les détails) :

- pour  $0 \leq \theta < 1$  :

$$\alpha = \theta - \exp\left(-\frac{A}{3} \cdot \theta^3\right) \cdot \int_0^\theta \exp\left(\frac{A}{3} \cdot y^2 \cdot (3\theta - 2y)\right) dy \quad (\text{III.47})$$

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = A \cdot \exp\left(-\frac{A}{3} \cdot \theta^3\right) \cdot \int_0^\theta \left[(\theta^2 - y^2) \cdot \exp\left(\frac{A}{3} \cdot y^2 \cdot (3\theta - 2y)\right)\right] dy \quad (\text{III.48})$$

- pour  $1 \leq \theta < 2$  :

$$\begin{aligned} \alpha = 1 - \exp\left(-\frac{A}{3} \cdot \theta^3\right) \cdot \int_0^{2-\theta} \exp\left(\frac{A}{3} \cdot y^2 \cdot (3\theta - 2y)\right) dy \\ - \exp\left(-\frac{2A}{3} \cdot (\theta^3 - 6\theta + 8)\right) \cdot \int_{2-\theta}^1 \exp(2A \cdot y \cdot (y-2) \cdot (\theta-2)) dy \end{aligned} \quad (\text{III.49})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{d\theta} = A \cdot \exp\left(-\frac{A}{3} \cdot \theta^3\right) \cdot \int_0^{2-\theta} \left[(\theta^2 - y^2) \cdot \exp\left(\frac{A}{3} \cdot y^2 \cdot (3\theta - 2y)\right)\right] dy \\ + 2A \cdot \exp\left(-\frac{2A}{3} \cdot (\theta^3 - 6\theta + 8)\right) \cdot \int_{2-\theta}^1 \left[(\theta^2 - y^2 + 2y - 2) \cdot \exp(2A \cdot y \cdot (y-2) \cdot (\theta-2))\right] dy \end{aligned} \quad (\text{III.50})$$

- pour  $\theta \geq 2$  :

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{2A}{3} \cdot (\theta^3 - 6\theta + 8)\right) \cdot \int_0^1 \exp(2A \cdot y \cdot (y-2) \cdot (\theta-2)) dy \quad (\text{III.51})$$

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = 2A \cdot \exp\left(-\frac{2A}{3} \cdot (\theta^3 - 6\theta + 8)\right) \cdot \int_0^1 \left[(\theta^2 - y^2 + 2y - 2) \cdot \exp(2A \cdot y \cdot (y-2) \cdot (\theta-2))\right] dy \quad (\text{III.52})$$

A partir de ces relations, nous pouvons à présent faire le lien entre l'expression de la dérivée de l'avancement par rapport au temps adimensionné  $\theta$  et l'expression de la dérivée de l'avancement par rapport au temps  $t$  :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\theta}{dt} \cdot \frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{\Phi \cdot V_m(Zr)}{e_0} \cdot \frac{d\alpha}{d\theta} \quad (\text{III.53})$$

L'expression de la vitesse de prise de masse en fonction du temps liée à l'apparition et à la croissance des nodules est donc :

$$\frac{d(\Delta m/S)}{dt} = \frac{n_0 \cdot M(O_2)}{S} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \frac{n_0 \cdot M(O_2)}{S} \cdot \frac{\Phi \cdot V_m(Zr)}{e_0} \cdot \frac{d\alpha}{d\theta} \quad (\text{III.54})$$

Ainsi, nous pouvons déduire de la relation (III.53) l'expression de  $S_m(t)$ :

$$S_m(t) = \frac{V_m(Zr)}{e_0} \cdot \frac{d\alpha}{d\theta} \quad (\text{III.55})$$

## III. 5. Expression de la vitesse globale

### III. 5. 1. Simulation des courbes de vitesse de prise de masse en fonction du temps

Nous avons vu dans le paragraphe II. 2. 2. qu'au cours de la transformation, certaines zones passent progressivement du régime pré-transitoire au régime post-transitoire. En effet, la transition cinétique n'est pas uniforme, elle est caractérisée par l'apparition de fissures, que l'on associe à des germes qui apparaissent peu à peu au sein de la couche de zircon dense en entraînant un changement de régime cinétique. Il est donc nécessaire de prendre en compte la vitesse de croissance de la couche dense qui se poursuit dans les zones non recouvertes de nodules (c'est-à-dire qui sont toujours dans le domaine pré-transitoire). Il faut pour cela évaluer la fraction de «surface libre» exempte de nodules et notée par la suite  $S_L(t)/S$ . La fraction de surface libre correspond au rapport de la surface libre de la tranche située à  $x=0$  sur la surface de l'échantillon  $S$ . Il s'agit donc de calculer  $w(x=0,t)$  à partir de la relation (III.42).

Ainsi, la vitesse de prise de masse d'une plaquette à une température donnée est la somme de deux termes :

- la vitesse de prise de masse due à la croissance de la couche de zircon dense dans les zones non recouvertes par les nodules, c'est-à-dire :

$$\left( \frac{d(\Delta m/S)}{dt} \right)_{\text{pré-transitoire}} = \frac{n_0 \cdot M(O_2)}{S} \cdot \Phi_{\text{pré}} \cdot S_m(t)_{\text{pré}} \cdot \frac{S_L(t)}{S} \quad (\text{III.56})$$

- la vitesse de prise de masse due à l'apparition et à la croissance des nodules, c'est-à-dire :

$$\left( \frac{d(\Delta m/S)}{dt} \right)_{\text{post-transitoire}} = \frac{n_0 \cdot M(O_2)}{S} \cdot \Phi_{\text{post}} \cdot S_m(t)_{\text{post}} \quad (\text{III.57})$$

Les réactions bilans responsables des deux termes de la vitesse sont les mêmes (oxydation du zirconium), les coefficients de proportionnalité sont donc identiques dans les équations. Les écarts de

vitesse de prise de masse due à la dissolution de l'oxygène dans le métal entre les régimes pré-transitoire et post-transitoire sont négligés.

A partir des données présentes en ANNEXE E, l'expression de la fraction de surface libre est la suivante :

- pour  $0 \leq \theta < 1$  :

$$\frac{S_L(t)}{S} = \exp\left(-\frac{A}{3} \cdot \theta^3\right) \quad (\text{III.58})$$

- pour  $1 \leq \theta < 2$  :

$$\frac{S_L(t)}{S} = \exp\left(-\frac{A}{3} \cdot \theta^3 - \frac{2A}{3} \cdot (\theta^3 - 6\theta + 8)\right) \quad (\text{III.59})$$

- pour  $\theta \geq 2$  :

$$\frac{S_L(t)}{S} = \exp\left(-\frac{2A}{3} \cdot (\theta^3 - 6\theta + 8)\right) \quad (\text{III.60})$$

Nous supposons pour le calcul de la vitesse durant le domaine pré-transitoire que le flux de diffusion des lacunes d'oxygène est donné par le modèle de diffusion gênée. En effet, la vitesse d'oxydation diminue plus rapidement au cours du temps que ne le prévoit la loi parabolique. Tupin [77] a montré que le modèle de diffusion gênée reproduit correctement les courbes cinétiques expérimentales. Il explique que ce modèle ne modifie en rien l'expression de la réactivité surfacique de croissance obtenue avec un cas pur de diffusion, seule sa fonction d'espace est différente dans l'équation (III.56) :

$$\Phi_{\text{pré}} = \frac{D \cdot \Delta C}{l_0} \quad (\text{III.61})$$

avec  $\Delta C$  : écart de concentration en lacunes d'oxygène entre les deux interfaces en  $\text{mol.m}^3$ .

$$S_m(t)_{\text{pré}} = \frac{S}{n_0} \cdot \frac{l_0}{X} \cdot \exp(-b \cdot X) \quad (\text{III.62})$$

avec  $b$  : nombre de barrières énergétiques anormales par unité de longueur en  $\text{nombre.m}^{-1}$  ;

$X$  : épaisseur de la couche d'oxyde en m.

$X$  et  $\Delta m/S$  sont reliés par l'équation (III.63) :

$$X = \frac{\Delta m}{S} \cdot \frac{V_m(\text{ZrO}_2)}{M(\text{O}_2)} \quad (\text{III.63})$$

avec  $V_m(\text{ZrO}_2)$  : volume molaire de la zircone en  $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ .

Le calcul de la vitesse dans le domaine post-transitoire se fait à partir de la relation (III.54) présentée au paragraphe III. 4. 2.

### III. 5. 2. Confrontation aux expériences

Les paramètres à ajuster aux courbes expérimentales sont  $\Phi_{\text{pré}}$ ,  $b$ ,  $\Phi_{\text{post}}$  et  $\gamma$ . Dans cette partie, quatre courbes expérimentales ont été sélectionnées pour les simulations afin de représenter les faisceaux de courbes observés dans les conditions des faibles et fortes pressions partielles d'oxygène et d'azote (cf. chapitre II). Deux courbes situées aux extrémités du faisceau ainsi que deux courbes localisées au centre du faisceau ont été choisies pour chaque atmosphère (20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> et 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He). Les courbes situées au centre du faisceau semblent les plus représentatives des essais expérimentaux (on peut penser que les courbes de vitesse obtenues sur des plaquettes de plus grandes dimensions se situeraient dans cette gamme).

Les paramètres du modèle de diffusion gênée (cf. équations (III.56), (III.61) et (III.62)) ont été ajustés aux courbes expérimentales pour la gamme des fortes et faibles pressions partielles d'oxygène (cf. Figure 90). La méthode de régression utilisée pour l'ajustement de la partie des courbes avant le minimum de vitesse est la méthode des moindres carrés.

Les paramètres  $\Phi_{\text{pré}}$  (réactivité surfacique de croissance du domaine pré-transitoire en mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) et  $b$  (nombre de barrières de diffusion par mètre) ont été déterminés pour les quatre courbes expérimentales choisies. Les valeurs moyennes des paramètres trouvés suite aux ajustements pour les deux conditions de pressions partielles ainsi que leurs incertitudes (incertitude absolue et méthode statistique) sont indiquées dans le Tableau 14.

**Tableau 14 - Valeurs des paramètres d'ajustement  $\Phi_{\text{pré}}$  et  $b$  obtenues pour différentes atmosphères à 850 °C.**

	$\Phi_{\text{pré}}$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )		$b$ (nombre.m <sup>-1</sup> )	
	Incertitude absolue	Méthode statistique LC à 95%	Incertitude absolue	Méthode statistique LC à 95%
20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub>	3,80.10 <sup>-9</sup> ± 0,37.10 <sup>-9</sup>	3,80.10 <sup>-9</sup> ± 0,41.10 <sup>-9</sup>	1,84.10 <sup>4</sup> ± 0,32.10 <sup>4</sup>	1,84.10 <sup>4</sup> ± 0,43.10 <sup>4</sup>
5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He	3,86.10 <sup>-9</sup> ± 0,11.10 <sup>-9</sup>	3,86.10 <sup>-9</sup> ± 0,14.10 <sup>-9</sup>	2,30.10 <sup>4</sup> ± 0,16.10 <sup>4</sup>	2,30.10 <sup>4</sup> ± 0,18.10 <sup>4</sup>

Le nombre de simulations étant N=4 pour chaque paramètre et pour chaque atmosphère étudiée, la limite de confiance (notée LC dans le Tableau 14) choisie pour la détermination des incertitudes par la méthode statistique est de 95% (cf. ANNEXE D).



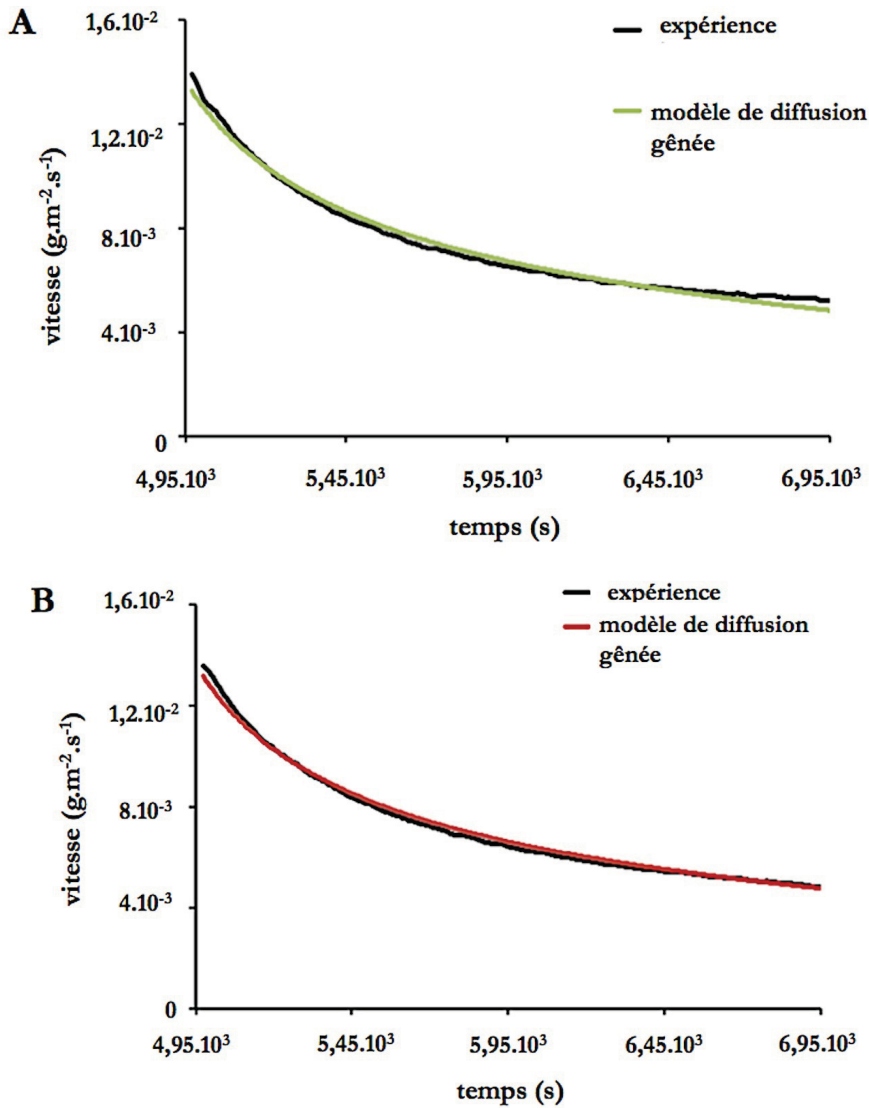
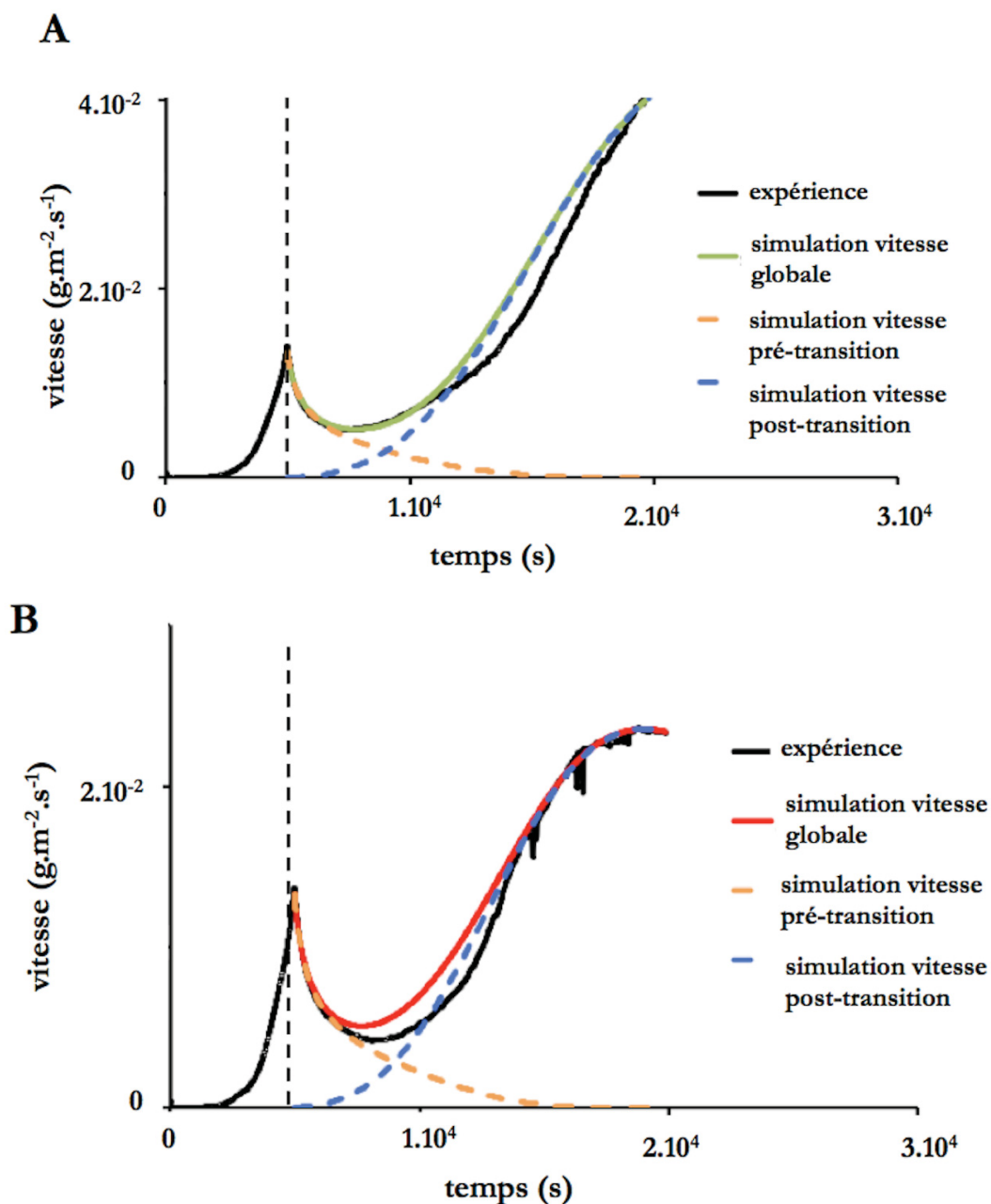


Figure 90 - Ajustement des courbes de vitesse durant le domaine pré-transitoire par le modèle de diffusion gênée sous (A) 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> et (B) 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He.

Nous avons vu que l'expression de la vitesse globale est la somme de deux termes : la vitesse de prise de masse due à la croissance de la couche de zircone dense dans les zones non recouvertes par les nodules décrite par l'égalité (III.56) et la vitesse de prise de masse due à l'apparition et à la croissance des nodules décrite par l'égalité (III.57). Ce modèle a été ajusté manuellement sur l'une des courbes expérimentales située dans le faisceau pour chaque condition de pressions partielles étudiées dans le but de déterminer les paramètres  $\Phi_{\text{post}}$  (réactivité surfacique de croissance du domaine post-transitoire en mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) et  $\gamma$  (nombre de zones attaquées.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). La Figure 91 représente les courbes de vitesse obtenues expérimentalement et simulées sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> et sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He. Les courbes en pointillés correspondent respectivement à la vitesse due à la croissance de la couche de zircone dense dans les zones non recouvertes par les nodules (1<sup>er</sup> terme de l'expression de la vitesse

globale) et celle due à l'apparition et à la croissance des zones attaquées (2<sup>ème</sup> terme de l'expression de la vitesse globale). L'addition de ces deux courbes donne l'expression de la vitesse globale.

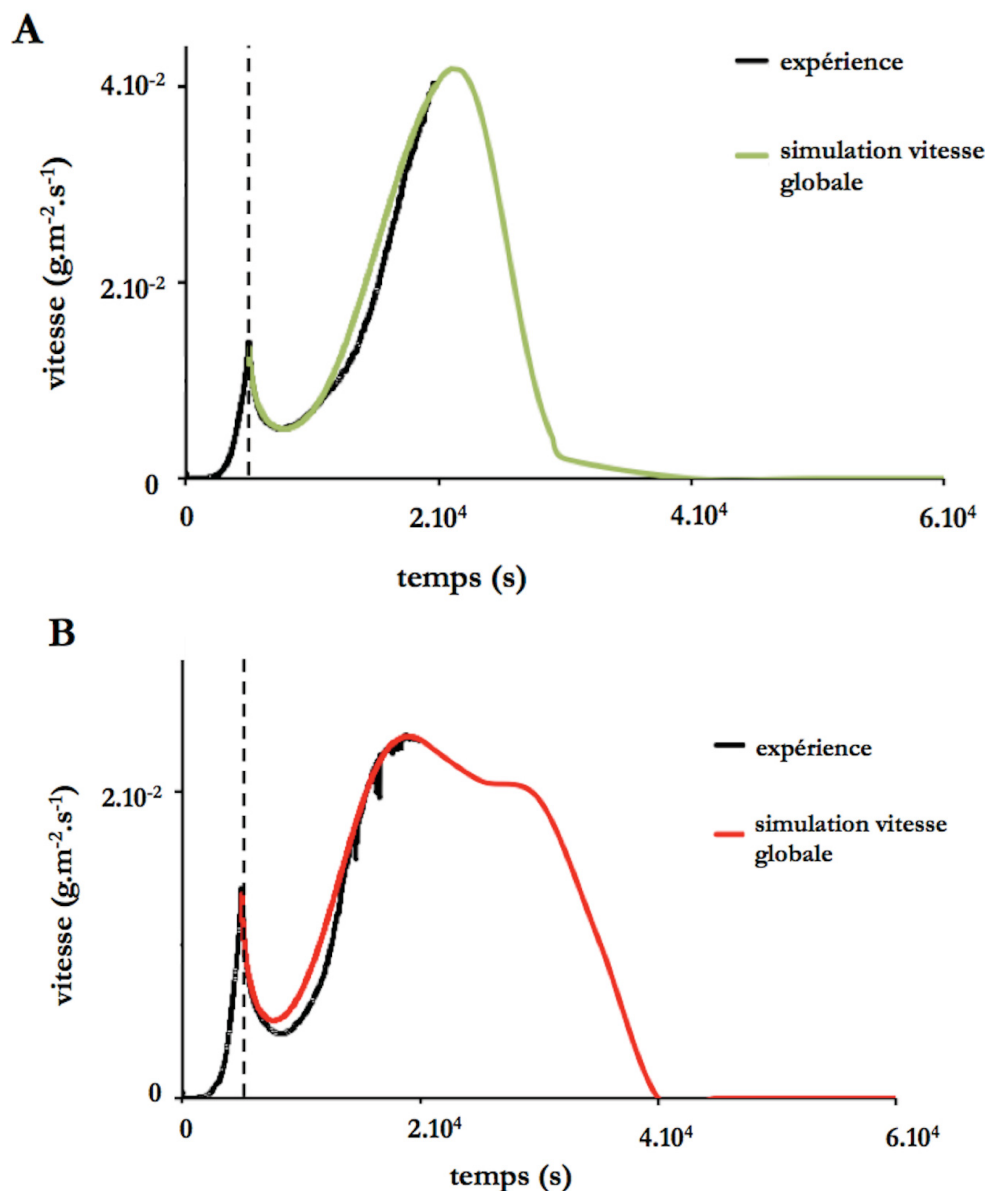


**Figure 91 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle sous (A) 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> ( $\gamma = 2,10^3 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Phi_{\text{post}} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et sous (B) 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He ( $\gamma = 1,3 \cdot 10^4 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Phi_{\text{post}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).**

Sur les courbes de vitesse de Figure 91, on constate que la croissance des zones attaquées commence dès le domaine pré-transitoire, un peu avant le minimum de la vitesse globale. Nous pouvons également noter que la vitesse due à la croissance de la zircone dense dans le domaine pré-transitoire devient négligeable au bout de  $1,5 \cdot 10^4$  s. La vitesse due à l'apparition et à la croissance des zones attaquées est plus importante sous faibles que sous fortes pressions partielles d'oxygène et d'azote. Ceci est dû à la

fréquence de germination des zones attaquées qui est plus importante sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He ( $\gamma = 1,3.10^4 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) que sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> ( $\gamma = 2.10^3 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). Nous avons mis en évidence ce phénomène sur les images en microscopie optique au paragraphe II. 2. 2. où pour une même durée d'oxydation, il y a une quantité plus importante de nodules dans le cas des faibles pressions partielles d'oxygène et d'azote. La réactivité surfacique de croissance est plus importante sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> ( $\Phi_{\text{post}} = 9,5.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) que sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He ( $\Phi_{\text{post}} = 5,2.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

La Figure 92 représente la simulation de la vitesse globale pour des temps infinis sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> et sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He. Nous pouvons noter que dans le cas des fortes pressions partielles, la vitesse atteint un maximum puis diminue pour finalement devenir nulle au bout de  $4.10^4$  s. La vitesse diminue à partir de l'instant où les zones attaquées des faces opposées se rencontrent. Dans le cas des faibles pressions partielles, nous pouvons voir qu'après le maximum de vitesse, la vitesse se stabilise pendant un certain temps. Durant cette période, le front de corrosion de chaque face évolue quasi parallèlement à la surface puis finalement les zones attaquées des faces opposées se rencontrent, entraînant une diminution de la surface du métal disponible et donc une diminution de la vitesse de corrosion.



**Figure 92 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle pour des temps infinis sous (A) 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> ( $\gamma = 2.10^3 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $\Phi_{\text{post}} = 9,5.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et sous (B) 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He ( $\gamma = 1,3.10^4 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $\Phi_{\text{post}} = 5,2.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).**

La sensibilité des paramètres  $\Phi_{\text{post}}$  et  $\gamma$  a été étudiée sur les courbes expérimentales situées dans le faisceau sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> et sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He. Trois valeurs de  $\Phi_{\text{post}}$  et de  $\gamma$  sont présentées à la Figure 93 et à la Figure 94. Les valeurs varient par pas de  $1.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour les valeurs de  $\Phi_{\text{post}}$ ; par pas de  $1.10^3 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour les valeurs de  $\gamma$  sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> et ; par pas de  $1.10^4 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour les valeurs de  $\gamma$  sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He.

Nous pouvons voir sur la Figure 93 la sensibilité du modèle aux variations de  $\Phi_{\text{post}}$ . La vitesse constante vers laquelle tend la vitesse de corrosion sous faibles pressions partielles (Figure 93B) nous permet de déterminer  $\Phi_{\text{post}}$  sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He avec une relativement faible incertitude. En revanche, la non-reproductibilité des courbes sous fortes pressions partielles ne nous le permet pas (Figure 93A).

On utilisera donc le rapport des  $\Phi$  obtenu grâce à l'étude de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression partielle d'oxygène (cf. Figure 79) pour déterminer  $\Phi_{\text{post}}$  sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> à partir de  $\Phi_{\text{post}}$  sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He.

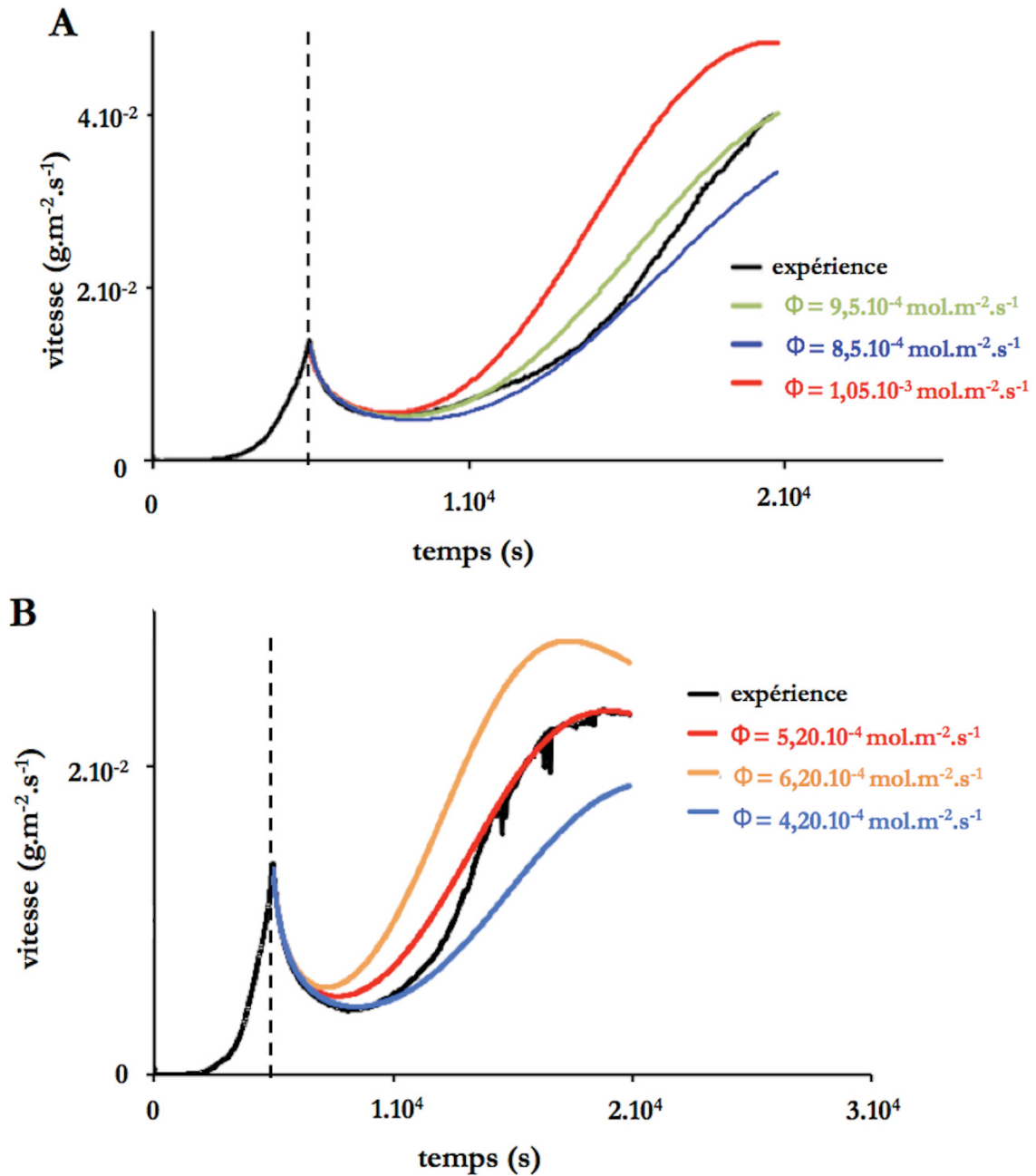


Figure 93 - Sensibilité du paramètre  $\Phi_{\text{post}}$  sous (A) 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> ( $\gamma = 2.10^3 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et sous (B) 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He ( $\gamma = 1,3.10^4 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

L'influence du paramètre  $\gamma$  est représentée à la Figure 94, que ce soit dans le cas des fortes (Figure 94A) ou des faibles (Figure 94B) pressions partielles. Afin de retrouver le faisceau de non-reproductibilité des courbes, nous pouvons jouer sur la variation de ce paramètre. En effet, la non-

reproductibilité des courbes semble être due au fait que l'apparition des nodules se produit différemment d'une expérience à une autre.

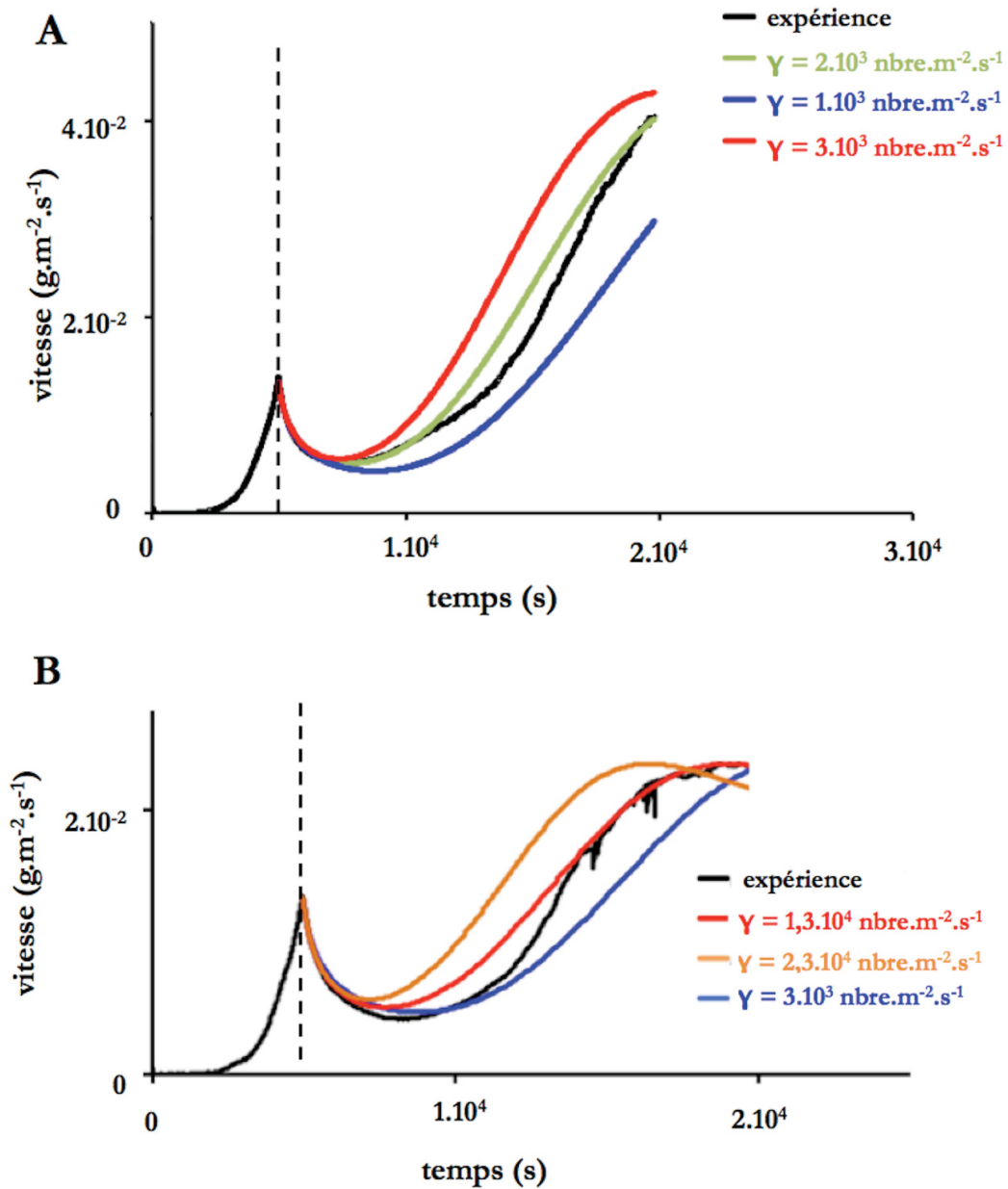


Figure 94 - Sensibilité du paramètre  $\gamma$  sous (A) 20%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  ( $\Phi_{\text{post}} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et sous (B) 5%  $\text{O}_2$  - 5%  $\text{N}_2$  - 90% He ( $\Phi_{\text{post}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Afin de reproduire le faisceau de courbes à l'aide des quatre courbes expérimentales choisies, le paramètre  $\gamma$  a été modifié pour une valeur fixe de  $\Phi_{\text{post}}$  sous 20%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  (Figure 95) et sous 5%  $\text{O}_2$  - 5%  $\text{N}_2$  - 90% He (Figure 96).



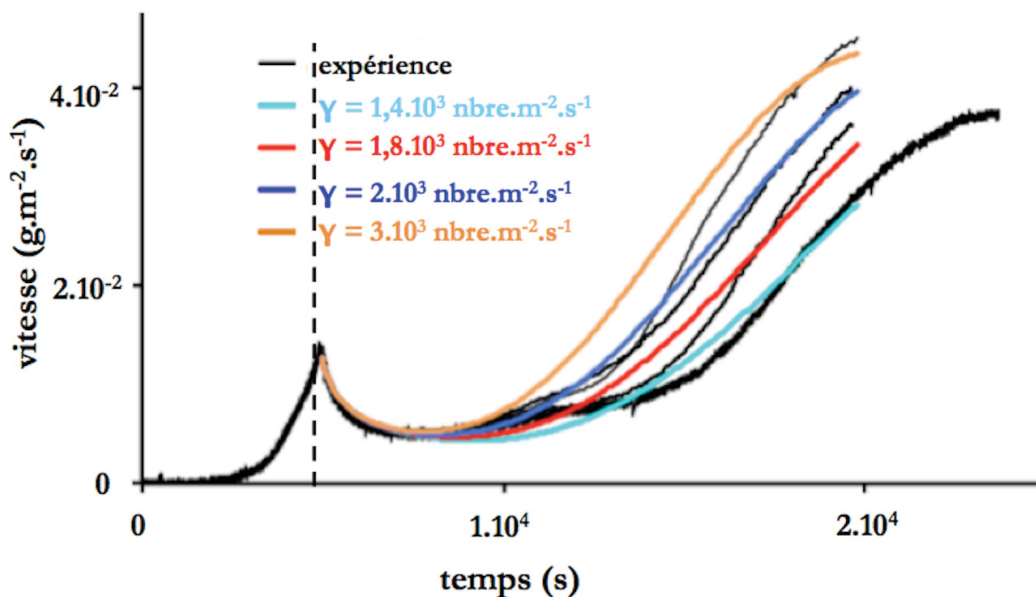


Figure 95 - Simulations sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>, variation du paramètre  $\gamma$  pour  $\Phi_{\text{post}} = 9,5.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

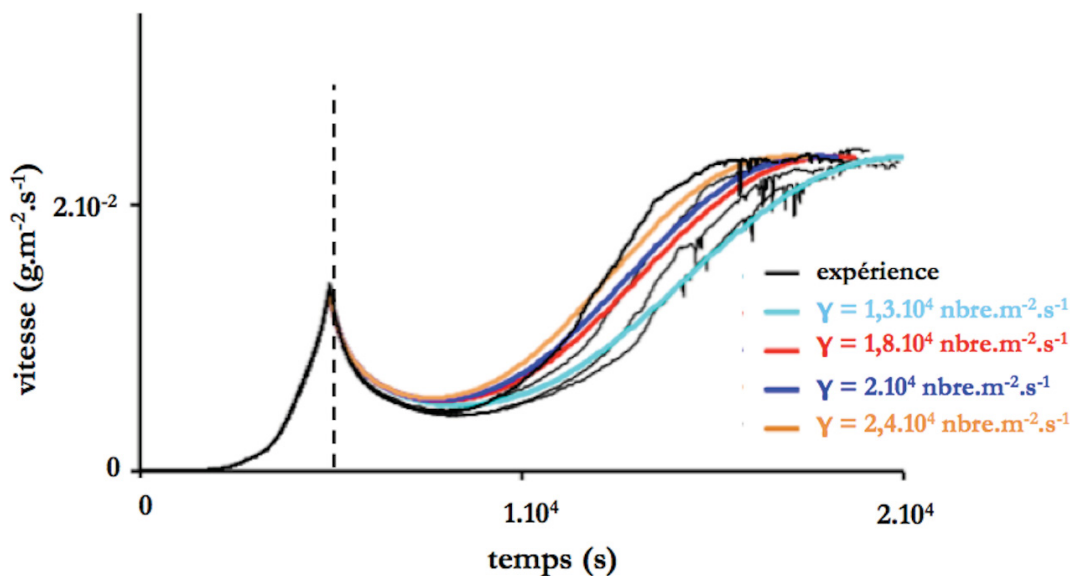


Figure 96 - Simulations sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He, variation du paramètre  $\gamma$  pour  $\Phi_{\text{post}} = 5,2.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

A partir des résultats présentés à la Figure 95 et à la Figure 96, il est possible de déterminer la valeur moyenne de la fréquence d'apparition des nodules  $\gamma$  ainsi que son incertitude absolue (cf. Tableau 15). De la même manière, il est possible de donner la valeur moyenne de la réactivité surfacique de croissance dans le cas des faibles pressions partielles d'oxygène et d'azote ainsi que son incertitude. Les essais sous faibles pressions partielles d'oxygène et d'azote sont les plus reproductibles et, comme nous l'avons vu à la Figure 93B, ne permettent pas de faire varier de manière significative le paramètre  $\Phi_{\text{post}}$ . Nous pouvons donc déterminer son incertitude pour une valeur fixe de  $\gamma = 1,8.10^4 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (Figure 97).

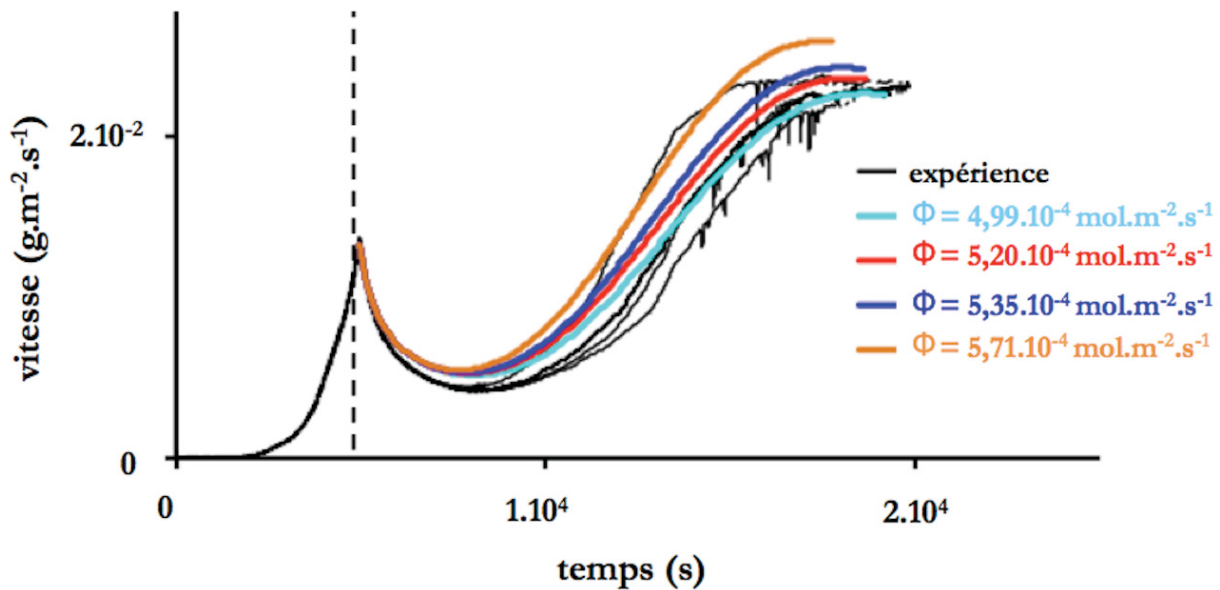


Figure 97 - Simulations sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He, variation du paramètre  $\Phi_{\text{post}}$  pour  $\gamma = 1,8 \cdot 10^4 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La valeur de  $\Phi_{\text{post}}$  pour les fortes pressions partielles est déterminée à l'aide du rapport  $\Phi$  (5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He)/ $\Phi$  (20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>) =  $0,54 \pm 0,03$  et son incertitude absolue peut également être déterminée. La valeur des paramètres et de leurs incertitudes absolues sont indiquées dans le Tableau 15.

Tableau 15 - Valeurs des paramètres d'ajustement  $\Phi_{\text{post}}$  et  $\gamma$  obtenues pour différentes atmosphères à 850 °C.

	$\Phi_{\text{post}}$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (nombre. m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub>	$9,6 \cdot 10^{-4} \pm 0,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^3 \pm 1,0 \cdot 10^3$
5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He	$5,2 \cdot 10^{-4} \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^4 \pm 0,6 \cdot 10^4$

Nous pouvons noter que la variabilité de la réactivité surfacique de croissance est faible mais qu'elle est un peu plus importante sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> que sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He, ce qui est en accord avec les observations faites à la Figure 93A. A l'inverse, la gamme de variation de  $\gamma$  est beaucoup plus importante. Ce phénomène est dû au fait que le modèle est appliqué au cas d'une plaquette dont la surface spécifique est faible. Ainsi, le nombre de nodules est faible. Or nous avons vu que pour faire l'analyse statistique, il faut mettre en jeu un grand nombre de germes. La gamme de variation de  $\gamma$  est deux fois plus importante sous le mélange 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> que sous le mélange 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He. Ceci est dû à une fréquence d'apparition des zones attaquées beaucoup plus faible sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.

### III. 5. 3. Conclusions

D'un point de vue phénoménologique, le modèle cinétique de germination en surface et de croissance isotrope utilisé dans le cadre des transformations thermiques des poudres est bien adapté pour décrire l'apparition des nodules et leur évolution.

En effet, une description quantitative des courbes de vitesse d'oxydation a été réalisée à l'aide du modèle de Mampel qui suppose (i) que les nodules apparaissent suite à la fissuration de la zircone dense au hasard à la surface de l'échantillon tels les germes à la surface d'un grain ; la cinétique de ce processus est caractérisée par une fréquence surfacique constante au cours du temps  $\gamma$  qui dépend des pressions partielles d'oxygène et d'azote et, (ii) que la cinétique de croissance des nodules est contrôlée par une réaction d'interface localisée à proximité de l'interface nodule - métal et caractérisée par la réactivité surfacique de croissance  $\Phi$ . En post-transition, seuls ces deux paramètres permettent d'ajuster les courbes calculées aux expériences.

Ce modèle qui prend en compte la croissance des zones dans le domaine pré-transitoire ainsi que l'apparition et la croissance des zones dans le domaine post-transitoire permet d'expliquer les différences rencontrées entre les essais faibles et fortes pressions partielles de gaz. En effet, la fréquence d'apparition des nodules dépend des pressions partielles d'oxygène et d'azote. Les faibles pressions partielles favorisent l'apparition des nodules, la fréquence d'apparition de zones attaquées est beaucoup plus importante que dans le cas des fortes pressions partielles, l'échantillon est alors rapidement corrodé de manière uniforme sur la totalité de sa surface. Pour les fortes pressions partielles, la fréquence d'apparition des nodules est environ dix fois plus faible que dans le cas des faibles pressions partielles, l'apparition des zones attaquées est beaucoup plus progressive.

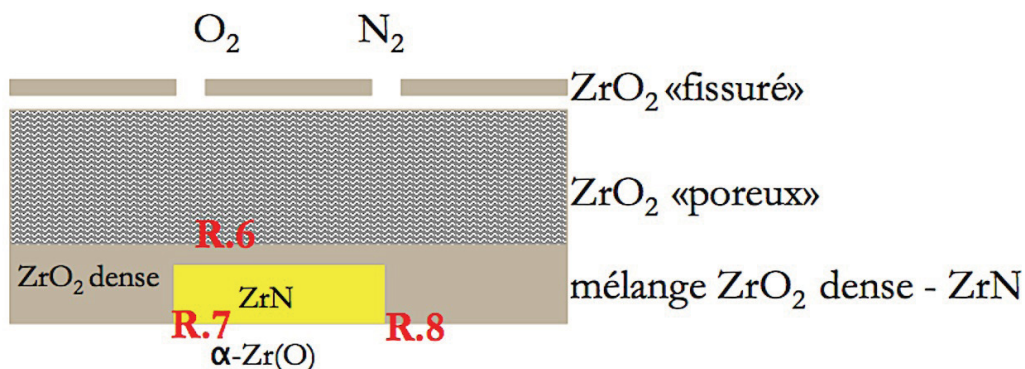
La gamme de variation des paramètres  $\Phi_{\text{post}}$  et  $\gamma$  a été identifiée de manière à encadrer le faisceau de non-reproductibilité des courbes expérimentales sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He et 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>. Il a été possible d'évaluer la valeur de  $\Phi_{\text{post}}$  pour les deux mélanges gazeux avec une incertitude assez faible. Par contre, la variabilité du paramètre  $\gamma$  est très importante du fait de la faible quantité surface étudiée (plaquette). L'incertitude sur  $\gamma$  pourrait être réduite en refaisant des analyses thermogravimétriques sur des plaquettes de plus grandes dimensions.

# Conclusions générales et perspectives

## Conclusions

Ce travail de thèse a consisté à étudier les phénomènes de corrosion de plaquettes de zircaloy-4 sous différents mélanges oxygène - azote à haute température dans le domaine post-transitoire. Le but de nos recherches était de comprendre le mécanisme de dégradation sous air du zircaloy-4 et de déterminer la loi de vitesse de corrosion à 850 °C pour l'intégrer au code accident grave ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code). En effet, les études antérieures n'avaient pas permis de conclure quant aux mécanismes réactionnels et à la nature du régime cinétique limitant dans le domaine post-transitoire.

Nous avons vu à l'aide de la technique d'analyse thermogravimétrique associée à des caractérisations morphologiques de la couche corrodée à différents stades de la transformation que la perte du caractère protecteur de la couche de zircone dense pré-transitoire a lieu beaucoup plus tôt sous un mélange oxygène - azote que sous oxygène - hélium. La dissolution de l'azote dans la zircone dense à l'origine de la formation de précipités de nitrure de zirconium ZrN proche de l'interface métal - oxyde est la seule différence constatée en régime pré-transitoire par rapport à un mélange oxygène - hélium. L'oxydation des précipités de ZrN formés au cours du domaine pré-transitoire pourrait être à l'origine de la fissuration de la couche d'oxyde dense. Les zones attaquées apparaissent alors différemment d'un échantillon à l'autre, révélant ainsi le caractère aléatoire de leur formation. Ces zones se développent à peu près à la même vitesse dans les trois directions de l'espace (croissance « quasi isotrope ») au cours du temps. Leur microstructure est la même quel que soit l'avancement et quelle que soit la composition du mélange gazeux.

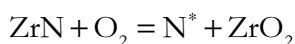


Comme le montre le schéma ci-dessus, cette zone corrodée est constituée des phases suivantes (du gaz vers le métal) :

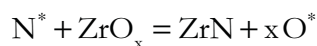
- la zircone dense initiale « fissurée » perméable aux gaz ;
- la zircone « poreuse » (ou microfissurée), également perméable aux gaz ;
- au contact du métal  $\alpha$ -Zr(O), un mélange de précipités de ZrN (de couleur or) et de ZrO<sub>2</sub> dense.

A l'aide de différentes techniques de caractérisation (microscopie optique, microscopie électronique à balayage, spectroscopie Raman et spectrométrie de masse d'ions secondaires), nous avons mis en évidence que la transformation du zircaloy-4 sous mélanges oxygène - azote durant le domaine post-transitoire est le résultat d'un ensemble de réactions. Parmi les nombreuses réactions qui peuvent être envisagées, trois réactions ont été sélectionnées. Celles-ci permettent en effet d'expliquer la progression auto-catalysée par ZrN du front de croissance des nodules et sont compatibles avec les observations expérimentales :

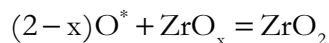
- réaction d'oxydation du nitrure de zirconium par l'oxygène gazeux (R.6 sur le schéma ci-dessus):



- réaction de nitruration du métal (solution solide notée ZrO<sub>x</sub>) par N\* (R.7 sur le schéma ci-dessus) :



- réaction d'oxydation du métal par O\* (R.8 sur le schéma ci-dessus) :



L'étude cinétique, basée sur la validation des hypothèses de modélisation à l'aide du couplage TG-DSC et de la méthode des décrochements en température, s'est révélée être particulièrement intéressante car elle a permis de valider l'hypothèse d'un régime cinétique limitant malgré la non-reproductibilité des courbes durant le domaine post-transitoire sous les différents mélanges oxygène - azote étudiés. Il a donc été possible de simplifier l'expression de la vitesse du domaine post-transitoire en :

- un modèle physico-chimique  $\Phi$ , la réactivité surfacique de croissance (en mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>), permettant de décomposer le mécanisme réactionnel en une succession d'étapes élémentaires et d'expliquer les variations de la vitesse en fonction de la température et des pressions partielles d'oxygène et d'azote ;
- un modèle géométrique S<sub>m</sub>(t) permettant de décrire les variations de la vitesse au cours du temps (en m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>) et qui représente l'évolution de la zone réactionnelle où a lieu l'étape déterminante.

Concernant le modèle de  $\Phi$ , la méthode des décrochements a également permis d'évaluer de manière quantitative l'influence des pressions partielles d'oxygène et d'azote sur la vitesse de corrosion. Nous avons pu voir que la vitesse dépend fortement de la pression partielle d'oxygène et, à l'inverse, n'est pas influencée par la pression partielle d'azote. La réaction d'oxydation des précipités de nitrure de zirconium est la seule parmi les trois réactions proposées qui dépend de la pression partielle d'oxygène. Nous avons donc fait l'hypothèse que cette réaction contenait l'étape déterminante et nous avons écrit le mécanisme d'oxydation des précipités de ZrN sous la forme de quatre étapes élémentaires (réaction d'adsorption, réaction d'interface externe, étapes de diffusion et réaction d'interface interne). Nous avons alors pu calculer les expressions des réactivités surfaciques de croissance pour chaque étape élémentaire du mécanisme réactionnel et constater, par confrontation aux variations de la vitesse expérimentale en fonction de la pression partielle d'oxygène et d'azote, que la réaction d'interface externe du mécanisme d'oxydation des précipités de ZrN est l'étape déterminante.

Nos travaux ont mis en évidence qu'au cours de la transformation, quel que soit le mélange oxygène - azote, le gain de masse de l'échantillon est la somme de deux termes : le premier dû à la croissance de la couche d'oxyde dense tant qu'il existe des zones en régime pré-transitoire et le deuxième dû à l'apparition ( $\gamma$ ) et à la croissance ( $\Phi_{\text{post}}$ ) des zones corrodées. Nous avons pu modéliser ce phénomène à l'aide du modèle géométrique de germination - croissance de Mampel généralement utilisé pour les transformations chimiques des poudres. Ce modèle permet de calculer la vitesse au cours du temps selon une approche probabiliste dans le cas de la germination en surface. Le modèle de Mampel peut s'appliquer si l'étape de croissance limitante est une réaction d'interface interne, si la croissance des zones attaquées est isotrope et si, dans des conditions isothermes et isobares, la vitesse de croissance ainsi que la germination sont constantes au cours du temps. Dans notre cas, l'étape de croissance limitante est une réaction d'interface externe mais comme nous faisons l'hypothèse que les précipités de ZrN sont uniformément répartis le long de l'interface nodule - métal, l'évolution de la zone réactionnelle correspond à l'évolution de la surface du nodule. Par confrontation de notre modèle avec les courbes expérimentales, nous avons pu expliquer les différences rencontrées lors de l'analyse des courbes cinétiques dans le cas des faibles et fortes pressions partielles. En effet, les faibles pressions partielles favorisent l'apparition de nombreux petits nodules et l'échantillon est alors rapidement corrodé de manière uniforme sur la totalité de sa surface. La gamme de variation des paramètres  $\Phi_{\text{post}}$  et  $\gamma$  a été identifiée de manière à encadrer le faisceau de non-reproductibilité des courbes expérimentales. Il a été possible d'évaluer la valeur de  $\Phi_{\text{post}}$  pour les deux mélanges gazeux avec une incertitude assez faible. Par contre, la variabilité du paramètre  $\gamma$  est très importante du fait de la faible quantité de surface étudiée (plaquette). En effet, la surface spécifique de nos échantillons est beaucoup plus faible que celle des poudres impliquant un grand nombre de germes et donc permettant d'obtenir des expériences



reproductibles. Dans notre cas, d'une plaquette à l'autre, nous obtenons des valeurs différentes de  $\gamma$ , ce qui explique pourquoi les courbes de vitesses ne sont pas reproductibles.

## Perspectives

La détermination des paramètres  $\gamma$  et  $\Phi_{\text{post}}$  pour le calcul de la vitesse a été faite manuellement. Il serait intéressant d'affiner la valeur de ces paramètres ainsi que leur incertitude à l'aide d'une procédure numérique d'optimisation.

L'une des perspectives est d'intégrer ce modèle cinétique dans le code de calcul ASTEC. Cependant, nous avons évoqué le fait qu'au cours des situations accidentelles, les gaines sont soumises à une montée progressive de la température et évoluent dans des conditions de pressions partielles d'azote et d'oxygène différentes au cours du temps. Il faudrait donc être capable de connaître l'évolution des paramètres  $\gamma$  et  $\Phi_{\text{post}}$  avec la température et la pression partielle d'oxygène et d'azote. Ceci implique de mener la même étude pour des températures différentes (et notamment plus élevées), ce que nous avons pu commencer à faire à la fin de la thèse.

Il serait également nécessaire de prendre en compte la géométrie réelle de la gaine (cylindre plutôt que plaquette). Il est probable que le mécanisme réactionnel soit le même. Néanmoins, la géométrie et l'état de contrainte dans la gaine cylindrique risque de modifier l'instant d'apparition de la transition cinétique et la propagation de celle-ci (croissance des nodules sur une surface cylindrique plutôt que plane).

Enfin, pour se rapprocher des conditions rencontrées en situations accidentelles, il sera nécessaire de prendre en compte la présence de vapeur d'eau. C'est justement le but du projet DENOPI (Dénoyage accidentel de piscine d'entreposage de combustible nucléaire) qui a été retenu par l'Agence nationale de la recherche (ANR) pour approfondir les recherches et renforcer l'expertise en matière de sûreté nucléaire suite à l'accident de Fukushima.

# Références bibliographiques

---

---

- [1] J-P. Mardon  
Techniques de l'ingénieur «Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée», BN3700 (2008)
- [2] M. Parise  
Thèse «Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium : étude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal - oxyde», Paris (1996)
- [3] R. Tricot  
Techniques de l'ingénieur «Zirconium et hafnium», M2360 (1994)
- [4] D. Charquet  
Techniques de l'ingénieur «Propriétés du zirconium et de l'hafnium» M560 (1985)
- [5] C. Lemaignan  
Comprehensive Nuclear Materials 2.07, 217 (2012)
- [6] H. Okamoto  
J. of Phase Equilibria 14, 768 (1993)
- [7] H. Okamoto  
J. of Phase Equilibria and Diffusion 27, 543 (2006)
- [8] H. Okamoto  
J. of Phase Equilibria and Diffusion 28, 498 (2007)
- [9] H. Okamoto  
J. of Phase Equilibria and Diffusion 31, 411 (2010)
- [10] J. Debuigne  
Thèse «Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal», Paris (1966)

- [11] T. Tsuji et M. Amaya  
Thermochimica Acta 259, 1 (1995)
- [12] T. Tsuji  
J. of Nucl. Mater. 247, 63 (1997)
- [13] P. Kofstad  
«Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxide», Wiley-Interscience, New York (1972)
- [14] A.M. Limarga, D.S. Wilkinson et G.C. Weatherly  
Scripta Materialia 50, 1475 (2004)
- [15] H. Ibégazène  
Etude microstructurale de la stabilité thermique de phases métastables dans les systèmes à base de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  et d'oxydes de terres rares : applications aux barrières thermiques, ONERA (1996)
- [16] Y.M. Chiang, D.B. Birnie III et W.D Kingery  
Physical Ceramics : Principles for Ceramic Science and Engineering, John Wiley and Sons (1997)
- [17] A. Méthivier  
Thèse «Etude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale des poudres de zirconne pures et dopées», Saint-Etienne (1992)
- [18] R.C Garvie  
J. Phys. Chem. 82, 218 (1978)
- [19] W. Qin, C. Nam, H.L. Li et J.A. Szpunar  
Acta Materialia 55 (2007)
- [20] T. Arima, K. Mariyam, N. Gaja, H. Furuya, K. Idemitsu et Y. Ynagaki  
J. of Nucl. Mater. 294, 148 (2001)

- [21] N. Petigny, P. Barberis, C. Lemaignan, C. Valot et M. Lallemand  
J. of Nucl. Mater. 280, 318 (2000)
- [22] X. Ma, C. Li, K. Bai, D. Wu et W. Zhang  
J. Alloys and Compounds 373, 194 (2004)
- [23] L. Gribaudo, D. Arias et J. Abriata  
J. Phase Equilibria 15, 441 (1994)
- [24] E.I. Gal'braikh, O.P. Kulik, A.A. Kuznetsov, M.D. Lyutaya et M.P. Morozova  
Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics 9, 748 (1970)
- [25] A. Yajima, Y. Segawa, R. Matsuzaki et Y. Saeki  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 2638 (1983)
- [26] J. Adachi, K. Kurosaki, M. Uno et S. Yamanaka  
J. of Nucl. Mater. 358, 106 (2006)
- [27] B. Karlsson, R.P. Shimshock, B.O. Seraphin et J.C. Haygarth  
Phys. Scripta 25, 775 (1982)
- [28] D. Wu, Z. Zhang, W. Fu, X. Fan et H. Guo  
Appl. Phys. A 64, 593 (1997)
- [29] C. Kral, W. Lengauer, D. Rafaja et P. Ettmayer  
Journal of Alloys and Compounds 265, 215 (1998)
- [30] R. Juza, A. Rebenau et J. Nitschke  
Z. Anorg. Allg. Chem. 332, 1 (1964)
- [31] M. Lerch, E. Flüglein et J. Wrba  
Z. Anorg. Allg. Chem. 622, 367 (1996)
- [32] J-P. Dauchot, S. Edart, M. Wautelet et M. Hecq  
Vacuum 46, 927 (1995)

- [33] L. Pichon, T. Girardeau , A. Straboni, F. Lignou, J. Perrière et J.M. Frigério  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 147, 378 (1999)
- [34] L. Pichon, T. Girardeau, A. Straboni, F. Lignou, P. Guérin et J. Perrière  
Applied Surface Science 150, 115 (1999)
- [35] H.M. Benia, M. Guemmaz , G. Schmerber, A. Mosser et J-C. Parlebas  
Applied Surface Science 200, 231 (2002)
- [36] R. Lamni, E. Martinez, S.G. Springer, R. Sanjinés, P.E. Schmid et F. Lévy  
Thin Solid Films 447–448, 316 (2004)
- [37] R. Collongues, J-C. Gilles, A-M. Lejus, M. Peres y Jorba et D. Michel  
Mat. Res. Bull. 2, 837 (1967)
- [38] D.I. Bazhanov, A.A. Knizhnik, A.A. Safonov, A.A Bagatur'yants, M.W. Stoker et A.A. Korokin  
J. Applied Phys. 97, 044108-1 (2005)
- [39] J. Demaison  
Thèse «Nitrogen diffusion in zirconium nitride», Bordeaux (1974)
- [40] K.N. Stafford  
Corrosion Science 19, 49 (1979)
- [41] H.O Pierson  
«Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing and applications» Noyes Publications (1996)
- [42] C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, W. Waldhauser, E. Kelesoglu et P. Losbichler  
Surface and Coatings Technology 108–109, 230 (1998)
- [43] W.Y. Ching, S-D. Mo, I. Tanaka et M. Yoshiya  
Phys. Review B. 63, 064102-1 (2001)
- [44] M. Chhowalla et H. E. Unalan  
Nature Materials (2005)

- [45] A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine, J.E. Lowther, W-Y. Ching et I. Tanaka  
Advances Materials DOI: 10.1002/adma.200501872 (2006)
- [46] D.A. Dzivenko  
Thèse «High-pressure synthesis, structure and properties of cubic zirconium (IV) and hafnium (IV) nitrides», Kramatorsk, Ukraine (2009)
- [47] J.E. Lowther  
Physica B 358, 72 (2005)
- [48] L. Robert-Bérat  
Thèse «Influence d'une couche de zircone sur le comportement mécanique des tubes en zircaloy-4», Clermont-Ferrand (2001)
- [49] G. Moulin, J. Favergeon et G. Béranger  
Techniques de l'ingénieur «Zircone, céramique fonctionnelle», N3210 (2008)
- [50] J.C Gilles  
Mémoires présentés à la Société Chimique «Préparation par réaction à l'état solide et structure des oxynitrides de zirconium», Vitry-sur-Seine (1962)
- [51] M. Lerch  
«Habilitationsschrift» Universität Würzburg (1997)
- [52] Y. Cheng et D.P. Thompson  
J. Am. Cer. Soc. 76, 683 (1993)
- [53] M. Lerch et O. Rahäuser  
J. Mater. Sc. 32, 1357 (1997)
- [54] A. Ermoline, M. Schoenitz et E.L Dreizin  
J. Mater. Res. 21, 320 (2006)
- [55] I. Valov et J. Janek  
Solid State Ionics 177, 1619 (2006)



- [56] T.J. Chung, J.S. Lee, D. Y. Kim et H. Song  
J. Am. Cer. Soc. 82, 3193 (1999)
- [57] J. Wrba et M. Lerch  
J. of the European Cer. Soc. 18, 1787 (1998)
- [58] M. Lerch, J. Wrba and J. Lerch  
J. of Solid State Chemistry 125, 153 (1996)
- [59] S. Gutzov et M. Lerch  
Ceramics International 33, 147 (2007)
- [60] M. Ohashi, H. Yamamoto, S. Yamanaka et M. Hattori  
Mater. Res. Bull. 28, 513 (1993)
- [61] S.J. Clarke, C.W. Michie et M.J. Rosseinski  
J. of Solid State Chemistry 146, 399 (1999)
- [62] G.V. Tendeloo, L. Anders et G. Thomas  
Acta Metall. 31, 1619 (1983)
- [63] Y. Cheng et D.P. Thompson  
J. Am. Cer. Soc. 74, 1135 (1991)
- [64] M. Lerch  
J. Am. Ceram. Soc. 79, 2641 (1996)
- [65] M. Lerch, J. Lerch et K. Lerch  
J. Mater. Sc. Letters 15, 2127 (1996)
- [66] T.J. Chung, J.S. Lee, D.Y. Kim, G.H. Kim et H. Song  
J. Am. Cer. Soc. 84, 172 (2001)
- [67] A. Feder, D. Cassellas, L. Llana et M. Anglada  
Key Engineering Materials 206-213, 669 (2002)

- [68] T. Delachaux  
Thèse «Etude d'un procédé de nitruration de la zircone tétragonale massive assisté par un plasma à arc à haut courant continu», Lausanne (2003)
- [69] Y.P Kathuria  
Surf. Coat. Technol. 201, 5865 (2007)
- [70] M. Lerch, J. Janek, K.D. Becker, S. Berendts, H. Boysen, T. Bredow, R. Dronskowski, S.G. Ebbinghaus, M. Kilo, M.W. Lumey, M. Martin, C. Reimann, E. Schweda, I. Valov et H.D. Wiemhöfer  
Progress in Solid State Chemistry 37, 81 (2009)
- [71] S. Ikeda, T. Yagi, N. Ishizawa, N. Mizutani et M. Kato  
J. Solid State Chem. 73, 52 (1988)
- [72] M. Lerch, F. Krumeich et R. Hock  
Solid State Ionics 95, 87 (1997)
- [73] H. Wiame, M.A. Centeno, S. Picard, P. Bastians et P. Grange  
J. Europ. Ceram. Soc. 18, 1293 (1998)
- [74] G.L.N. Reddy, J.V. Ramana, S. Kumar, S. V. Kumar et V.S. Raju  
Applied Surface Science 253, 7230 (2007)
- [75] B. Cox et J.P Pemsler  
J. of Nucl. Mater. 28, 73 (1968)
- [76] B. Cox  
«Advances in corrosion science and technology» Plenum Press, New York (1976)
- [77] M. Tupin  
Thèse «Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants», Saint-Etienne (2002)

- [78] H. Anada et K. Tekada  
11th International Symposium, ASTM STP 1295, 35 (1996)
- [79] J.K. Dawson, G. Long, W.E. Seddon et J.F. White  
J. of Nucl. Mater. 25, 179 (1968)
- [80] M. Tupin, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, A. Frichet et P. Barberis  
Materials Science Forum, 461-464, 139 (2004)
- [81] W.A. Johnson et R.F. Mehl  
Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. 135, 416 (1939)
- [82] K.L. Mampel  
Z. Phys. Chem. A 187, 235 (1940)
- [83] V. Busser  
Thèse «Mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde des gaines de crayons de combustible en situation accidentelle de type RIA», Cadarache (2009)
- [84] B. Cox  
Progress in Nuclear Energy 4, 255 (1961)
- [85] G. Schanz et S. Leistikow  
«Microstructural reasons for mechanical oxide degradation (breakaway effects) and resulting kinetic anomalies of zircaloy-4/steam-HT-oxidation» dans Proceedings of 8th International Congress on Metallic Corrosion, 1712, Allemagne (1981)
- [86] H.-I. Yoo, B.-J. Koo, J.-O. Hong, I.-S. Hwang et Y.-H. Jeong  
J. of Nucl. Mater. 299, 235 (2001)
- [87] E.B. Evans, N. Tsangarakis, H.B. Probst et N.J. Garibotti  
Proceedings of the Conference on Metallurgical Society of AIME, Symposium on High Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments, Boston, 9-10 mai 1972, 248
- [88] O. Coindreau, C. Duriez et S. Ederli  
J. of Nucl. Mater. 405, 207 (2010)

- [89] E.T. Hayes et A.H. Roberson  
J. Electrochem. Soc. 96, 142 (1949)
- [90] C.J. Rosa et W.W. Smeltzer  
Zeitschrift Fur Metallkunde 71, 470 (1980)
- [91] C. Duriez, T. Dupont, B. Schmets et F. Enoch  
J. of Nucl. Mater. 380, 30 (2008)
- [92] C. Duriez, M. Steinbrück, D. Ohai, T. Meleg, J. Birchley et T. Haste  
Nuclear Engineering and Design 239, 244 (2009)
- [93] I. Idarraga  
Thèse «Étude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium», Grenoble (2011)
- [94] I. Idarraga, M. Mermoux, C. Duriez, A. Crisci et J.P. Mardon  
J. of Nucl. Mater. 421, 160 (2012)
- [95] I. Idarraga, M. Mermoux, C. Duriez, A. Crisci et J.P. Mardon  
A paraître dans Oxid. Met. DOI 10.1007/s11085-012-9331-5 (2012)
- [96] M. Steinbrück, U. Stegmaier et T. Ziegler  
FZK Report 7257, janvier 2007
- [97] M. Steinbrück  
Oxid. Met. 70, 317 (2008)
- [98] M. Steinbrück  
J. of Nucl. Mater. 392, 531 (2009)
- [99] M. Steinbrück, J. Birchley, A.V. Boldyrev, A.V. Goryachev, M. Grosse, T.J. Haste, Z. Hozer, A.E. Kisselev, V.I. Nalivaev, V.P. Semishkin, L. Sepold, J. Stuckert, N. Vér, M.S. Veshchunov  
Progress in Nuclear Energy 52, 19 (2010)

- [100] M. Steinbrück et M. Jung  
 «New results on the mechanism of zircaloy-4 oxidation in air» dans 16th International QUENCH Workshop, Karlsruhe, 16-18 novembre 2010
- [101] M. Steinbrück et M. Böttcher  
 J. of Nucl. Mater. 414, 276 (2011)
- [102] M. Steinbrück, U. Gerhards, M. Große, H. Leiste, S. Prestel et U. Stegmaier  
 «Recent results of KIT separate-effects tests on oxidation of zirconium alloy cladding» dans 17th International QUENCH Workshop, Karlsruhe, 22-24 novembre 2011
- [103] M. Steinbrück et M. Jung  
 «High temperature reaction of  $\alpha$ -Zr(O) with nitrogen» Proceedings of ICAPP 2011 , paper 11395, Nice, 2-5 mai (2011)
- [104] C. Proff, S. Abolhassani et C. Lemaignan  
 J. of Nucl. Mater. 416, 125 (2011)
- [105] C. Moura, P. Carvalho, F. Vaz, L. Cunha et E. Alves  
 Thin Solid Films 515, 1132 (2006)
- [106] H. H. Kim, J. H. Kim, J. Y. Moon, H. S. Lee, J. J. Kim et Y. S. Chai  
 J. Mater. Sci. Technol. 26, 827 (2010)
- [107] A. Stern, J.-C. Brachet, V. Maillot, F. Barcelo, R. Maury, D. Hamon, T. Guilbert, S. Poissonnet, A. Pineau, J. P. Mardon et A. Lesbros  
 Proceedings of the Conference MATERIAUX 2006, Dijon, 13-17 novembre (2006)
- [108] P. Kofstad  
 «High temperature oxidation of metals», Wiley, New York (1966)
- [109] M. Soustelle  
 «Handbook of heterogeneous chemistry», Wiley and ISTE Ltd., London (2010)
- [110] M. Pijolat, L. Favergeon et M. Soustelle  
 Thermochemica Acta 525, 93 (2011)

- [111] M. Pijolat et M. Soustelle  
Thermochimica Acta 478, 34 (2008)
- [112] B. Delmon  
«Introduction à la cinétique hétérogène», Editions Technip, Paris (1969)





# ANNEXE A : Débits de gaz

Les échantillons ont été corrodés sous différents mélanges oxygène - azote au cours de nos essais. Le débit total utilisé pour les essais est de 10 L.h<sup>-1</sup>. Nous avons vérifié que le débit n'est jamais limitant (la quantité de gaz fournie à l'échantillon est supérieure à la quantité maximale d'oxygène consommée par celui-ci). Ces calculs sont effectués pour le mélange avec les plus fortes et les plus faibles pressions partielles d'oxygène utilisées lors des essais (cf. Figure 51 et Figure 52 du chapitre II).

La réaction bilan responsable de la vitesse de prise de masse est l'oxydation du zirconium :

$$\left( \frac{d(\Delta m/S)}{dt} \right)_{\text{global}} = \left( \frac{d(\Delta m/S)}{dt} \right)_{\text{oxygène}} \quad (\text{A.1})$$

- 80% N<sub>2</sub> - 20% O<sub>2</sub>

**Tableau 16 - Calcul des débits sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.**

	<b>20% O<sub>2</sub></b>
<b>Débit molaire (mol.s<sup>-1</sup>)</b>	(0,2/22,4)*(10/3600) = 2,48.10 <sup>-5</sup>
<b>Débit massique (g.s<sup>-1</sup>)</b>	16* 2,48.10 <sup>-5</sup> = 3,97.10 <sup>-4</sup>
$\left( \frac{d(\Delta m/S)}{dt} \right)_{\text{oxygène}}$ <b>en mg.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup></b>	3,97.10 <sup>-1</sup>
$\left( \frac{d(\Delta m/S)}{dt} \right)_{\text{max}}$ <b>en mg.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup></b> point maximal de la courbe de vitesse (cf. Figure 52)	4,5.10 <sup>-3</sup>
<b>R</b>	<b>88,2</b>

La quantité d'oxygène fournie est supérieure à la quantité maximale consommée par l'échantillon.

$$R = \frac{\left( \frac{d(\Delta m/S)}{dt} \right)_{\text{oxygène}}}{\left( \frac{d(\Delta m/S)}{dt} \right)_{\text{max}}} \quad (\text{A.2})$$

- 5% N<sub>2</sub> - 5% O<sub>2</sub> - 90% He

**Tableau 17 - Calcul des débits sous 5% O<sub>2</sub> - 5% N<sub>2</sub> - 90% He.**

	<b>5% O<sub>2</sub></b>
<b>Débit molaire (mol.s<sup>-1</sup>)</b>	(0,05/22,4)*(10/3600) = 6,20.10 <sup>-6</sup>
<b>Débit massique (g.s<sup>-1</sup>)</b>	16* 6,20.10 <sup>-6</sup> = 9,92.10 <sup>-5</sup>
$\left( \frac{d(\Delta m/S)}{dt} \right)_{\text{oxygène}}$ <b>en mg.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup></b>	9,9.10 <sup>-2</sup>
$\left( \frac{d(\Delta m/S)}{dt} \right)_{\text{max}}$ <b>en mg.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup></b> point maximal de la courbe de vitesse (cf. Figure 51)	2,5.10 <sup>-3</sup>
<b>R</b>	<b>39,7</b>

La quantité d'oxygène fournie est supérieure à la quantité maximale consommée par l'échantillon.

# ANNEXE B : Effet de la température

## B. 1. Allure des courbes de prise de masse et de vitesse

Des essais ont été réalisés sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> sur les plaquettes de Zy4 présentées au paragraphe II. 1. 1. pour différentes températures (750 °C, 830 °C, 950 °C et 1 050 °C). Le protocole expérimental est identique à celui déjà décrit au chapitre II et la thermobalance utilisée est celle de l'IRSN (SETARAM SETSYS Evolution). La Figure 98 représente les courbes de prise de masse et de vitesse obtenues pour chaque température. La température de 850 °C a été ajoutée pour les comparaisons.

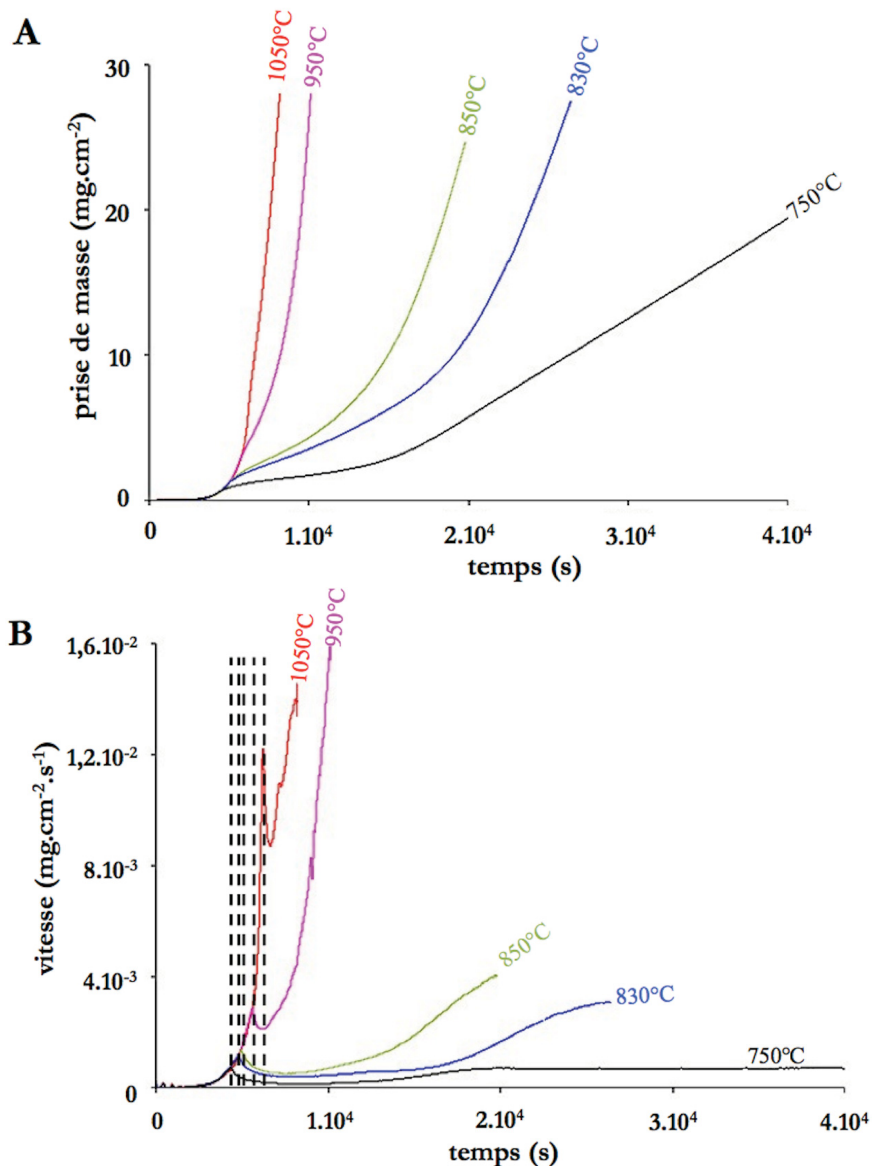


Figure 98 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous un mélange 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.

Nous pouvons voir à la Figure 98B que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température. Le temps pour atteindre le minimum de vitesse diminue avec l'augmentation de la température. Ces phénomènes correspondent à ceux présentés dans la littérature.

Nous remarquons que la cinétique de corrosion à 750 °C (Figure 98B) est très différente de celle des autres températures. En effet, durant le régime post-transitoire la vitesse de corrosion augmente et devient rapidement constante. Le régime cinétique est linéaire au bout de 5h30 ( $2.10^4$  s). Pour les températures supérieures à 830 °C, nous voyons que le régime cinétique linéaire n'est jamais atteint avant la fin de l'essai. Ces observations semblent confirmer les résultats de certains auteurs où la présence d'azote dans l'atmosphère a peu d'influence sur la cinétique de corrosion dans le domaine des faibles températures (600 °C - 800 °C).

Le Tableau 18 présente les caractéristiques observées sur les courbes de prise de masse et de vitesse des cinq échantillons.

**Tableau 18 - Caractéristiques des échantillons corrodés à différentes températures sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.**

Température	750 °C	830 °C	850 °C	950 °C	1 050 °C
Prise de masse à la fin de l'essai (mg.cm <sup>-2</sup> )	20	27,5	25	27,5	27,5
Temps pour atteindre le palier en température (h)	1 h 13	1 h 21	1 h 23	1 h 33	1 h 43
Temps pour atteindre le minimum de vitesse (min)	75	57	41	9	6
Temps de fin d'essai (h)	11 h 13	7 h 20	5 h 30	2 h 50	2 h 16
Prise de masse au début du palier en température (mg.cm <sup>-2</sup> )	1,2	2,3	2,9	5	11,7
Épaisseur de la couche d'oxyde au moment du palier en température (µm) cf. paragraphe I. 3. 2. 3.	4,1	7,7	9,9	16,9	39,6
% de prise de masse au moment du palier en température par rapport à la prise de masse à la fin de l'essai	3,1%	5,5%	4,6%	9,1%	21%

Le Tableau 18 montre qu'au moment du palier isotherme, la prise de masse des échantillons augmente avec la température et, par conséquent, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée au moment de la montée en température augmente également.

## B. 2. Caractérisation des échantillons

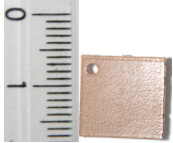
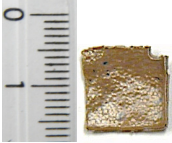
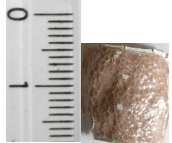
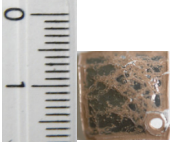
Les échantillons corrodés à 750 °C, 950 °C et 1 050 °C ont été analysés en microscopie optique. Les résultats obtenus pour l'échantillon à 850 °C sont présentés au paragraphe II. 2. 2. L'échantillon à 830 °C présente les mêmes caractéristiques et la même microstructure que l'échantillon à 850 °C.

**Remarque** : à partir de 865 °C, le zirconium est de type  $\beta$ . Lors de son oxydation à haute température, les couches suivantes se forment successivement : solution solide  $\beta$ -Zr(O), solution solide  $\alpha$ -Zr(O), zircone. Au cours de la transformation, le centre de l'échantillon qui n'est pas au contact de l'oxygène est toujours de type  $\beta$  (zone métallique interne non transformée en phase  $\alpha$ -Zr(O)). Après refroidissement, l'échantillon se divise ainsi : la couche d'oxyde en surface, la solution solide  $\alpha$ -Zr(O) entre le métal et l'oxyde, et la phase ex- $\beta$ , qui au cours du refroidissement se retransforme en  $\alpha$  ou  $\alpha'$  (martensitique) si le refroidissement est très rapide. La phase ex- $\beta$  est la seule partie de l'échantillon corrodé à haute température qui garde une certaine ductilité et qui permet un important fluage du métal lors de la transformation [106 ; 107].

### B. 2. 1. Aspect général des échantillons

Le Tableau 19 présente les caractéristiques de quatre échantillons corrodés à différentes températures. L'échantillon corrodé à 850 °C a été ajouté pour les comparaisons.

**Tableau 19 - Aspect des échantillons corrodés pour différentes températures sous 20% O<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub>.**

Echantillon	6	7	8	9
Température	750 °C	850 °C	950 °C	1 050 °C
Prise de masse à la fin de l'essai (mg.cm <sup>-2</sup> )	20	25	27,5	27,5
Photo				
Aspect	marron	marron et peu de zones noires	marron et très peu de zones noires	marron et quelques zones noires

A partir de 850 °C, l'échantillon est déformé, ses dimensions sont difficiles à mesurer.

La couche d'oxyde présente deux couleurs sur les échantillons n°7, n°8 et n°9 : marron et noire. La couche de zircone noire est dense et adhérente au métal, elle correspond à la couche d'oxyde pré-transitoire (zircone monoclinique sous-stœchiométrique) et la couche de zircone marron est fissurée,

elle correspond à la couche d'oxyde post-transitoire (zircon monoclinaire stœchiométrique). La transition cinétique n'est donc pas uniforme sur la surface des échantillons.

L'échantillon n° 9 a un aspect plus hétérogène que les échantillons n°7 et n°8 malgré une prise de masse similaire.

## B. 2. 2. Microscopie optique

La microstructure de l'échantillon n°6 est présentée à la Figure 99. La transition cinétique est uniforme à la surface de l'échantillon en fin d'essai (Figure 99A). Le front de corrosion est ondulé mais peut être considéré comme quasi parallèle à la surface de l'échantillon. La couche de zircon poreuse (qui présente des fissures parallèles à l'interface) post-transitoire présente de très larges fissures perpendiculaires à l'interface métal - oxyde. Ces larges fissures sont probablement apparues lors du refroidissement. A l'interface métal - oxyde, une fine couche de zircon dense est observée ; juste en dessous, une fine couche de solution solide  $\alpha$ -Zr(O) est présente (Figure 99C). De rares précipités de ZrN sont observés au niveau de l'interface métal - oxyde (Figure 99D).

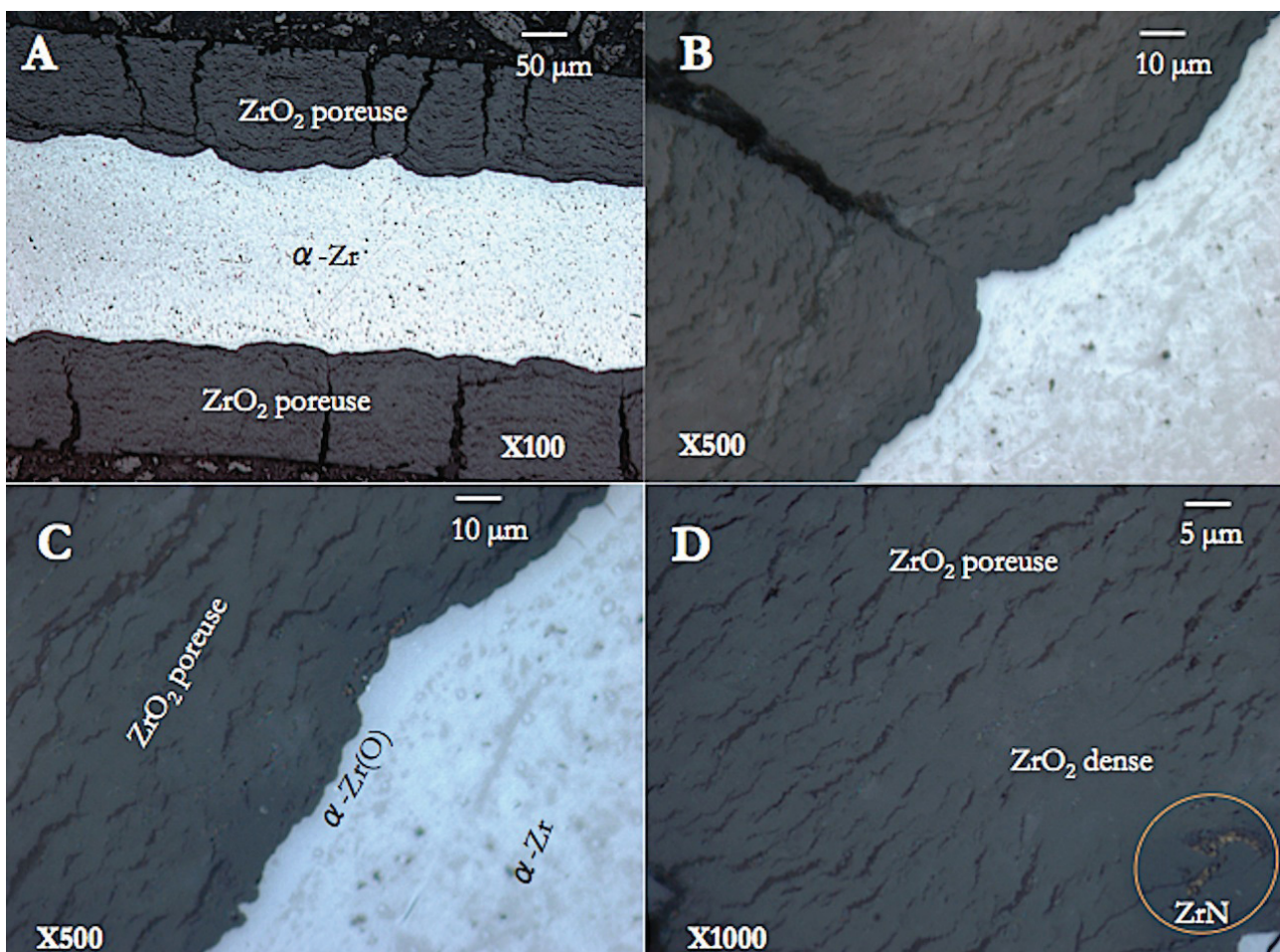


Figure 99 - Echantillon n°6 ; A, B, C et D : images en microscopie optique à différents grossissements.



La microstructure de l'échantillon n°8 est présentée à la Figure 100. L'échantillon possède de très gros nodules, il présente des zones où deux nodules opposés se rencontrent. Au-dessous de la zircone poreuse post-transitoire, une grande quantité de précipités de nitrure de zirconium de taille importante est présente à l'interface métal - oxyde au contact de la zircone dense (Figure 100C). La couche de solution solide  $\alpha$ -Zr(O) est d'épaisseur importante. Au centre, la phase métallique est  $\alpha$ -Zr issue de  $\beta$ -Zr après refroidissement (Figure 100A).

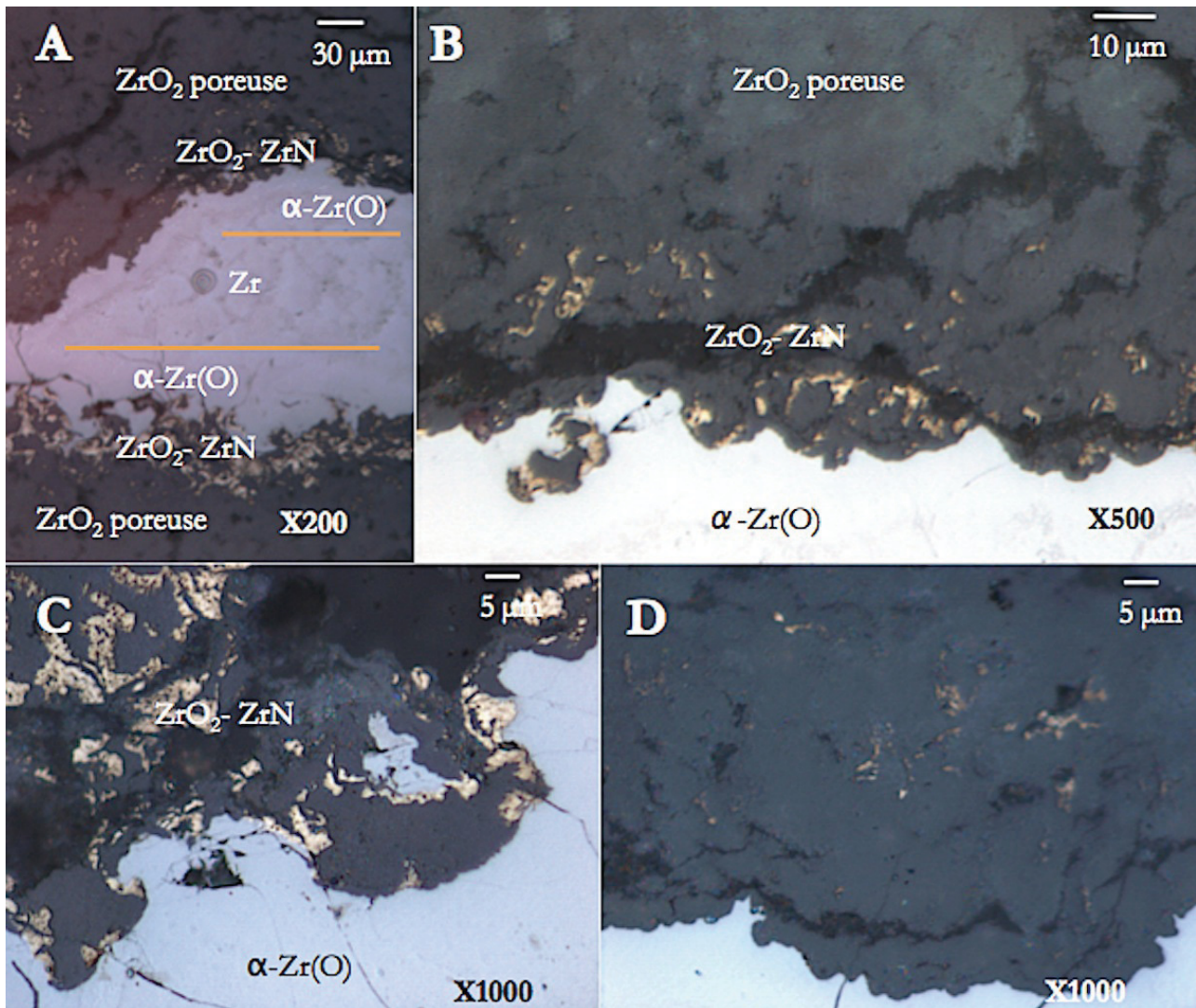


Figure 100 - Echantillon n°8 ; A, B, C et D : images en microscopie optique à différents grossissements.

La microstructure de l'échantillon n°9 est présentée à la Figure 101. La structure colonnaire de la zircone dense pré-transitoire est bien mise en évidence (Figure 101A). Les zones attaquées (nodules) sont constituées des mêmes phases que celles présentes aux plus basses températures (830 °C, 850 °C et 950 °C). Les images montrent que la taille des précipités des ZrN et leur quantité sont très importantes au niveau des nodules (Figure 101C).



La Figure 101A met bien en évidence les zones d'inclusions en volume de la solution solide  $\alpha$ -Zr(O) dans la phase  $\alpha$ -Zr issue de  $\beta$ -Zr après refroidissement.

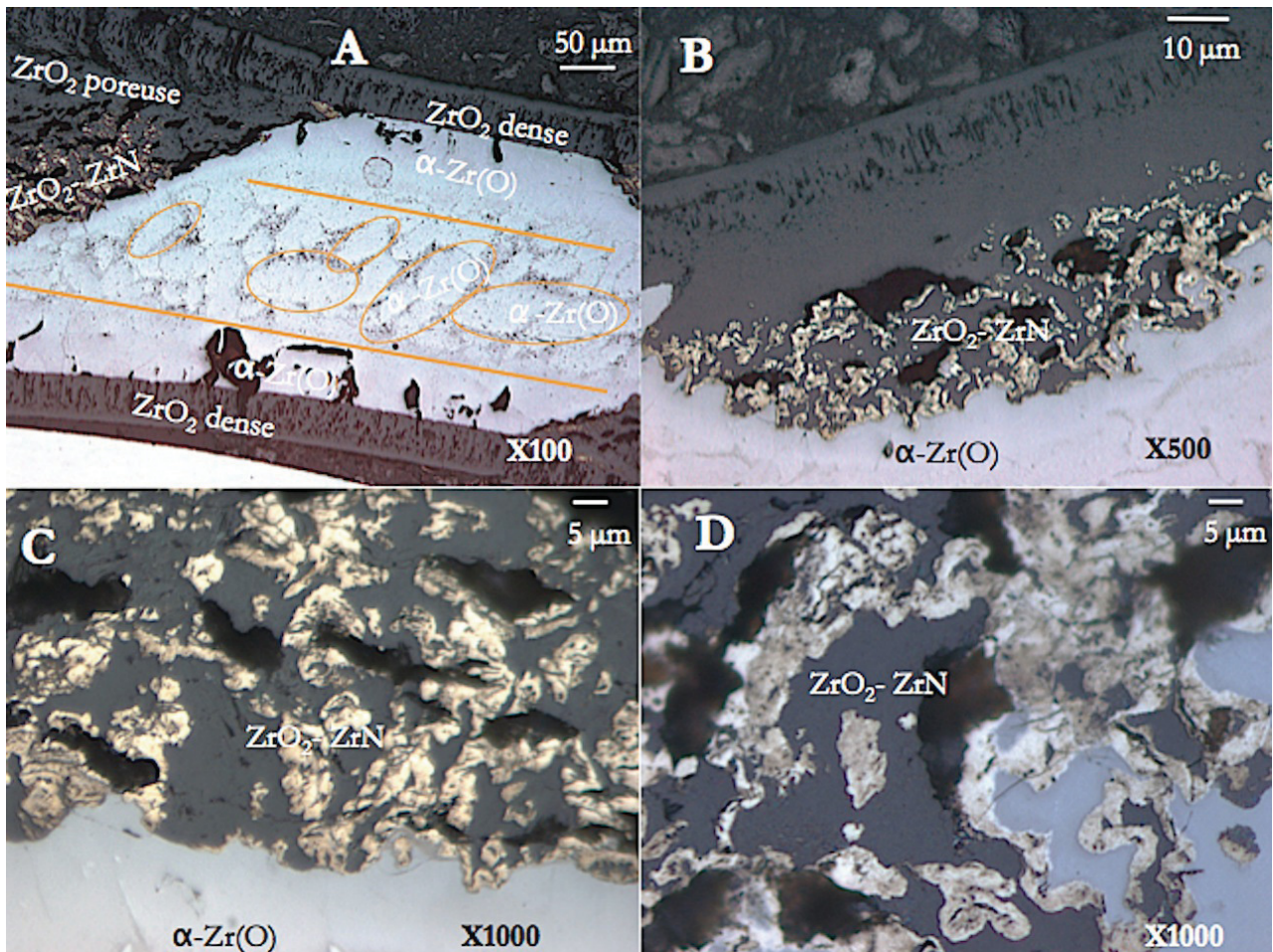


Figure 101 - Echantillon n°9 ; A, B, C et D : images en microscopie optique à différents grossissements.

### B. 3. Confrontation du modèle aux courbes expérimentales

Nous avons vu au paragraphe III. 5. qu'il est possible de simuler les courbes de vitesse en considérant que la vitesse de prise de masse d'une plaquette à une température donnée est la somme de deux termes : la vitesse due à la croissance de la couche de zircone dense dans les zones non recouvertes par les nodules (donnée par la relation (III.56)) et la vitesse de prise de masse due à l'apparition et à la croissance des nodules (donnée par la relation (III.57)). Nous avons vu que pour reproduire les courbes de vitesse expérimentales, les paramètres du modèle à ajuster sont  $\Phi_{\text{pré}}$ ,  $b$ ,  $\Phi_{\text{post}}$  et  $\gamma$ .

La reproductibilité des courbes n'a pas été étudiée pour ces essais, pour lesquels on ne dispose que d'une courbe. Par conséquent, l'incertitude liée à la non-reproductibilité des expériences n'a pas pu être estimée. Notre objectif ici est de savoir si le modèle proposé et validé à 850 °C peut être étendu à

d'autres températures mais une étude plus approfondie est à envisager afin d'affiner les valeurs des paramètres du modèle obtenues et d'expliquer les différences rencontrées à chaque température.

La Figure 102 représente la courbe de vitesse expérimentale obtenue à 750 °C ainsi que celle obtenue avec le modèle. Les courbes en pointillés correspondent respectivement au 1<sup>er</sup> terme de l'expression de la vitesse globale (vitesse due à la croissance des zones dans le domaine pré-transitoire) et au 2<sup>ème</sup> terme de l'expression de la vitesse globale (vitesse due à l'apparition et à la croissance des zones dans le domaine post-transitoire). Ces différentes courbes sont également représentées à 830 °C (Figure 103), à 950 °C (Figure 104) et à 1 050 °C (Figure 105).

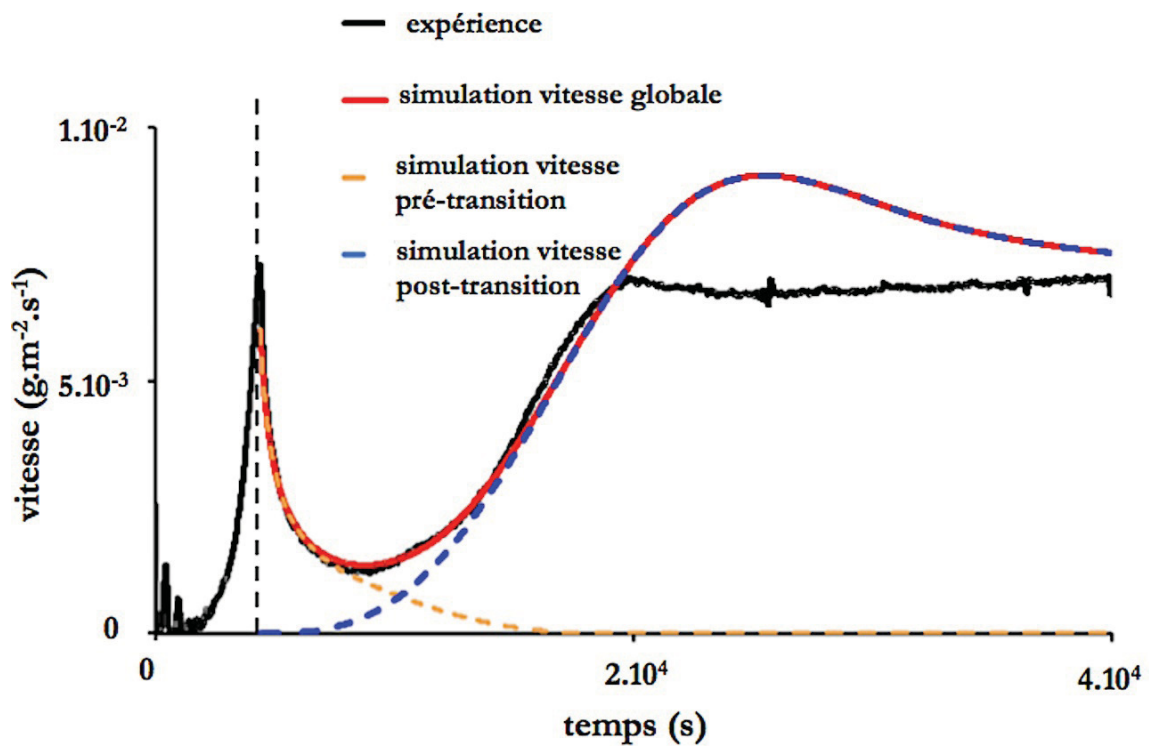


Figure 102 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle à 750 °C sous 20%O<sub>2</sub> - 80%N<sub>2</sub>.

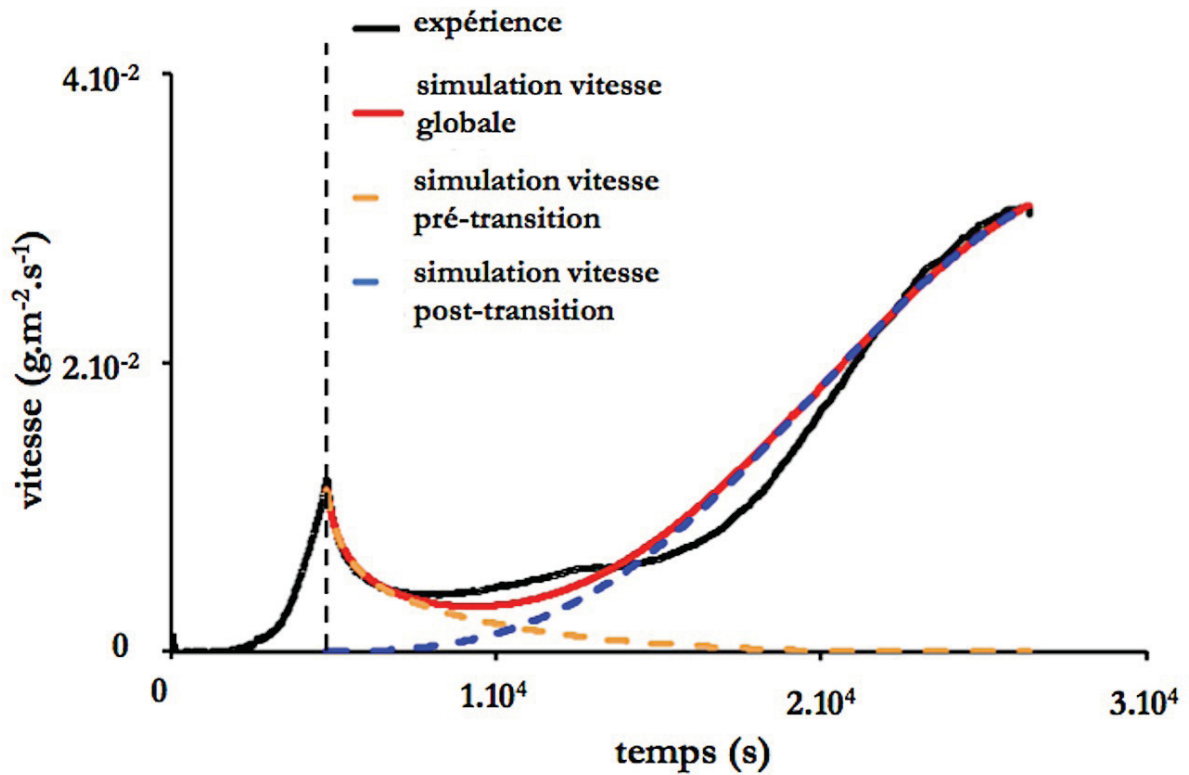


Figure 103 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle à  $830\text{ °C}$  sous  $20\%O_2 - 80\%N_2$ .

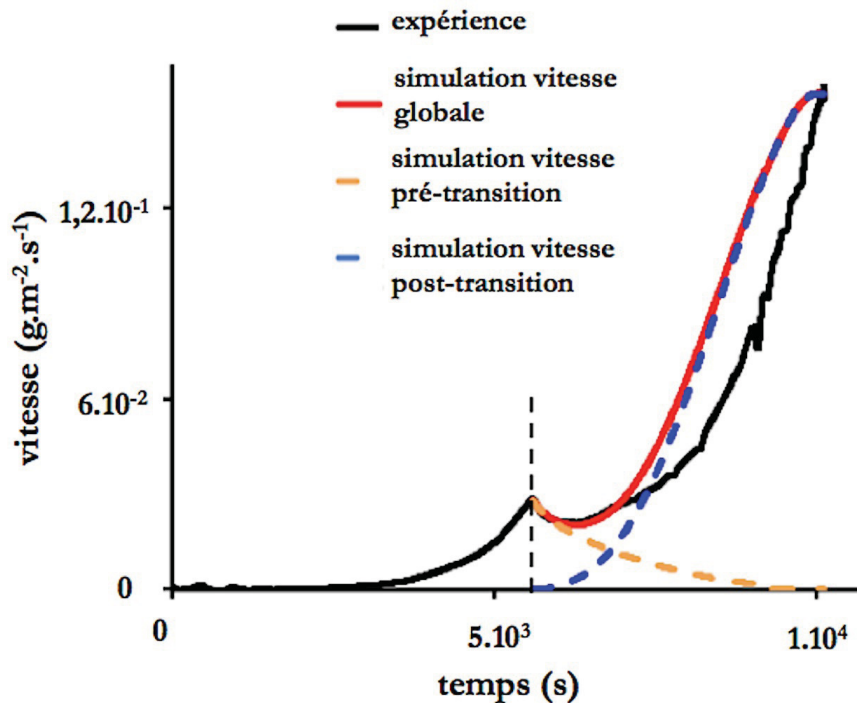


Figure 104 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle à  $950\text{ °C}$  sous  $20\%O_2 - 80\%N_2$ .

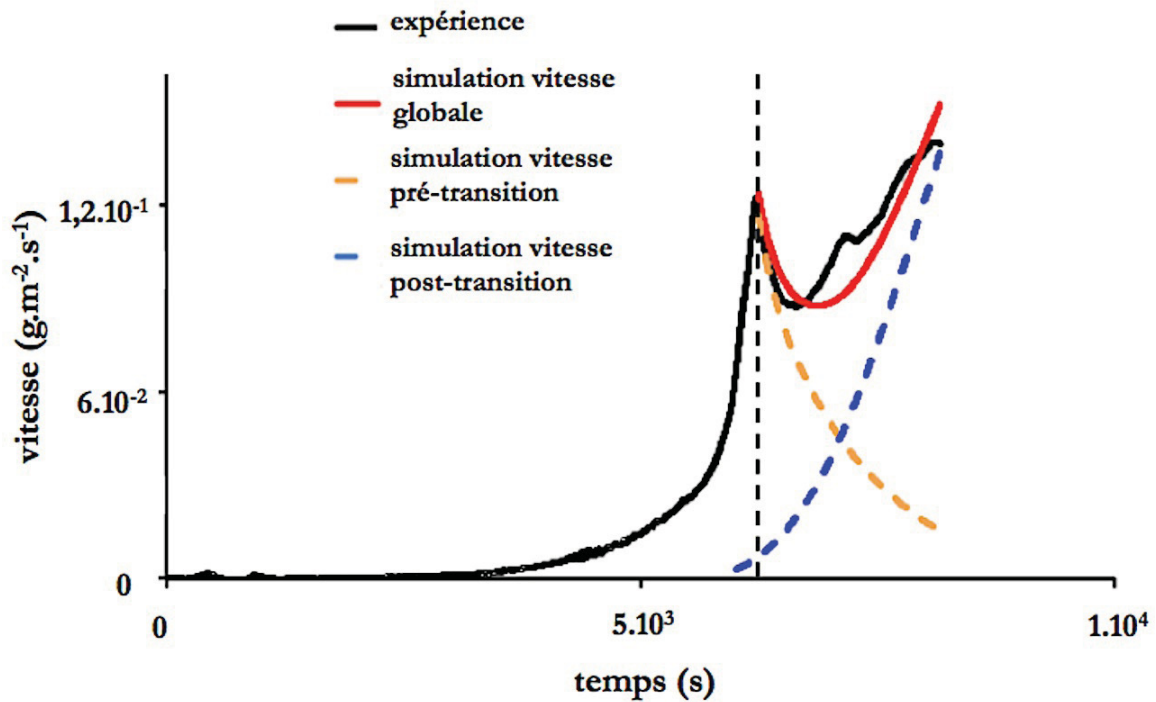


Figure 105 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle à 1 050 °C sous 20%O<sub>2</sub> - 80%N<sub>2</sub>.

Nous pouvons noter que, de manière générale, le modèle permet de rendre compte des vitesses de prise de masse obtenues à différentes températures. Pour l'essai à 750 °C le modèle ne permet pas de reproduire la vitesse constante obtenue au bout de 2.10<sup>4</sup> s ; cependant, pour des temps plus longs (4.10<sup>4</sup> s), les vitesses obtenues en fin d'essai sont proches. Pour l'essai à 1 050 °C, nous avons pu ajuster les paramètres à la courbe de vitesse expérimentale en considérant que des nodules pouvaient apparaître au cours de la montée en température, avant d'atteindre les conditions isothermes et isobares. Ainsi, cette contribution devient significative à partir de 950 °C.

Les valeurs des paramètres  $\Phi_{\text{pré}}$  et  $b$  trouvées suite aux ajustements pour chaque température sont indiquées dans le Tableau 20. Celles obtenues à 850 °C (cf. paragraphe III. 5. 2.) sont ajoutées pour comparaison.

Tableau 20 - Valeurs des paramètres d'ajustement  $\Phi_{\text{pré}}$  et  $b$  obtenues pour différentes températures.

	$\Phi_{\text{pré}}$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$b$ (nombre.m <sup>-1</sup> )
750 °C	1,37.10 <sup>-9</sup>	1,33.10 <sup>5</sup>
830 °C	2,89.10 <sup>-9</sup>	2,75.10 <sup>4</sup>
850 °C	3,80.10 <sup>-9</sup> ± 0,41.10 <sup>-9</sup>	1,84.10 <sup>4</sup> ± 0,43.10 <sup>4</sup>
950 °C	1,58.10 <sup>-8</sup>	2,16.10 <sup>3</sup>
1 050 °C	1,65.10 <sup>-7</sup>	1,48.10 <sup>2</sup>



Nous pouvons noter que la réactivité surfacique de croissance des zones dans le domaine pré-transitoire ( $\Phi_{\text{pré}}$ ) augmente lorsque la température augmente. Cette tendance est en accord avec les images obtenues en microscopie optique où l'épaisseur de la couche d'oxyde dense augmente avec la température. Le Tableau 20 montre également que le nombre de barrières de diffusion par mètre  $b$  diminue avec la température.

Les valeurs des paramètres  $\Phi_{\text{post}}$  et  $\gamma$  trouvées suite aux ajustements pour chaque température sont indiquées dans le Tableau 23. Celles obtenues à 850 °C (cf. paragraphe III. 5. 2.) sont ajoutées pour comparaison.

**Tableau 21 - Valeurs des paramètres d'ajustement  $\Phi_{\text{post}}$  et  $\gamma$  obtenues pour différentes températures.**

	$\Phi_{\text{post}}$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (nombre.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
750 °C	2,0.10 <sup>-4</sup>	3,0.10 <sup>4</sup>
830 °C	7,4.10 <sup>-4</sup>	1,1.10 <sup>3</sup>
850 °C	9,6.10 <sup>-4</sup> ± 0,7.10 <sup>-4</sup>	2,1.10 <sup>3</sup> ± 1.10 <sup>3</sup>
950 °C	3,7.10 <sup>-3</sup>	5,5.10 <sup>3</sup>
1 050 °C	5,0.10 <sup>-3</sup>	4,8.10 <sup>3</sup>

Nous pouvons voir que la valeur du paramètre  $\Phi_{\text{post}}$  augmente avec la température. En effet, les images obtenues en microscopie optique ont montré que la croissance des nodules est d'autant plus importante que la température augmente. Les images ont également montré que la fraction de surface non recouverte par des nodules est plus importante à 1 050 °C qu'à 950 °C, ce qui est en accord avec les données du modèle où la fréquence surfacique d'apparition des nodules est plus faible à 1 050 °C qu'à 950 °C.

La Figure 106 schématise la variation de chaque paramètre  $\Phi_{\text{pré}}$ ,  $\Phi_{\text{post}}$  et  $\gamma$  en fonction de la température.

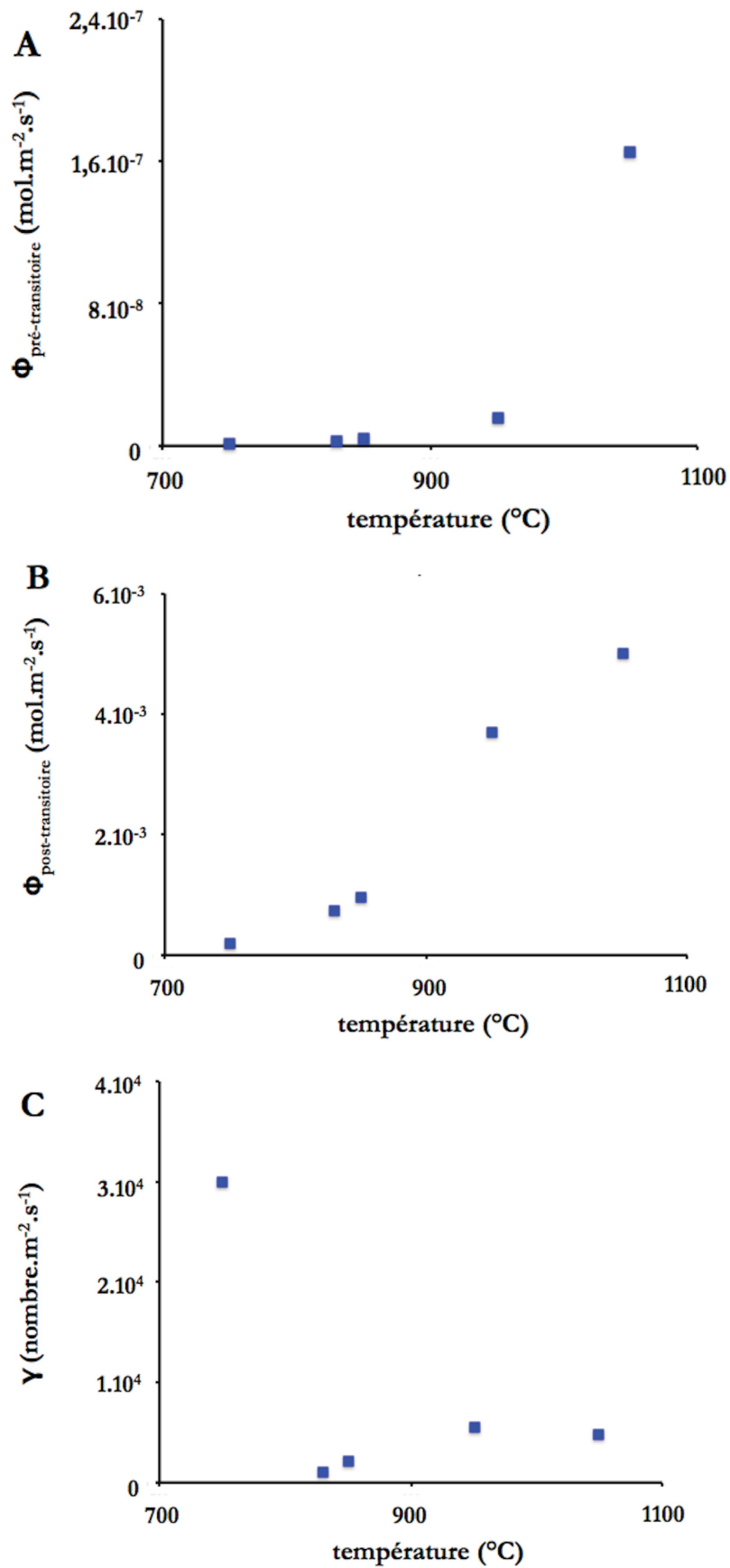


Figure 106 - Variation des paramètres (A)  $\Phi_{\text{pré}}$ , (B)  $\Phi_{\text{post}}$  et (C)  $\gamma$  avec la température.





# ANNEXE C : Analyses nanoSIMS 50

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- ions primaires  
Cs<sup>+</sup>
- H.T. : 8 kV
- Intensité FCp: 30 nA
- Diaphragme : 200 μm (D1-2)
- Balayage : (50×50) μm<sup>2</sup>
- Lentille L1 : 0 V
- ions secondaires  
Négatifs
- Fente entrée : FE-3
- Résolution en masse : 4 500
- Fente ouverture : FO-2
- Fente énergie : 100 %
- Zone analysée : identique à celle balayée

Taille des images : 256 × 256 pixels.

Les différentes masses enregistrées sont <sup>12</sup>C, <sup>16</sup>O, <sup>18</sup>O, <sup>12</sup>C<sup>14</sup>N, <sup>90</sup>Zr<sup>14</sup>N et <sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O. Le principe de la technique nanoSIMS ainsi que la préparation de l'échantillon pour l'analyse sont décrits au paragraphe II. 2. 5.

Les cartographies des masses <sup>16</sup>O (Figure 107) et <sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O (Figure 108) montrent qu'il y a un enrichissement de <sup>16</sup>O important au niveau du métal et proche de l'interface métal - oxyde (couleur orange pour <sup>16</sup>O et rouge pour <sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O). Il y a une continuité du gradient de l'interface interne vers la surface. Le rendement d'ionisation étant fonction de la nature des liaisons entre les atomes de Zr et O, celui-ci devrait être plus important au niveau de ZrO<sub>2</sub> que de α-Zr(O). Une oxydation superficielle du métal semble avoir eu lieu. Les interfaces réactionnelles ne sont pas visibles sur ces deux cartographies.

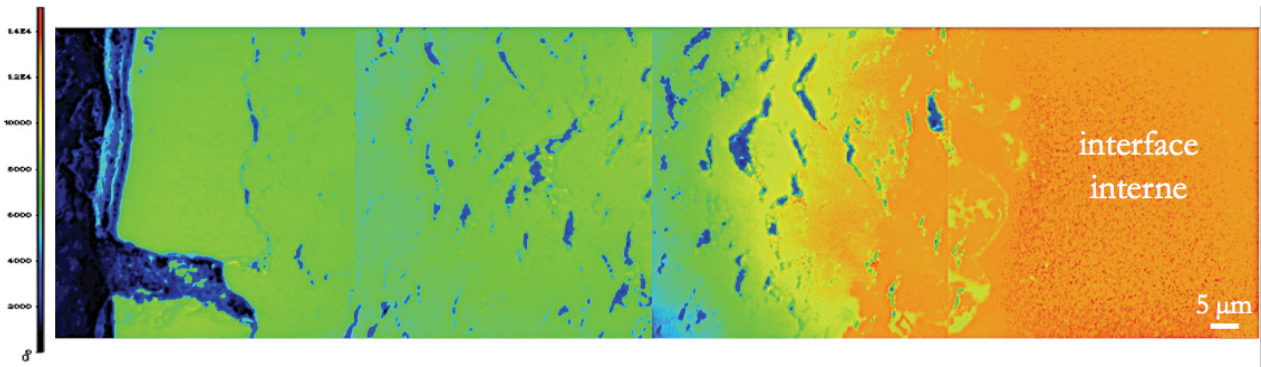


Figure 107 - Cartographie de la masse  $^{16}\text{O}$  : assemblage des champs de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelle linéaire.

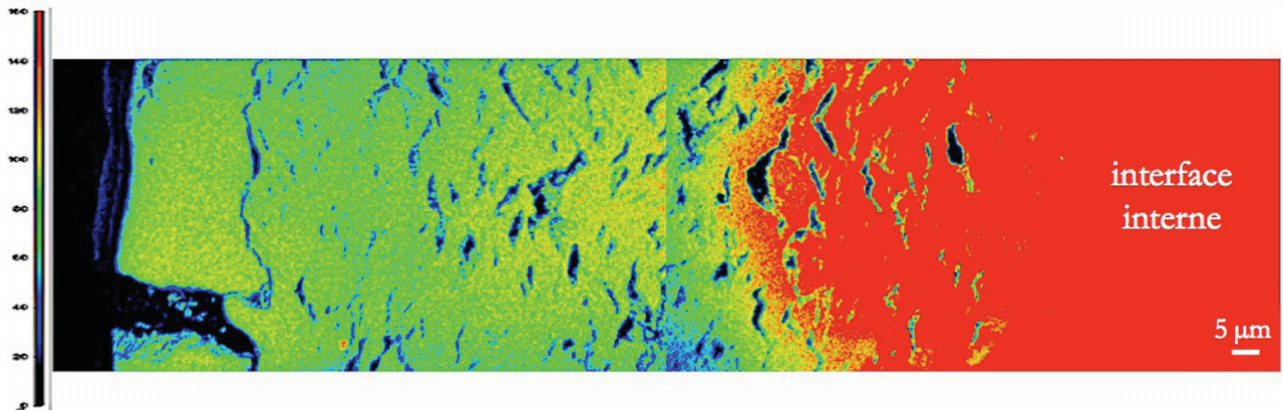


Figure 108 - Cartographie de la masse  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$  : assemblage des champs de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelle linéaire.

La Figure 109 montre que  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  est en très grande quantité présent au niveau des pores, ceci est dû à la résine ayant servi pour l'enrobage de l'échantillon (résine bakelite) qui est chargée en carbone. Au niveau de l'interface métal - oxyde, nous voyons que  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  est présent en quantité plus faible (bleu), là où les pores sont absents. Ces zones sont en fait des zones où les précipités de couleur or sont visibles en microscopie optique, il s'agit donc d'une zone riche en  $^{14}\text{N}$ .

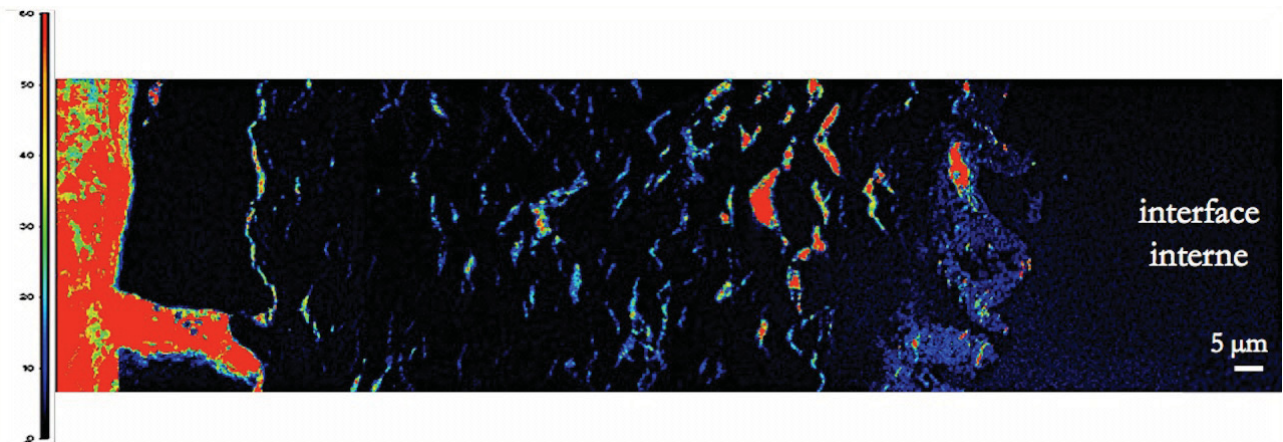
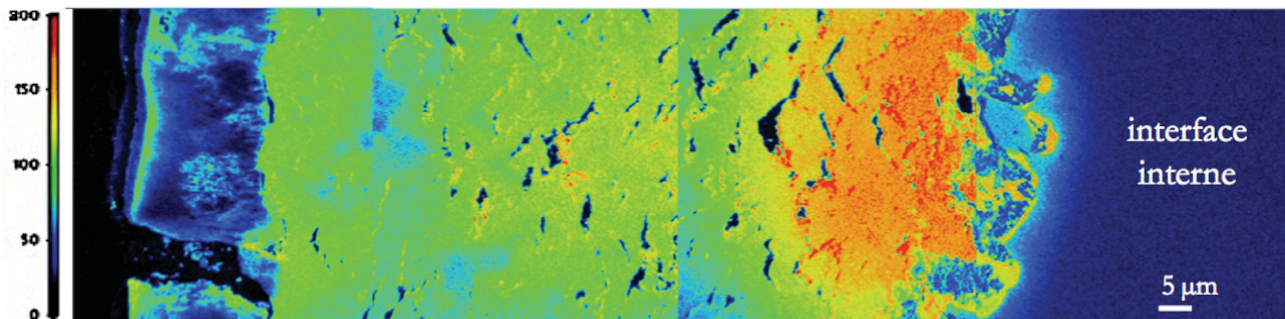


Figure 109 - Cartographie de la masse  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  : assemblage des champs de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelle linéaire.

La cartographie de la masse  $^{18}\text{O}$  (Figure 110) montre que :

- à l'interface interne, une petite quantité (bleu clair) de  $^{18}\text{O}$  se dissout dans le métal pour former la solution solide  $\alpha\text{-Zr}(^{18}\text{O})$  ;
- aux endroits où  $^{18}\text{O}$  n'est pas détecté (bleu foncé) à l'interface métal - oxyde, des précipités de nitrure de zirconium sont présents sur les images en microscopie optique ;
- adjacent aux précipités de nitrure de zirconium,  $^{18}\text{O}$  est présent en quantités importantes (jaune et orange) là où de la zircone dense est visible sur les images en microscopie optique ;
- la concentration de  $^{18}\text{O}$  n'est pas uniforme au-dessus du mélange  $\text{ZrO}_2$  dense -  $\text{ZrN}$ , sa quantité diminue de l'interface interne vers la surface (passage du rouge au vert puis noir au niveau de la zircone fissurée qui a passé la transition cinétique).



**Figure 110 - Cartographie de la masse  $^{18}\text{O}$  : assemblage des champs de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelle linéaire.**

La Figure 111 ainsi que la Figure 112 représentent les cartographies du rapport isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . Le rapport isotopique mesuré dans le cœur du matériau (au centre du métal) est utilisé comme référence. Ces images confirment qu'un échange isotopique externe a lieu en surface (rouge) et que  $^{18}\text{O}$  est présent en quantité importante au niveau de l'interface interne et au niveau des pores présents dans la zircone poreuse. Les interfaces réactionnelles  $\alpha\text{-Zr}(^{18}\text{O})/\text{métal}$  ainsi que  $\text{ZrO}_2$  dense/ $\text{ZrN}$  sont très bien mises en évidence.



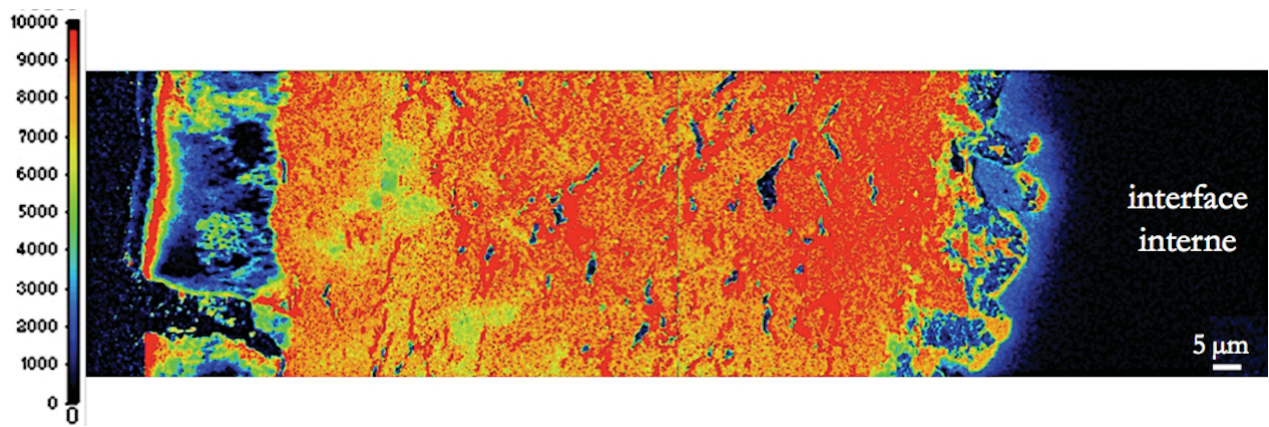


Figure 111 - Déviation isotopique  $\delta = \frac{[(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{mesuré}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{référence}}]}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{référence}}}$  : assemblage des champs de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelle linéaire.

Les zones représentées par des rectangles blancs à la Figure 112 sont des zones où la valeur moyenne du rapport isotopique a été mesurée, les résultats sont présentés dans le Tableau 22.

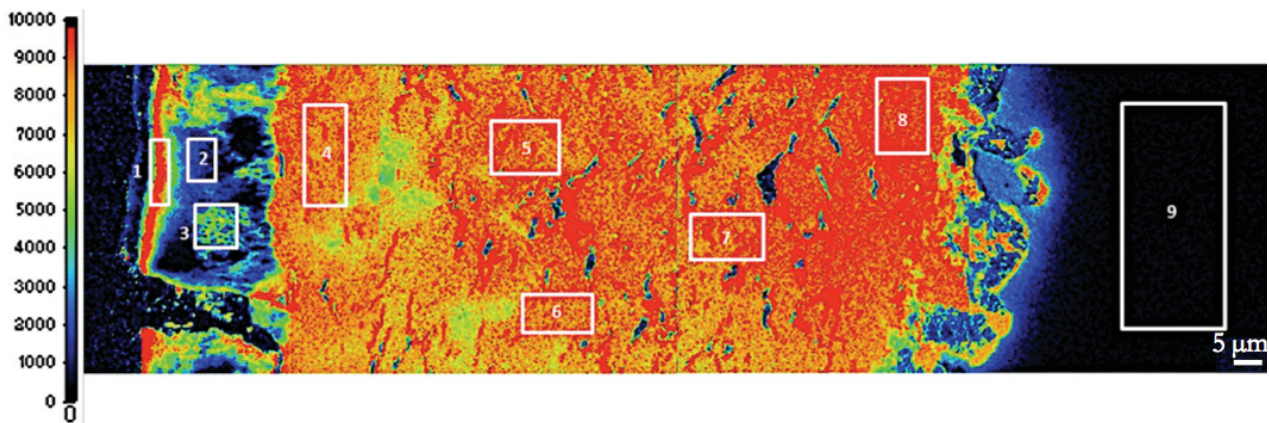


Figure 112 - Zones de mesures des valeurs moyennes du rapport isotopique  $\delta$ .

Tableau 22 - Valeur moyenne du rapport isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  dans chaque rectangle blanc de la Figure 112.

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0,0185	0,0051	0,0100	0,0208	0,0209	0,0206	0,0226	0,0234	0,00219

Le Tableau 22 montre que le rapport isotopique est minimal au niveau du métal (zone 9 cf. Figure 112) et maximal juste au-dessus du mélange  $\text{ZrO}_2$  dense -  $\text{ZrN}$ , au niveau de la zircone poreuse (zone 8 cf. Figure 112). Il existe bien un gradient de concentration en  $^{18}\text{O}$  au niveau de la zircone poreuse, la concentration en  $^{18}\text{O}$  diminue de l'interface interne vers la surface (zones 8, 7, 6, 5, 4, 3 et 2 cf. Figure

112). Au niveau de la surface, le rapport isotopique augmente (zone 1 cf. Figure 112), ce qui est dû à un échange isotopique externe.

Différents zooms ont été effectués au niveau de l'interface interne pour les masses  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  et  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  (Figure 113, Figure 114, Figure 115 et Figure 116). Ces zooms permettent de confirmer que :

- la couleur bleu clair de la masse  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  au niveau de l'interface interne est due aux précipités de nitrure de zirconium (comparaison des images (C) et (D)) ;
- la surface de l'échantillon est saturée en  $^{16}\text{O}$  et les interfaces réactionnelles sont très peu visibles (comparaison des images (A) et (B)) ;
- une petite quantité de  $^{18}\text{O}$  dissous dans le métal est visible (image (B)) ;
- $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  n'est jamais présent au niveau des zones où  $^{18}\text{O}$  est présent (comparaison des images (B) et (D)) ;
- la zone intermédiaire zircone dense/précipités de ZrN comporte du  $^{18}\text{O}$  et du  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$ , une phase oxynitrure peut être envisagée dans cette zone (comparaison des images (B) et (D)).

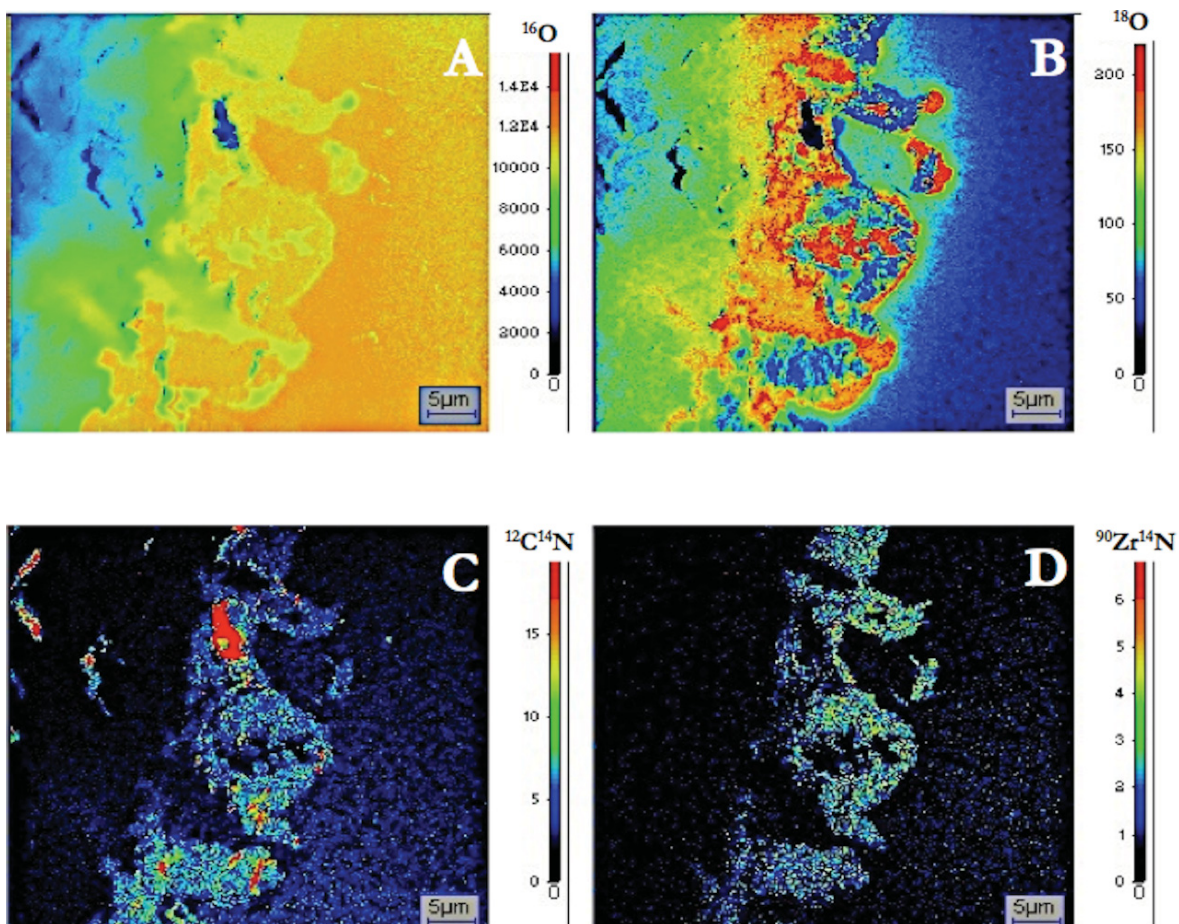


Figure 113 - Zoom à l'interface interne pour les masses (A)  $^{16}\text{O}$ , (B)  $^{18}\text{O}$ , (C)  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  et (D)  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  : assemblage des champs de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelles linéaires.



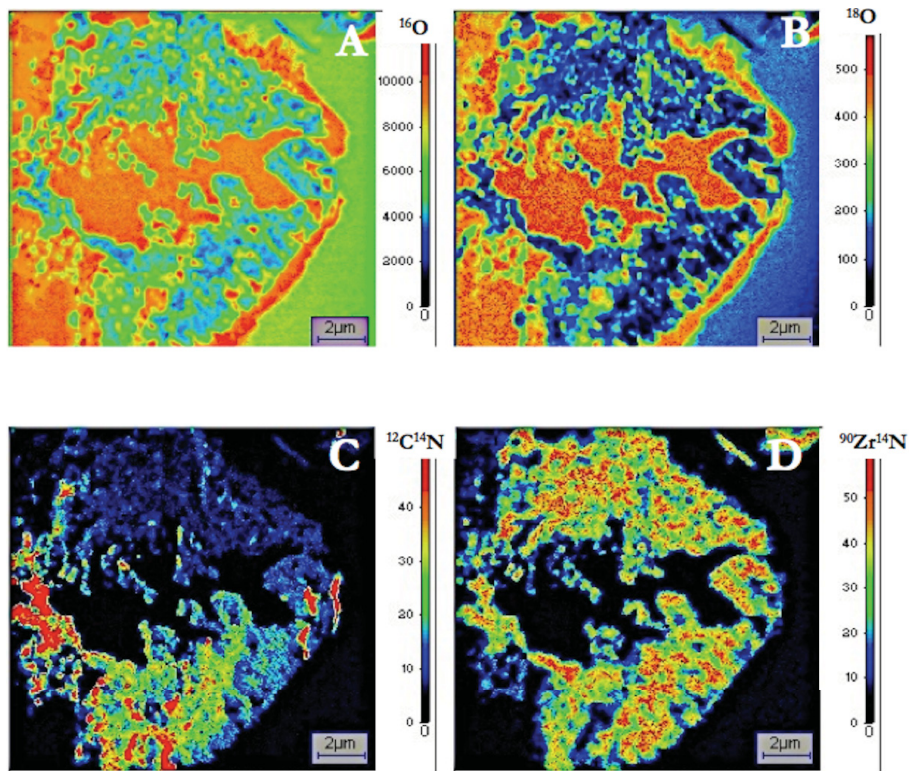


Figure 114 - Zoom de la Figure 113 à l'interface interne pour les masses (A)  $^{16}\text{O}$ , (B)  $^{18}\text{O}$ , (C)  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  et (D)  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  : assemblage des champs de  $(15 \times 15) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelles linéaires.

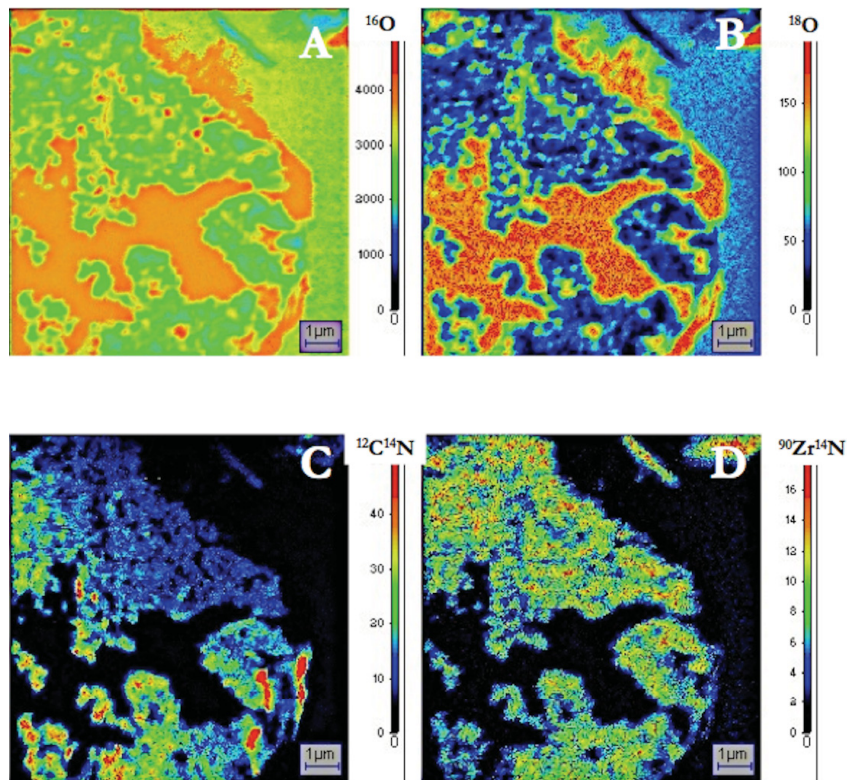


Figure 115 - Zoom de la Figure 114 à l'interface interne pour les masses (A)  $^{16}\text{O}$ , (B)  $^{18}\text{O}$ , (C)  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  et (D)  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  : assemblage des champs de  $(15 \times 15) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelles linéaires.

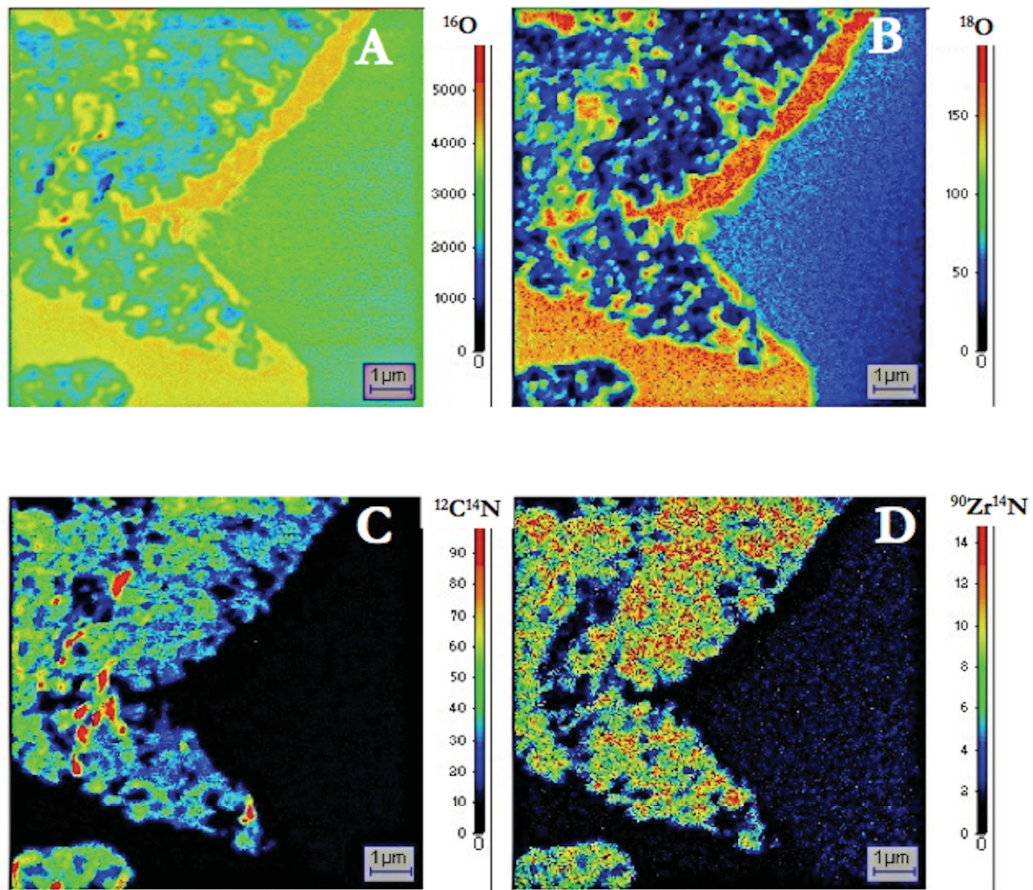


Figure 116 - Zoom de la Figure 115 à l'interface interne pour les masses (A)  $^{16}\text{O}$ , (B)  $^{18}\text{O}$ , (C)  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  et (D)  $^{90}\text{Zr}^{14}\text{N}$  : assemblage des champs de  $(15 \times 15) \mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 10 ms/pixel ; échelles linéaires.





# ANNEXE D : Méthode d'évaluation des vitesses avant et après décrochement

Tout résultat obtenu expérimentalement ne peut pas être exempt d'erreur ou d'incertitude. Il doit donc être exprimé avec ses limites d'incertitude. Le terme «erreur» intervient lorsqu'un processus de mesure est mal maîtrisé. Le terme «incertitude» intervient lorsque l'évaluation de la fiabilité est immédiate et intuitive.

Prenons un exemple de décrochement en température à un avancement donné ( $\Delta m/S = 13 \text{ mg.cm}^{-3}$ ). Les courbes de prise de masse et de vitesse de prise de masse obtenues lors de l'essai de décrochement en température sur une plaquette de Zy4 sous un mélange 20%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$  sont représentées à la Figure 117 (cf. paragraphe III. 2. 2. 2. pour plus d'explications).

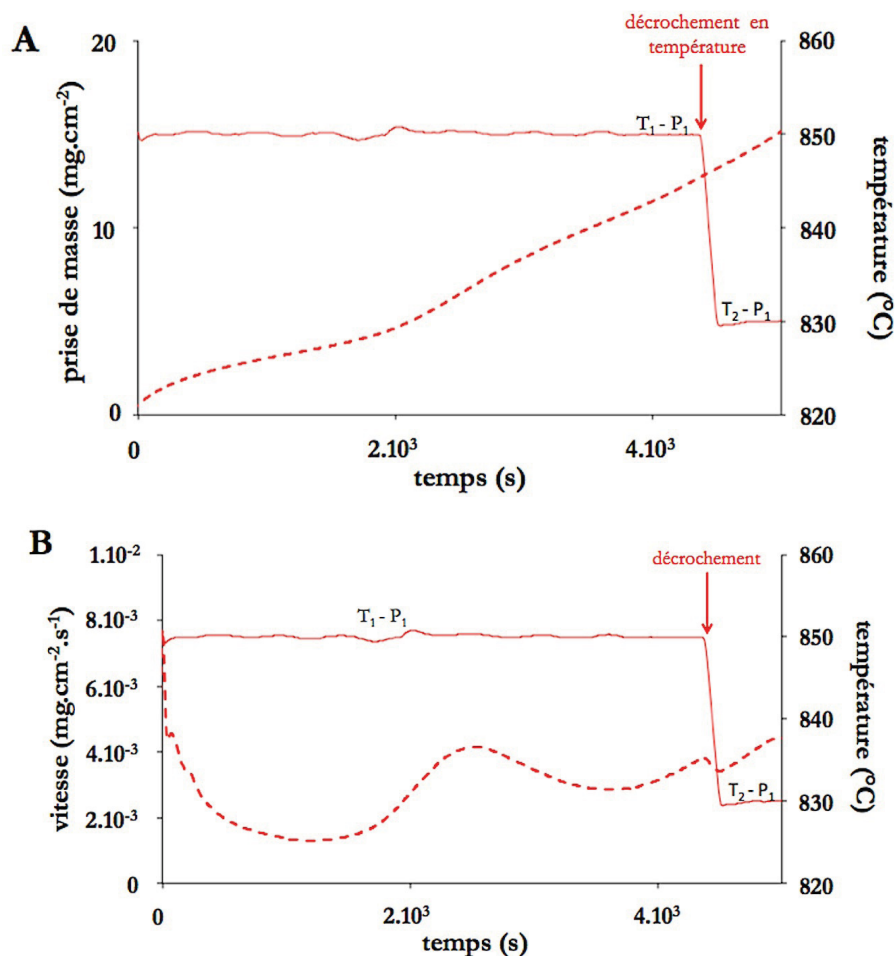


Figure 117 - Exemple de décrochement en température de 850 °C à 830 °C sous 20%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$ . L'introduction des gaz se fait 6 min après le palier en température (cf. Figure 50 pour le mode opératoire). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.

Nous allons déterminer le rapport des vitesses de part et d'autre du décrochement à l'aide de trois méthodes différentes et choisir celle qui présente l'incertitude la plus faible, c'est-à-dire celle permettant d'avoir la mesure la plus précise possible du rapport des vitesses.

## D. 1. 1<sup>ère</sup> méthode : valeur des vitesses avant et après décrochement

La première méthode consiste à prendre la valeur de la vitesse juste avant le décrochement et celle juste après, une fois la température désirée (830 °C) stabilisée (cf. Figure 118).

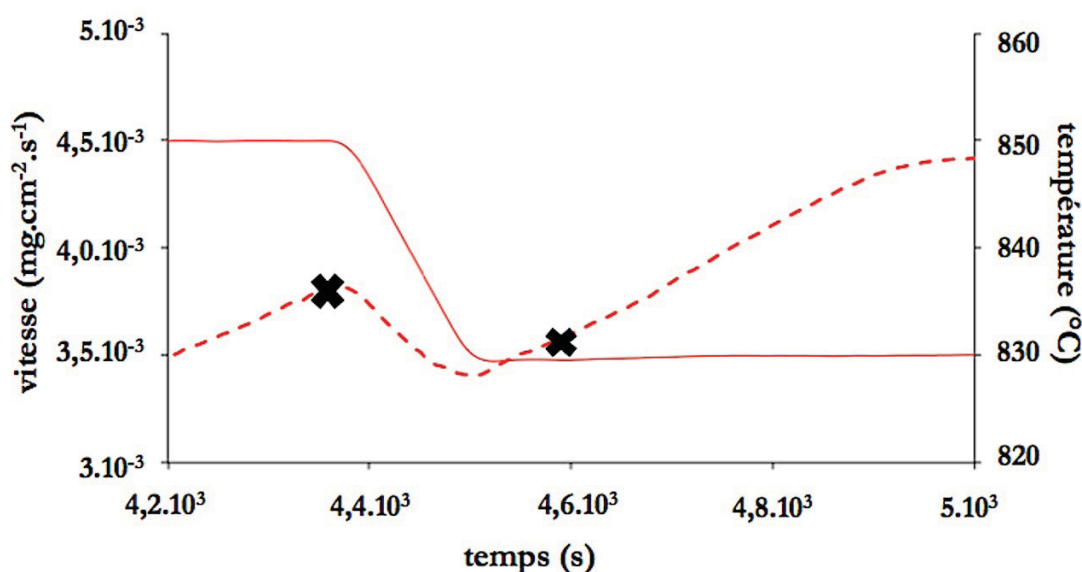


Figure 118 - Evaluation des vitesses de part et d'autre du décrochement (zoom sur la courbe de vitesse présentée à la Figure 117) par la 1<sup>ère</sup> méthode.

Cette expérience a été reproduite une fois afin d'évaluer l'incertitude due aux erreurs qui affectent la précision des mesures. Les valeurs des vitesses et des rapports des vitesses sont indiquées dans le Tableau 23.

Tableau 23 - Valeurs des vitesses obtenues de part et d'autre du décrochement avec la 1<sup>ère</sup> méthode.

	$V_{\text{avant}}$	$V_{\text{après}}$	$R = \frac{V_{\text{après}}}{V_{\text{avant}}}$
Essais 1	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,96
Essais 2	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,90
		$R_{\text{moyen}}$	0,93

Il est possible d'évaluer dans un premier temps l'incertitude absolue ainsi que l'incertitude relative. L'incertitude absolue  $\Delta x$  est l'erreur maximale que l'on est susceptible de commettre dans l'évaluation de  $x$ . Elle s'exprime dans les unités de la grandeur mesurée.

L'incertitude relative  $\Delta x/x$  représente l'importance de l'erreur par rapport à la grandeur mesurée. L'incertitude relative n'a pas d'unité et s'exprime en %.

La valeur de ces deux types d'incertitude pour cette méthode est indiquée dans le Tableau 24.

**Tableau 24 - Incertitudes absolue et relative obtenues avec la 1<sup>ère</sup> méthode.**

Incertitude absolue	Incertitude relative
$0,93 \pm 0,03$	$0,93 \pm 3,0\%$

Le désavantage de ces deux calculs d'incertitude est qu'ils sont trop optimistes et ne décrivent pas de manière objective la valeur réelle du rapport des vitesses. De plus, une mesure de reproductibilité est dite très précise si l'incertitude relative est meilleure que 0,0001%, ce qui n'est pas notre cas.

Afin d'avoir un jugement plus objectif sur un ensemble de résultats expérimentaux, il est possible de traiter de manière statistique les erreurs aléatoires à l'aide de la loi de Student.

Cette loi indique qu'à une limite de confiance de  $p\%$  correspond l'intervalle :

$$\bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} \quad (\text{D.1})$$

avec  $N$  : nombre de mesures obtenues lors d'essais de reproductibilité ;

$\bar{x}$  : moyenne des rapports de vitesses obtenus lors des essais de reproductibilité :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (\text{D.2})$$

$s$  : écart type défini par :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (\text{D.3})$$

$t$  :  $t$  statistique ou  $t$  de Student, sa valeur en fonction de  $N$  et des limites de confiance est donnée dans des tables (cf. Tableau 25).

**Tableau 25 - Tables de Student pour le paramètre t.**

Nombre de mesures N	Facteur p pour les limites de confiance			
	80%	90%	95%	99%
2	3,08	6,31	12,71	63,7
3	1,89	2,92	4,3	9,92
4	1,64	2,35	3,18	5,84
5	1,53	2,13	2,57	4,60
10	1,38	1,83	2,23	3,25
15	1,34	1,76	2,15	2,98

Nous voyons dans le Tableau 25 que plus le nombre d'essais est faible et plus l'exigence de fiabilité est grande (limite de confiance élevée), plus le facteur multiplicatif t est élevé.

Dans notre cas, le nombre d'essais de reproductibilité étant faible (N=2), nous choisissons un intervalle de confiance de 80% afin de limiter l'étendue de l'intervalle dans lequel la valeur réelle du rapport des vitesses pourrait se trouver. Comme nous utilisons une méthode expérimentale et que l'exploitation des résultats (lecture des valeurs, choix du temps après le décrochement, etc.) peut entraîner des erreurs supplémentaires, il est difficile d'exiger une fiabilité très élevée (limite de confiance de 95% ou 99%).

Ainsi, après calcul, il y a 80% de chances que la valeur réelle du rapport des vitesses soit dans l'intervalle :  $0,93 \pm 0,09$ .

## **D. 2. 2<sup>ème</sup> méthode : régression linéaire de la prise de masse avant et après décrochement**

Pour cette méthode, 20 valeurs de la prise de masse sont sélectionnées de part et d'autre du décrochement (cf. Figure 119). Les 20 points après le décrochement sont pris une fois la température stabilisée.

En effectuant une régression linéaire de ces 20 points de chaque côté du décrochement, les valeurs de la vitesse avant et après décrochement sont obtenues suivant :

$$\frac{\Delta m}{S} = v \cdot t + \text{cte} \quad (\text{D.4})$$

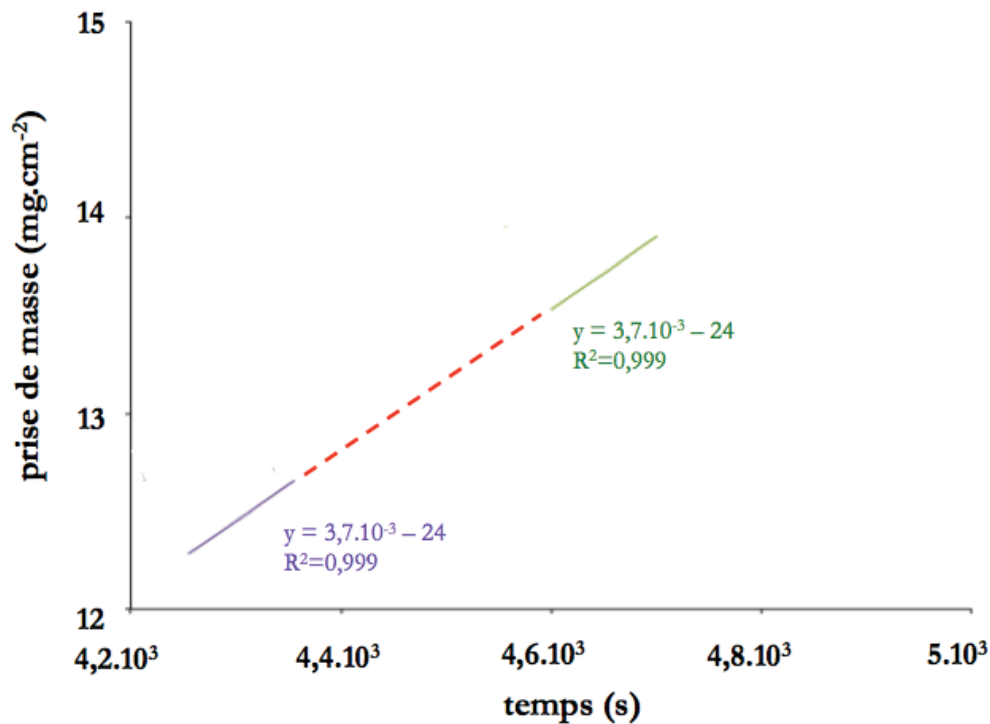


Figure 119 - Evaluation des vitesses de part et d'autre du décrochement (zoom sur la courbe de prise de masse présentée à la Figure 117) par la 2<sup>ème</sup> méthode.

Les valeurs des vitesses et des rapports des vitesses sont indiquées dans le Tableau 26.

Tableau 26 - Valeurs des vitesses obtenues de part et d'autre du décrochement avec la 2<sup>ème</sup> méthode.

	$V_{\text{avant}}$	$V_{\text{après}}$	$R = \frac{V_{\text{après}}}{V_{\text{avant}}}$
Essais 1	$3,7.10^{-3}$	$3,7.10^{-3}$	1
Essais 2	$4,2.10^{-3}$	$4.10^{-3}$	0,95
		$R_{\text{moyen}}$	0,98

Les incertitudes sont calculées de la même manière que pour la première méthode et indiquées dans le Tableau 28.

### D. 3. 3<sup>ème</sup> méthode : extrapolation de la vitesse avant décrochement

Cette méthode consiste à extrapoler la vitesse avant décrochement jusqu'au temps de fin du décrochement. De cette façon, nous pouvons déterminer la valeur que prendrait la vitesse avant le décrochement si le décrochement avait lieu instantanément. 20 valeurs de la vitesse sont sélectionnées



avant le décrochement et une droite est tracée dans le prolongement de la courbe de vitesse pendant le temps du décrochement jusqu'au moment où la température après décrochement est stabilisée (cf. Figure 120).

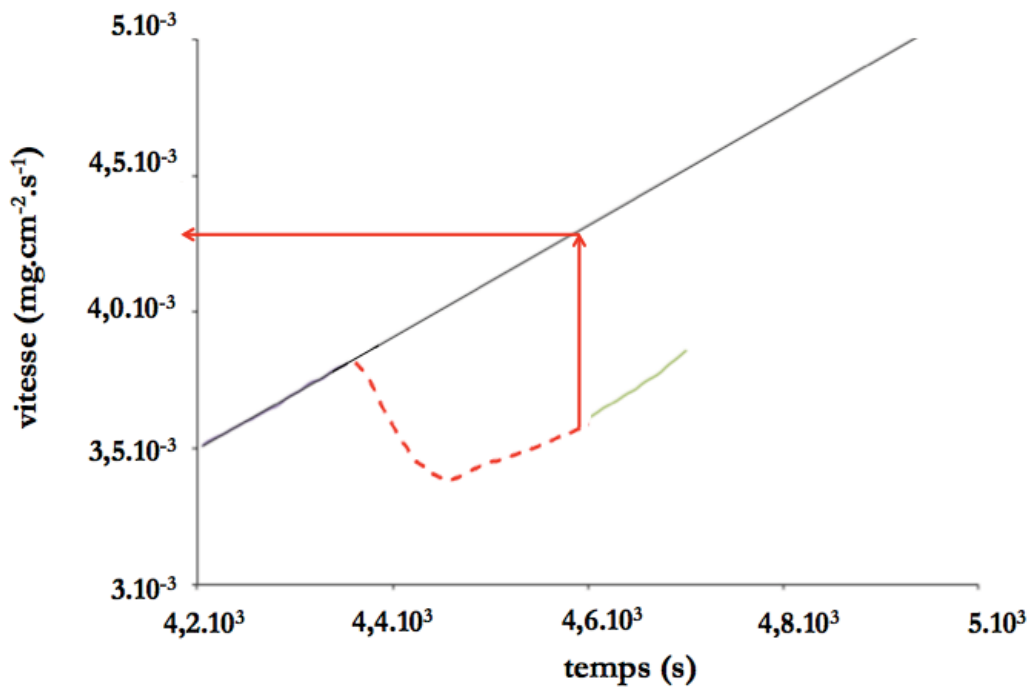


Figure 120 - Evaluation des vitesses de part et d'autre du décrochement (zoom sur la courbe de vitesse présentée à la Figure 117) par la 3<sup>ème</sup> méthode.

Les valeurs des vitesses et des rapports des vitesses sont indiquées dans le Tableau 27.

Tableau 27 - Valeurs des vitesses obtenues de part et d'autre du décrochement avec la 3<sup>ème</sup> méthode.

	$V_{\text{avant}}$	$V_{\text{après}}$	$R = \frac{V_{\text{après}}}{V_{\text{avant}}}$
Essais 1	$4,23.10^{-3}$	$3,6.10^{-3}$	0,85
Essais 2	$4,35.10^{-3}$	$3,8.10^{-3}$	0,87
		$R_{\text{moyen}}$	0,86

Les incertitudes sont calculées de la même manière que pour la première méthode et indiquées dans le Tableau 28.

## D. 4. Comparaison des incertitudes obtenues

Le Tableau 28 résume les incertitudes obtenues avec les trois méthodes d'évaluation du rapport des vitesses de part et d'autre du décrochement.

**Tableau 28 - Synthèse des valeurs des rapports de vitesses et de leurs incertitudes obtenues avec les trois méthodes.**

	Incertitude absolue	Incertitude relative	Loi de Student Limite de confiance (LC) à 80%
1 <sup>ère</sup> méthode	$0,93 \pm 0,03$	$0,93 \pm 3,0\%$	$0,93 \pm 0,09$
2 <sup>ème</sup> méthode	$0,98 \pm 0,02$	$0,98 \pm 2,4\%$	$0,98 \pm 0,07$
3 <sup>ème</sup> méthode	$0,86 \pm 0,01$	$0,86 \pm 1,3\%$	$0,86 \pm 0,03$

Nous voyons que l'utilisation de la méthode statistique (loi de Student) permet d'exprimer plus rigoureusement les limites de fiabilité du résultat. Cependant, elle nécessite de multiplier le nombre de mesures pour améliorer la limite de confiance (LC) et diminuer la valeur du facteur multiplicatif t. La 3<sup>ème</sup> méthode, qui consiste à extrapoler la vitesse avant décrochement, s'avère être la plus précise pour cet exemple. Elle est donc choisie.



# ANNEXE E : Détails des calculs de $S_m$ par le modèle de Mampel

Les explications ci-après sont issues du livre «Introduction à la cinétique hétérogène» de Delmon [112] qui s'est inspiré des articles de Mampel [82].

## E. 1. Notion de germes fantômes

Le modèle proposé prend en compte l'ingestion des sites potentiels à la germination, c'est-à-dire le recouvrement des germes entre eux provoquant une gêne à la croissance des germes (Figure 121). Pour cela, des germes fantômes sont introduits dans les calculs. Ce sont les germes qui seraient apparus dans un domaine de l'espace si celui-ci n'avait été occupé par un germe né antérieurement. Cette précaution permet de rapporter les lois de germination à l'unité de surface du réactif initial et non à l'unité de surface encore intacte. A la Figure 121, nous voyons que les germes ne se gênent pas mutuellement dans leur croissance au début de la transformation puis qu'ils finissent par se toucher, leur croissance est interrompue au niveau de la surface où ils sont en contact.



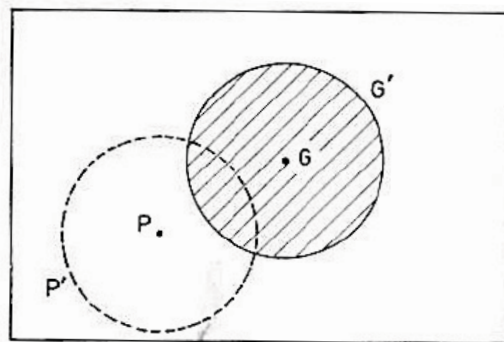
Figure 121 - Représentation du processus de germination sur une plaquette [112].

## E. 2. Probabilité de non-recouvrement d'un point par des disques de tailles identiques

Si la taille des disques est reliée à l'âge d'un germe dont ils sont issus, cette taille dépend alors de la profondeur  $x$  du plan, du temps  $t$  et de l'instant initial où les germes sont apparus. Les disques sont

caractérisés par une surface  $S$  (en  $m^2$ ) et  $\gamma$  représente le nombre de disque de taille considérée présents par unité de surface des tranches de profondeur  $x$  (en  $\text{nombre} \cdot m^{-2}$ ). Pour avoir des tailles identiques, les germes sont nés dans un intervalle de temps très court égal à l'unité.

Soit  $P$  un point de la tranche (voir la Figure 122), il s'agit alors d'évaluer la probabilité pour qu'il ne soit recouvert par aucun des disques. La probabilité de non-recouvrement du point  $P$  est identique à la probabilité pour qu'aucun point  $G$  (germe) ne tombe à l'intérieur du disque  $P'$  de centre  $P$  et de surface  $S$ . Si un point  $G$  tombe sur ce disque, alors le point  $P$  est nécessairement recouvert par le disque  $G'$  correspondant et réciproquement.



**Figure 122 - Représentation de la probabilité de non-recouvrement de  $P$ , point d'une tranche [112].**

Si des points sont jetés au hasard de telle sorte qu'il y en ait en moyenne  $\gamma$  par unité de surface (en  $\text{nombre} \cdot m^{-2}$ ), il est possible d'exprimer la probabilité pour que  $n$  d'entre eux exactement tombent à l'intérieur d'une surface d'étendue donnée  $S$ . Cette probabilité est  $w_n$ , elle s'exprime selon la formule de Poisson :

$$w_n = \frac{(\gamma \cdot S)^n}{n!} \cdot \exp(-\gamma \cdot S) \quad (\text{E.1})$$

avec  $\gamma$  : nombre de points jetés au hasard par unité de surface (en  $\text{nombre} \cdot m^{-2}$ ) ;

$S$  : surface d'étendue donnée ( $m^2$ ) ;

$n$  : nombre de points qui tombent à l'intérieur de la surface.

La probabilité  $w(x,t)$  pour que le point P ne soit recouvert par aucun des disques  $G'$  est égale à la probabilité  $w_0$  ( $n=0$ ) pour qu'aucun point G ne tombe sur la surface P' :

$$w(x,t) = \exp(-\gamma \cdot S) \quad (\text{E.2})$$

C'est seulement dans le cas particulier de la germination instantanée que tous les disques découpés par les germes sur une tranche  $x$  ont la même taille. Dans notre cas de figure, des germes de tailles différentes se développent au cours du temps.

### E. 3. Probabilité de non-recouvrement d'un point par des disques de tailles différentes

Cette probabilité est le produit des probabilités relatives aux disques de diverses tailles.

En considérant l'ensemble des disques qui correspondent à des germes nés entre l'instant initial et l'instant  $t$  considéré, on obtient la relation :

$$w(x,t) = \exp\left(-\int_0^t \gamma \cdot S dt\right) \quad (\text{E.3})$$

avec  $\gamma$  : nombre de points jetés au hasard par unité de surface et de temps (en  $\text{nombre} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Le degré de transformation de l'ensemble des plans est alors :

$$\alpha(x,t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t \gamma \cdot S dt\right) \quad (\text{E.4})$$

#### E. 3. 1. Calcul du nombre de disques et de leur surface

L'interface réactionnelle, qui sépare les germes du réactif, avance à la vitesse  $k_i$ . La relation entre vitesse avec laquelle le rayon du germe augmente et la réactivité surfacique de croissance est exprimée selon :

$$k_i = \Phi_{\text{post-transitoire}} \cdot V_m(Zr) \quad (\text{E.5})$$

avec  $\Phi_{\text{post-transitoire}}$  : réactivité surfacique de croissance en régime post-transitoire en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ;



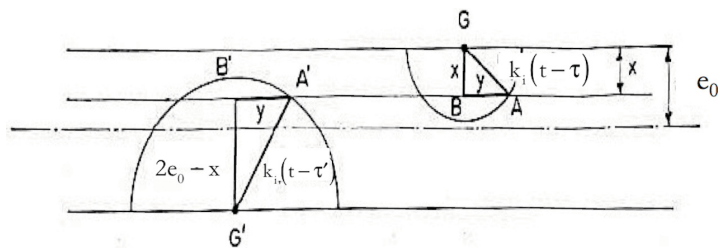
$V_m(Zr)$  : volume molaire de zirconium en  $m^3.mol^{-1}$  ;

$k_i$  : vitesse avec laquelle le rayon du germe augmente en  $m.s^{-1}$ .

Soit la quantité  $\gamma$  de germes apparaissant à un instant initial  $\tau$  par unité de temps et de surface sur chacune des faces délimitant l'échantillon. Considérons les germes ayant pris naissance sur la face la plus proche de la tranche considérée, c'est-à-dire sur la face qui est située à la distance  $x$  de ce plan.

Les germes qui sont nés avant l'instant  $t - \frac{x}{k_i}$  ont un rayon  $k_i(t - \tau)$  supérieur à  $x$ , ils découpent donc un disque sur la tranche de profondeur  $x$ . Le nombre de ces disques par unité de surface de la tranche est alors  $\gamma$  (Figure 123). Quant aux germes nés après l'instant  $t - \frac{x}{k_i}$ , ils ne touchent pas la tranche de

profondeur  $x$ ,  $\gamma=0$ . Considérons les germes de la face opposée, ceux-ci touchent la tranche de profondeur  $x$  lorsqu'ils sont nés avant  $t - \frac{(2e_0 - x)}{k_i}$  (Figure 123). S'ils sont nés après ne touchent pas la tranche  $x$  considérée et  $\gamma=0$ .



**Figure 123 - Représentation des germes qui touchent la tranche  $x$  considérée et dont la valeur de  $\gamma$  n'est pas nulle [112].**

Afin d'évaluer la surface de chacun des disques, il convient de distinguer ceux qui proviennent de la face la plus proche de la tranche considérée et ceux qui ont pris naissance sur la face opposée.

Soit  $y$  le rayon du disque et compte tenu des relations qui existent entre les trois côtés des triangles rectangles  $GBA$  et  $G'B'A'$  (Figure 123), les relations suivantes sont mises en évidence :

- pour les germes nés sur la face la plus proche avant l'instant  $t - \frac{x}{k_i}$  (soit  $0 \leq \tau \leq t - \frac{x}{k_i}$ ) :

$$S = \pi \left[ k_i^2 (t - \tau)^2 - x^2 \right] \quad (E.6)$$

Si les germes sont nés après l'instant  $t - \frac{x}{k_i}$  (soit  $\tau \geq t - \frac{x}{k_i}$ ) alors aucun ne touche la tranche considéré et  $S=0$ .

- pour les germes nés sur la face opposée avant l'instant  $t - \frac{(2e_0 - x)}{k_i}$  (soit  $0 \leq \tau \leq t - \frac{(2e_0 - x)}{k_i}$ ) :

$$S = \pi \cdot \left[ k_i^2 (t - \tau')^2 - (2e_0 - x)^2 \right] \quad (E.7)$$

Si les germes sont nés après l'instant  $t - \frac{(2e_0 - x)}{k_i}$  (soit  $\tau \geq t - \frac{(2e_0 - x)}{k_i}$ ) alors aucun ne touche la tranche considéré et  $S=0$ .

### E. 3. 2. Expression du degré de transformation des tranches de profondeur $x$

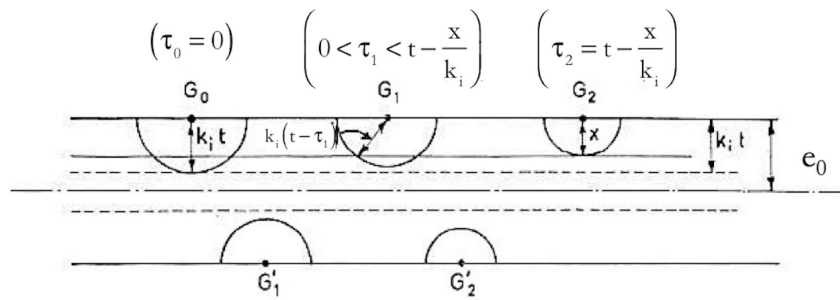


Figure 124 - Expression du degré de transformation des tranches de profondeur  $x$  entre

$$0 \leq t \leq \frac{e_0}{k_i} \quad [112].$$

➤ Considérons le temps où  $0 \leq t \leq \frac{e_0}{k_i}$  (Figure 124), comme les germes ne commencent à naître qu'après l'instant zéro, seules les tranches de profondeur  $x$  inférieures à  $k_i \cdot t$  sont atteintes par les germes. Les tranches de profondeur  $x \leq k_i \cdot t$  ne sont atteintes que par les germes nés avant l'instant  $t - \frac{x}{k_i}$ , le degré de transformation obtenu dans cet intervalle de temps s'exprime selon :

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp(-F(x, t)) \quad (E.8)$$

$$\text{avec } F(x, t) = \int_0^{t - \frac{x}{k_i}} \gamma \cdot \pi \cdot \left[ k_i^2 (t - \tau)^2 - x^2 \right] d\tau \quad (E.9)$$

Si  $x \geq k_i \cdot t$ , le degré de transformation est nul.

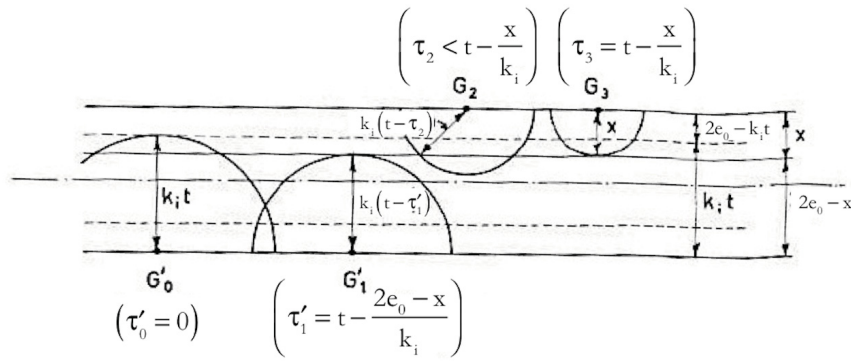


Figure 125 - Expression du degré de transformation des tranches de profondeur  $x$  entre

$$\frac{e_0}{k_i} \leq t \leq \frac{2e_0}{k_i} \quad [112].$$

- Durant l'intervalle de temps  $\frac{e_0}{k_i} \leq t \leq \frac{2e_0}{k_i}$  (Figure 125), il faut considérer à la fois les disques découpés par les germes nés sur la face la plus proche et ceux correspondant aux germes nés sur la face opposée. Les tranches de profondeur  $x \leq 2e_0 - k_i \cdot t$  ne sont atteintes que par les germes nés sur la face la plus proche, le degré de transformation obtenu dans cet intervalle de temps s'exprime selon la relation (E.8) et l'expression de  $F(x,t)$  est décrite en (E.9). Les tranches de profondeur  $x \geq 2e_0 - k_i \cdot t$  peuvent être atteintes par les germes provenant des deux faces. L'intégrale figurant dans l'expression du degré de transformation est donc la somme de deux termes, l'un correspondant aux germes nés sur la face la plus proche et l'autre correspondant aux germes nés sur la face opposée. Seuls les germes nés avant l'instant  $t - \frac{(2e_0 - x)}{k_i}$  sur la face opposée découpent le disque sur la tranche de profondeur  $x$ . Le degré de transformation obtenu s'exprime alors selon (l'expression de  $F(x,t)$  est décrite en (E.9)) :

$$\alpha(x,t) = 1 - \exp(-F(x,t) - H(x,t)) \quad (E.10)$$

$$\text{avec } H(x,t) = \int_0^{t - \frac{2e_0 - x}{k_i}} \gamma \cdot \pi \cdot \left[ k_i^2 (t - \tau)^2 - (2e_0 - x)^2 \right] d\tau \quad (E.11)$$

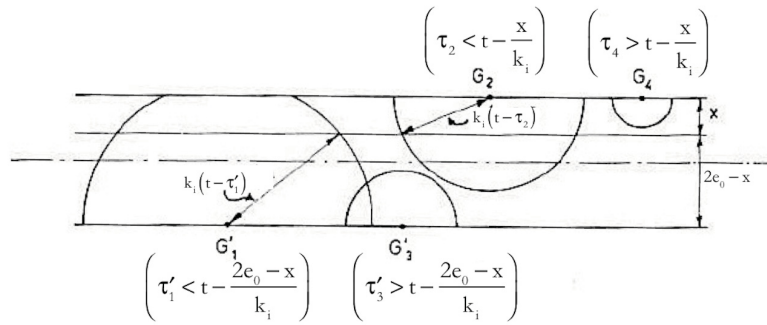


Figure 126 - Expression du degré de transformation des tranches de profondeur  $x$  entre

$$t \geq \frac{2e_0}{k_i} \quad [112].$$

- Lorsque  $t \geq \frac{2e_0}{k_i}$  (Figure 126), toutes les tranches peuvent être atteintes à la fois par les germes sur l'une et l'autre face de l'échantillon. Ainsi quelle que soit la profondeur  $x$ , le degré de transformation s'exprime selon la relation (E.10), les expressions de  $F(x,t)$  et  $H(x,t)$  sont décrites respectivement en (E.9) et (E.11).

## E. 4. Expression du degré d'avancement de toutes les tranches

En considérant que l'une des faces de l'échantillon est égale à l'unité et que sa hauteur est  $2e_0$ , la fraction transformée totale s'obtient en faisant la somme des fractions transformées  $\alpha(x,t)dx$  dans chaque tranche d'épaisseur  $dx$  parallèle aux faces. L'échantillon étant symétrique par rapport au plan médian, la sommation peut être effectuée en faisant varier  $x$  de 0 à  $e_0$  :

$$\alpha = \int_0^{e_0} \frac{1}{e_0} \cdot \alpha(x,t) dx \quad (E.12)$$

Ainsi l'expression de l'avancement  $\alpha$  pour chaque intervalle de temps est :

- $0 \leq t \leq \frac{e_0}{k_i}$  :

$$\alpha = \frac{1}{e_0} \cdot \int_0^{k_i t} \left[ 1 - \exp(-F(x,t)) \right] dx \quad (E.13)$$

L'expression de  $F(x,t)$  est décrite en (E.9).

$$\triangleright \frac{e_0}{k_i} \leq t \leq \frac{2e_0}{k_i} :$$

$$\alpha = \frac{1}{e_0} \cdot \int_0^{2e_0 - k_i t} [1 - \exp(-F(x,t))] dx + \frac{1}{e_0} \cdot \int_{2e_0 - k_i t}^{e_0} [1 - \exp(-F(x,t) - H(x,t))] dx \quad (\text{E.14})$$

Les expressions de  $F(x,t)$  et  $H(x,t)$  sont décrites respectivement en (E.9) et (E.11).

$$\triangleright t \geq \frac{2e_0}{k_i} :$$

$$\alpha = \frac{1}{e_0} \cdot \int_0^{e_0} [1 - \exp(-F(x,t) - H(x,t))] dx \quad (\text{E.15})$$

Les expressions de  $F(x,t)$  et  $H(x,t)$  sont décrites respectivement en (E.9) et (E.11).

#### E. 4. 1. Calcul des fonctions $F(x,t)$ et $H(x,t)$ pour une germination à vitesse constante

Dans le cas de la germination à vitesse constante, la fréquence de germination a une valeur finie  $\gamma$ , elle décrit la probabilité pour qu'un germe apparaisse pendant l'unité de temps sur l'unité de surface.

Delmon a calculé dans ce cas les fonctions  $F(x,t)$  et  $H(x,t)$  :

$$F(x,t) = \frac{\pi \cdot \gamma}{3k_i} \cdot (k_i^3 \cdot t^3 - 3k_i \cdot t \cdot x^2 + 2x^3) \quad (\text{E.16})$$

$$H(x,t) = \frac{\pi \cdot \gamma}{3k_i} \cdot (k_i^3 \cdot t^3 - (2e_0 - x)^2 \cdot (3k_i \cdot t + 2x - 4e_0)) \quad (\text{E.17})$$

# Liste des figures

Figure 1 - Représentations du réseau hexagonal compact, phase $\alpha$ -Zr. ....	11
Figure 2 - Représentations du réseau cubique centré, phase $\beta$ -Zr. ....	11
Figure 3 - Diagramme de phase du système Zr - O [8]. ....	13
Figure 4 - Représentations des trois structures cristallographiques de la zirconne. ....	15
Figure 5 - Diamètre critique en fonction de la température [17]. ....	16
Figure 6 - Domaines d'existence des phases Zr et ZrO <sub>2</sub> . ....	17
Figure 7 - Diagramme de phase du système Zr - N [22]. ....	18
Figure 8 - Diffractogrammes obtenus pour différents films ZrN <sub>y</sub> [35]. ....	19
Figure 9 - Représentation de la structure cristallographique de ZrN de structure cubique à faces centrées (type NaCl) [22]. ....	20
Figure 10 - Représentation de la structure cristallographique de o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [30]. ....	21
Figure 11 - Représentations des longueurs de liaisons des trois polyèdres présents dans la structure o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [31]. ....	22
Figure 12 - Représentations de Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> de structure orthorhombique le long des directions [001] et [010], [31]. ....	22
Figure 13 - Comportement à haute température de la poudre de o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , diffractogrammes obtenus par DRX in situ [31]. ....	23
Figure 14 - Variation des paramètres de mailles a, b et c de o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> avec la température [31]. ....	23
Figure 15 - Représentation de la structure cristallographique de c-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [45]. ....	24
Figure 16 - Domaines d'existence des phases Zr et ZrN. ....	26
Figure 17 - Diagramme de phase pseudo-binaire entre les compositions ZrO <sub>2</sub> et Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> du système ternaire Zr - O - N [50]. ....	27
Figure 18 - Diagramme de phase pseudo-binaire entre les compositions ZrO <sub>2</sub> et Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> du système ternaire Zr - O - N [51]. ....	28
Figure 19 - Diagramme de phase ternaire Zr - ZrO <sub>2</sub> - Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pour T > 1 200 °C [54]. ....	28
Figure 20 - Représentations (a) du cluster de Bevan Zr <sub>7</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> et (b) d'une unité Zr <sub>7</sub> O <sub>14</sub> [53]. ....	30
Figure 21 - Représentations de la maille élémentaire des oxynitrides (A) $\beta$ -Zr <sub>7</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> et (B) $\gamma$ -Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> [70]. ....	30
Figure 22 - Domaines d'existence des phases Zr, ZrN et ZrO <sub>2</sub> à 850 °C. ....	32
Figure 23 - Courbes de prise de masse et de vitesse sous oxygène pour Zy4 (trait continu) et ZrNbO (pointillé) [77]. ....	33
Figure 24 - Couche d'oxyde pré-transitoire formée sur Zy4 à 520 °C [77]. ....	34
Figure 25 - Couche d'oxyde post-transitoire formée sur Zy4 à 520 °C [77]. ....	36
Figure 26 - Courbes de prise de masse sous oxygène pur pour des plaquettes de Zr [87]. ....	36
Figure 27 - Courbes de prise de masse sous azote pur pour des plaquettes de Zr [87]. ....	37
Figure 28 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse sous air pour des tronçons de gaines de Zy4 [88]. ....	37
Figure 29 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse sous air pour des plaquettes de Zr [87]. ....	39
Figure 30 - Temps de transition en fonction de la fraction volumique d'azote dans l'atmosphère réactionnelle [90]. ....	42
Figure 31 - Epaisseur critique de l'oxyde pré-transitoire pour le Zy4 [91]. ....	42
Figure 32 - Courbes de vitesse à 900 °C sous air, sous azote pur et sous 45 min d'air puis décrochement sous azote pur pour des plaquettes de Zr [87]. ....	44



Figure 33 - Courbes de vitesse à 900 °C pour des plaquettes de Zr sous air, sous oxygène pur, sous 5 h d'air puis décrochement sous oxygène pur et sous 7 h d'air puis décrochement sous oxygène pur [87].	45
Figure 34 - Courbes de prise de masse sous air pour des tronçons de gaines de Zy4 et de E110 [99].	46
Figure 35 - Courbes de prise de masse sous air pour des tronçons de gaines de Zy4, de Zirlo et de M5 [101].	47
Figure 36 - Courbes de vitesse sous air pour des tronçons de gaine de Zy4 [101].	47
Figure 37 - Courbes de prise de masse sous air pour l'alliage Zr - 1,5% Sn [10].	47
Figure 38 - Echantillons de Zy4 post-transitoires oxydés sous air à (A) 700 °C (échantillon b) et (B) 850 °C (échantillon c) [88].	48
Figure 39 - Zy4 oxydé sous air à 1 100 °C pendant (A) 60 min avec un débit de 60 L.h <sup>-1</sup> et (B) 14 min avec un débit de 30 L.h <sup>-1</sup> [91].	50
Figure 40 - Courbes de prise de masse sous azote à 1 200 °C pour des échantillons de Zy4 pré-oxydés [98].	51
Figure 41 - Echantillons de Zy4 post-transitoires oxydés sous air à (A) 800 °C, (B) 900 °C et (C) 1 000 °C [93].	52
Figure 42 - Métallographie de couches d'oxyde post-transitoires formées sous air à (a) 700 °C et (b) 850 °C pour des tronçons de gaine de Zy4 [91].	53
Figure 43 - Métallographie d'une couche d'oxyde pré-transitoire formée sous air à 950 °C pour une plaquette de Zr pur : (1) couche d'oxyde supérieure (interface externe) ; (2) film fin de nitrure zirconium ; (3) solution solide $\alpha$ -Zr(O) ; (4) $\beta$ -Zr transformé [87].	54
Figure 44 - Métallographies de couches d'oxyde pré-transitoires formées sous air à a) 800 °C, b) 900 °C et c) 1 000 °C pour des tronçons de gaine de Zy4 [93].	54
Figure 45 - a) spectres des phases s, c et d ; b) resultantes s*, c* et d* après soustraction de la composante zircone monoclinique à chaque spectre ; c) resultantes s** et d** après soustraction de la résultante c* à s* et d* et comparaison avec les spectres de références [93].	55
Figure 46 - Comparaison du spectre c* avec le spectre d'un oxynitrure de Zr à forte teneur en azote de structure cubique ou orthorhombique [93].	55
Figure 47 - Métallographie d'une couche d'oxyde formée sous air à 1 100 °C pour un tronçon de gaine de Zy4 [91].	56
Figure 48 - Métallographie d'une couche d'oxyde formée sous air à 850 °C pour un tronçon de gaine de Zy4, image (A) en champ clair et (B) en champ sombre [91].	59
Figure 49 - Thermobalance TAG - 24 SETARAM a) vue d'ensemble et b) schéma de l'appareil et photo d'un échantillon suspendu au fléau.	66
Figure 50 - Reproductibilité des courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> (1 <sup>er</sup> mode opératoire).	67
Figure 51 - Reproductibilité des courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He.	68
Figure 52 - Reproductibilité des courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> .	70
Figure 53 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> - 0% He ; 20% O <sub>2</sub> - 0% N <sub>2</sub> - 80% He et sous 0,03% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> - 20% He.	72
Figure 54 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous différents mélanges oxygène - azote. Les deux courbes sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> correspondent aux courbes extrêmes du faisceau de non - reproductibilité (maximale et minimale).	73
Figure 55 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous 20% O <sub>2</sub> - 80% He (n°1) ; sous 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He (n°2 et n°3) et ; sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> (n°4 et n°5).	75

Figure 56 - Echantillon n°1, (A) vue globale par alignement d'images multiples, (B) et (C) zoom en microscopie optique.....	78
Figure 57 - Echantillon n°4, (A) vue globale par alignement d'images multiples, (B) et (C) zoom en microscopie optique.....	79
Figure 58 - Echantillon n°5, (A) vue globale par alignement d'images multiples, (B) et (C) zoom en microscopie optique.....	80
Figure 59 - Echantillon n°5 ; microscopie optique (A) en champ clair et (B) en champ sombre.....	80
Figure 60 - Echantillon n°2, (A) vue globale par alignement d'images multiples, (B) et (C) zoom en microscopie optique.....	81
Figure 61 - Echantillon n°3, (A) vue globale par alignement d'images multiples, (B) et (C) zoom en microscopie optique.....	81
Figure 62 - Echantillon n°3 ; microscopie optique (A) en champ clair et (B) en champ sombre.....	82
Figure 63 - Zone pré-transitoire sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> ( $\Delta m/S = 1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) ; (A) microscopie optique et (B) cliché MEB de la région délimitée en rouge. ....	83
Figure 64 - Echantillon n°5 ; (A) microscopie optique et (B) cliché MEB de la région délimitée en rouge. ....	84
Figure 65 - Spectroscopie Raman de l'échantillon n°4 ; (A) microscopie optique de la zone analysée (rectangles rouges) ; (B), (C), (D), (E) et (F) compositions respectives de m-ZrO <sub>2</sub> , q-ZrO <sub>2</sub> (intensité de pic 280 cm <sup>-1</sup> ), c-ZrO <sub>2</sub> , ZrO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> , et ZrN dans la zone d'analyse. ....	86
Figure 66 - Préparation de la plaquette de Zy4 pour l'analyse nanoSIMS, courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse. ....	89
Figure 67 - Image en microscopie optique de la zone analysée (rectangle rouge). ....	90
Figure 68 - Analyse nanoSIMS, échelles linéaires (A) image ionique de <sup>18</sup> O : assemblage des champs de (50x50) μm <sup>2</sup> , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; zoom à l'interface interne (B) image ionique de <sup>18</sup> O et (C) imagerie des précipités de <sup>90</sup> Zr <sup>14</sup> N : assemblage des champs de (15x15) μm <sup>2</sup> , temps d'acquisition de 10 ms/pixel. ....	90
Figure 69 - Représentation des gradients de concentration (A) en $\left[ V_{O}^{**} \right]_{\text{int.interne}}$ sous oxygène seul et (B) en $\left[ N'_{O} \right]$ et $\left[ V_{O}^{**} \right]_{\text{int.externe}}$ sous mélange oxygène - azote au sein de la couche de zircon pré-transitoire. ....	94
Figure 70 - Représentation schématique d'une zone dans le domaine post-transitoire. ....	95
Figure 71 - Image en microscopie optique des phases présentes au niveau de l'interface métal - oxyde, rectangle rouge : zone choisie pour expliquer la porosité du nodule.....	96
Figure 72 - Représentation des contraintes lors des réactions (A) de nitruration du métal ; (B) d'oxydation du métal et (C) d'oxydation de ZrN.....	97
Figure 73 - Exemple de zones réactionnelles. ....	102
Figure 74 - Courbes de vitesse de prise de masse et du flux de chaleur pour des plaquettes de Zy4 à 850 °C sous (A) 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He et (B) 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> . ....	107
Figure 75 - Test de pseudo-stationnarité pour des plaquettes de Zy4 sous (A) 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He et (B) 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> . ....	108
Figure 76 - Principe du test du « $\Phi.S_m$ » sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> , décrochements en température de 850 °C à 830 °C. Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.....	110
Figure 77 - Test du « $\Phi.S_m$ » avec des sauts en température de 850 °C à 830 °C sous (A) 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> et (B) 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He. ....	111

Figure 78 - Etude de $\Phi$ en fonction de la pression partielle d'oxygène. Pour cette expérience, un mélange de 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> est introduit dès la température ambiante. A 10 mg.cm <sup>-2</sup> , P(O <sub>2</sub> ) est modifiée (P(N <sub>2</sub> ) reste fixe). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.....	113
Figure 79 - Variation du rapport de $\Phi$ en fonction de la pression partielle d'oxygène. ....	115
Figure 80 - Etude de $\Phi$ en fonction de la pression partielle d'oxygène. Pour cette expérience, un mélange de 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He est introduit dès la température ambiante. A 20 mg.cm <sup>-2</sup> , P(O <sub>2</sub> ) est modifiée (P(N <sub>2</sub> ) reste fixe). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.....	116
Figure 81 - Etude de $\Phi$ en fonction de la pression partielle d'azote. Pour cette expérience, un mélange de 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> est introduit dès la température ambiante. A 10 mg.cm <sup>-2</sup> , P(N <sub>2</sub> ) est modifiée (P(O <sub>2</sub> ) reste fixe). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.....	118
Figure 82 - Etude de $\Phi$ en fonction de la pression partielle d'azote. Pour cette expérience, un mélange de 20% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 75% He est introduit dès la température ambiante. A 8 mg.cm <sup>-2</sup> , P(N <sub>2</sub> ) est modifiée (P(O <sub>2</sub> ) reste fixe). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse. ....	119
Figure 83 - Etude de $\Phi$ en fonction de la pression partielle d'azote. Pour cette expérience, un mélange de 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He est introduit dès la température ambiante. A 20 mg.cm <sup>-2</sup> , P(N <sub>2</sub> ) est modifiée (P(O <sub>2</sub> ) reste fixe). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse. ....	120
Figure 84 - Variation du rapport de $\Phi$ en fonction de la pression partielle d'azote pour des conditions initiales de (A) 20% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 75% He et (B) 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He.....	121
Figure 85 - Représentation des décrochements réalisés (A) ayant permis l'étude des variations de $\Phi$ et (B) ayant conduit à des oscillations de la vitesse après décrochement.....	122
Figure 86 - Représentation schématique d'une zone dans le domaine post-transitoire et des interfaces réactionnelles du mécanisme d'oxydation de ZrN.....	124
Figure 87 - Représentation des étapes élémentaires du mécanisme de croissance de la zircone à partir des précipités de nitrure de zirconium.....	126
Figure 88 - Ajustement des variations de la réactivité surfacique de croissance par une loi homographique en racine de P(O <sub>2</sub> ).....	131
Figure 89 - Représentation en coupe d'une plaquette en cours de transformation. ....	134
Figure 90 - Ajustement des courbes de vitesse durant le domaine pré-transitoire par le modèle de diffusion gênée sous (A) 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> et (B) 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He. ....	140
Figure 91 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle sous (A) 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> ( $\gamma = 2.10^3 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $\Phi_{\text{post}} = 9,5.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et sous (B) 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He ( $\gamma = 1,3.10^4 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $\Phi_{\text{post}} = 5,2.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).....	141
Figure 92 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle pour des temps infinis sous (A) 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> ( $\gamma = 2.10^3 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $\Phi_{\text{post}} = 9,5.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et sous (B) 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He ( $\gamma = 1,3.10^4 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $\Phi_{\text{post}} = 5,2.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).....	143
Figure 93 - Sensibilité du paramètre $\Phi_{\text{post}}$ sous (A) 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> ( $\gamma = 2.10^3 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et sous (B) 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He ( $\gamma = 1,3.10^4 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).....	144
Figure 94 - Sensibilité du paramètre $\gamma$ sous (A) 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> ( $\Phi_{\text{post}} = 9,5.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et sous (B) 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He ( $\Phi_{\text{post}} = 5,2.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).....	145
Figure 95 - Simulations sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> , variation du paramètre $\gamma$ pour $\Phi_{\text{post}} = 9,5.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .....	146

Figure 96 - Simulations sous 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He, variation du paramètre $\gamma$ pour $\Phi_{\text{post}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .	146
Figure 97 - Simulations sous 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He, variation du paramètre $\Phi_{\text{post}}$ pour $\gamma = 1,8 \cdot 10^4 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .	147
Figure 98 - Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des plaquettes de Zy4 sous un mélange 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> .	167
Figure 99 - Echantillon n°6 ; A, B, C et D : images en microscopie optique à différents grossissements.	170
Figure 100 - Echantillon n°8 ; A, B, C et D : images en microscopie optique à différents grossissements.	171
Figure 101 - Echantillon n°9 ; A, B, C et D : images en microscopie optique à différents grossissements.	172
Figure 102 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle à 750 °C sous 20%O <sub>2</sub> - 80%N <sub>2</sub> .	173
Figure 103 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle à .....	174
Figure 104 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle à 950 °C sous 20%O <sub>2</sub> - 80%N <sub>2</sub> .	174
Figure 105 - Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle à 1 050 °C sous 20%O <sub>2</sub> - 80%N <sub>2</sub> .	175
Figure 106 - Variation des paramètres (A) $\Phi_{\text{pré}}$ , (B) $\Phi_{\text{post}}$ et (C) $\gamma$ avec la température.	177
Figure 107 - Cartographie de la masse <sup>16</sup> O : assemblage des champs de (50x50) $\mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelle linéaire.	180
Figure 108 - Cartographie de la masse <sup>90</sup> Zr <sup>16</sup> O : assemblage des champs de (50x50) $\mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelle linéaire.	180
Figure 109 - Cartographie de la masse <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N : assemblage des champs de (50x50) $\mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelle linéaire.	180
Figure 110 - Cartographie de la masse <sup>18</sup> O : assemblage des champs de (50x50) $\mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelle linéaire.	181
Figure 111 - Déviation isotopique $\delta = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{mesuré}} - ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{référence}}] / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{référence}}$ : assemblage des champs de (50x50) $\mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelle linéaire.	182
Figure 112 - Zones de mesures des valeurs moyennes du rapport isotopique $\delta$ .	182
Figure 113 - Zoom à l'interface interne pour les masses (A) <sup>16</sup> O, (B) <sup>18</sup> O, (C) <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N et (D) <sup>90</sup> Zr <sup>14</sup> N : assemblage des champs de (50x50) $\mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelles linéaires.	183
Figure 114 - Zoom de la Figure 113 à l'interface interne pour les masses (A) <sup>16</sup> O, (B) <sup>18</sup> O, (C) <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N et (D) <sup>90</sup> Zr <sup>14</sup> N : assemblage des champs de (15x15) $\mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelles linéaires.	184
Figure 115 - Zoom de la Figure 114 à l'interface interne pour les masses (A) <sup>16</sup> O, (B) <sup>18</sup> O, (C) <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N et (D) <sup>90</sup> Zr <sup>14</sup> N : assemblage des champs de (15x15) $\mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 20 ms/pixel ; échelles linéaires.	184
Figure 116 - Zoom de la Figure 115 à l'interface interne pour les masses (A) <sup>16</sup> O, (B) <sup>18</sup> O, (C) <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N et (D) <sup>90</sup> Zr <sup>14</sup> N : assemblage des champs de (15x15) $\mu\text{m}^2$ , temps d'acquisition 10 ms/pixel ; échelles linéaires.	185
Figure 117 - Exemple de décrochement en température de 850 °C à 830 °C sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> . L'introduction des gaz se fait 6 min après le palier en température (cf. Figure 50 pour le mode opératoire). Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse.	187
Figure 118 - Evaluation des vitesses de part et d'autre du décrochement (zoom sur la courbe de vitesse présentée à la Figure 117) par la 1 <sup>ère</sup> méthode.	188

Figure 119 - Evaluation des vitesses de part et d'autre du décrochement (zoom sur la courbe de prise de masse présentée à la Figure 117) par la 2<sup>ème</sup> méthode. ....191

Figure 120 - Evaluation des vitesses de part et d'autre du décrochement (zoom sur la courbe de vitesse présentée à la Figure 117) par la 3<sup>ème</sup> méthode.....192

Figure 121 - Représentation du processus de germination sur une plaquette [112]. .....195

Figure 122 - Représentation de la probabilité de non-recouvrement de P, point d'une tranche [112]. .....196

Figure 123 - Représentation des germes qui touchent la tranche x considérée et dont la valeur de  $\gamma$  n'est pas nulle [112]. .....198

Figure 124 - Expression du degré de transformation des tranches de profondeur x entre  $0 \leq t \leq \frac{e_0}{k_i}$  [112]. .....199

Figure 125 - Expression du degré de transformation des tranches de profondeur x entre  $\frac{e_0}{k_i} \leq t \leq \frac{2e_0}{k_i}$  [112]. .... 200

Figure 126 - Expression du degré de transformation des tranches de profondeur x entre  $t \geq \frac{2e_0}{k_i}$  [112]. .....201

# Liste des tableaux

Tableau 1 - Propriétés physiques, thermiques et mécaniques du zirconium [3] [4].....	10
Tableau 2 - Paramètres de maille des deux structures cristallines du zirconium. ....	11
Tableau 3 - Composition chimique du zircaloy-4 (en pourcentage massique). ....	12
Tableau 4 - Caractéristiques cristallographiques des phases de la zircone. ....	14
Tableau 5 - Propriétés mécaniques, physiques et thermiques de m-ZrO <sub>2</sub> , ZrN et o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	25
Tableau 6 - Caractéristiques cristallographiques et quantité équivalente en Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> des oxynitrides de zirconium [62 ; 64 ; 70-72].....	31
Tableau 7 - Bilan des différentes techniques et modes opératoires d'étude de la corrosion sous air.....	38
Tableau 8 - Lois cinétiques d'oxydation sous air décrites dans la littérature. ....	49
Tableau 9 - Répartition du nitrure de zirconium observée dans la littérature. ....	56
Tableau 10 - Composition de l'alliage de zircaloy-4 recristallisé. ....	65
Tableau 11 - Caractéristiques d'échantillons corrodés à 850 °C sous différentes atmosphères. ....	76
Tableau 12 - Valeurs des coefficients multiplicateurs $\lambda_i$ attribués à chaque étape élémentaire i. ....	127
Tableau 13 - Expression des réactivités surfaciques de croissance. $k_i$ désigne la constante cinétique de l'étape (i), $K_i$ la constante d'équilibre de l'étape (i), $P(O_2)_{exp}$ la pression d'oxygène dans le cadre de nos essais et $P(O_2)_{eq}$ la pression d'oxygène à l'équilibre.....	130
Tableau 14 - Valeurs des paramètres d'ajustement $\Phi_{pré}$ et b obtenues pour différentes atmosphères à 850 °C.....	139
Tableau 15 - Valeurs des paramètres d'ajustement $\Phi_{post}$ et $\gamma$ obtenues pour différentes atmosphères à 850 °C.....	147
Tableau 16 - Calcul des débits sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> . ....	165
Tableau 17 - Calcul des débits sous 5% O <sub>2</sub> - 5% N <sub>2</sub> - 90% He.....	166
Tableau 18 - Caractéristiques des échantillons corrodés à différentes températures sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> . ....	168
Tableau 19 - Aspect des échantillons corrodés pour différentes températures sous 20% O <sub>2</sub> - 80% N <sub>2</sub> . ....	169
Tableau 20 - Valeurs des paramètres d'ajustement $\Phi_{pré}$ et b obtenues pour différentes températures. ....	175
Tableau 21 - Valeurs des paramètres d'ajustement $\Phi_{post}$ et $\gamma$ obtenues pour différentes températures. ....	176
Tableau 22 - Valeur moyenne du rapport isotopique <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O dans chaque rectangle blanc de la Figure 112.....	182
Tableau 23 - Valeurs des vitesses obtenues de part et d'autre du décrochement avec la 1 <sup>ère</sup> méthode. ....	188
Tableau 24 - Incertitudes absolue et relative obtenues avec la 1 <sup>ère</sup> méthode.....	189
Tableau 25 - Tables de Student pour le paramètre t.....	190
Tableau 26 - Valeurs des vitesses obtenues de part et d'autre du décrochement avec la 2 <sup>ème</sup> méthode.....	191
Tableau 27 - Valeurs des vitesses obtenues de part et d'autre du décrochement avec la 3 <sup>ème</sup> méthode.....	192
Tableau 28 - Synthèse des valeurs des rapports de vitesses et de leurs incertitudes obtenues avec les trois méthodes. ....	193



NNT : 2013 EMSE 0725

**Name:** Marina LASSERRE

**Title:** MODELLING OF ZIRCALOY-4 DEGRADATION IN OXYGEN AND NITROGEN MIXTURES AT HIGH TEMPERATURE

**Speciality:** Process engineering

**Keywords:** Air corrosion, zircaloy-4, thermogravimetric analysis, solid - gas reaction, kinetic modelling, jumps method, nucleation, growth, Mampel's model

**Abstract:**

Zircaloy-4 claddings provide the first containment of  $\text{UO}_2$  fuel in Pressurised Water Reactors. It has been demonstrated that the fuel assemblies cladding could be exposed to air at high temperature in several accidental situations such as a loss of cooling accident in a spent fuel storage. When mixed to oxygen at high temperature, the nitrogen, usually used as an inert gas, causes the accelerated corrosion of the cladding.

The kinetic curves obtained by thermogravimetry reveal two stages: a pre-transition and a post-transition one. The pre-transition stage corresponds to the growth of a protective dense oxide layer: the kinetic rate decreases with time and is controlled by oxygen vacancy diffusion in the oxide layer. In the post-transition stage, the oxide layer is no longer protective and the kinetic rate increases with time. Images obtained by optical microscopy of a sample in the post-transition stage reveal the presence of corroded zones characterized by a porous scale with zirconium nitride precipitates at metal - oxide interface.

Corrosion of Zy4 plates at  $850^\circ\text{C}$  under mixed oxygen - nitrogen atmospheres has been studied during the post-transition stage. A sequence of three reactions is proposed to explain the mechanism of nitrogen-enhanced corrosion and the porosity of the corroded regions. The accelerating effect of nitrogen in the corrosion scale can therefore be described on the basis of an autocatalytic effect of the zirconium nitride precipitates.

Then, it is demonstrated that the steady-state approximation as well as the existence of an elementary step controlling the growth process are valid during the post-transition stage. Thanks to the study of the variations of the areic rate of growth with the oxygen and nitrogen partial pressure, the rate-determining step is identified as the external interface reaction step of the oxidation of the zirconium nitride precipitates. Finally, a nucleation and growth model used for thermal reactions in powders is used to describe both the nucleation and the growth of the attacked regions. It allows us to calculate the kinetic rate versus time during the post-transition stage.

NNT : 2013 EMSE 0725

**Nom** : Marina LASSERRE

**Titre** : MODELISATION DES PHENOMENES DE CORROSION DU ZIRCALOY-4 SOUS MELANGES OXYGENE-AZOTE A HAUTE TEMPERATURE

**Spécialité** : Génie des Procédés

**Mots clefs** : corrosion sous air, zircaloy-4, thermogravimétrie, réaction solide-gaz, modèle cinétique, méthode des décrochements, germination, croissance, modèle de Mampel

**Résumé** :

Les gaines de zircaloy-4, un alliage de zirconium, contenant les pastilles d'oxyde d'uranium, assurent la première barrière de confinement des combustibles des Réacteurs à Eau Pressurisée. Plusieurs situations accidentelles au cours desquelles les gaines de crayons combustibles sont exposées l'air à haute température ont été envisagées tel qu'un accident de dénoyage d'une piscine d'entreposage du combustible usé. L'azote généralement utilisé en tant que gaz inerte, joue un rôle primordial lorsqu'il est combiné à l'oxygène à haute température. Il est à l'origine de la dégradation catastrophique de l'alliage de zirconium.

Les courbes cinétiques obtenues par la technique de thermogravimétrie révèlent la présence de deux domaines cinétiques : le domaine pré-transitoire et le domaine post-transitoire. Le domaine pré-transitoire est caractérisé par la croissance d'une couche d'oxyde dense protectrice : la vitesse de corrosion, qui diminue avec le temps, est contrôlée par la diffusion des lacunes d'oxygène au sein de la zircone dense. Durant le domaine post-transitoire, la couche de zircone perd son caractère protecteur et la vitesse de corrosion augmente. Les images obtenues en microscopie optique révèlent l'existence de régions corrodées caractérisées par une couche de zircone poreuse et par la présence de précipités de nitrure de zirconium (ZrN) à l'interface métal - oxyde.

La corrosion des plaquettes de Zy4 à 850°C sous mélanges oxygène - azote a été étudiée durant le domaine post-transitoire. Trois réactions successives permettent d'expliquer la présence des différentes phases observées et la porosité de la couche d'oxyde post-transitoire. Ainsi, la dégradation catastrophique du métal est due à la progression auto-catalysée par ZrN du front de croissance des zones attaquées.

Les hypothèses de modélisation (tests de stationnarité et du «  $\Phi$ .Sm ») ont été validées durant le domaine post-transitoire. L'étape déterminante a été identifiée suite à l'étude des variations de la réactivité surfacique de croissance ( $\Phi$ ) en fonction de la pression partielle d'oxygène et d'azote. La réaction d'interface externe du mécanisme d'oxydation des précipités de ZrN impose sa vitesse aux autres étapes du mécanisme de croissance des régions corrodées. Par analogie avec les modèles de germination - croissance utilisés dans le cadre de la transformation thermique des poudres, nous avons pu décrire l'évolution des zones attaquées. Ce qui nous a permis de calculer la vitesse de corrosion en fonction du temps dans le domaine post-transitoire.