



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et modélisation cinétique de l'oxydation à haute température sous air et vapeur d'eau du Zircaloy-4 pré-oxydé.

Mathilde Gestin

► **To cite this version:**

Mathilde Gestin. Étude expérimentale et modélisation cinétique de l'oxydation à haute température sous air et vapeur d'eau du Zircaloy-4 pré-oxydé.. Autre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEM002 . tel-03534233

**HAL Id: tel-03534233**

**<https://theses.hal.science/tel-03534233>**

Submitted on 19 Jan 2022

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

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



N°d'ordre NNT : 2019LYSEM002

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

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

**Spécialité de doctorat : Génie des Procédés**

Soutenue publiquement le 11/01/2019, par :  
**Mathilde Gestin**

---

**Étude expérimentale et modélisation  
cinétique de l'oxydation à haute  
température sous air et vapeur d'eau du  
Zircaloy-4 pré-oxydé.**

---

Devant le jury composé de :

Sébastien, Chevalier, Professeur, Université de Bourgogne	Examineur
Marc, Tupin, Ingénieur de recherche, CEA Saclay	Rapporteur
Laurence, Latu-Romain, Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes	Rapporteur
Michèle, Pijolat, Professeur, Mines Saint-Etienne	Examinatrice
Olivia, Coindreau, Ingénieur de recherche, IRSN Cadarache	Examinatrice
Loïc, Favergeon, Maître de Recherches, Mines Saint-Etienne	Directeur de thèse
Christian, Duriez, Ingénieur de recherche, IRSN Cadarache	Invité
Jean-Jérôme, Vermoyal, Ingénieur de recherche, EDF Lyon	Invité



**Spécialités doctorales**

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

**Responsables :**

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

**Spécialités doctorales**

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

**Responsables**

O Roustant, Maître-assistant  
 O Boissier, Professeur  
 JC Pinoli, Professeur  
 X Delorme, Maître assistant  
 Ph. Lalevée, Professeur

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

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

Mise à jour : 03/02/2017

*A Claire et René,*

## Remerciements

Au terme de ce marathon physique et intellectuel de trois ans appelé plus communément thèse, j'ai l'immense plaisir d'atteindre la ligne d'arrivée.

Je commence par remercier peut-être un peu formellement, mais non sans sincérité, les membres du jury.

Pour avoir accepté d'être dans le jury d'une énième thèse sur le zirconium, merci à Sébastien Chevalier pour m'avoir fait l'honneur de le présider. Merci aux rapporteurs, Laurence Latu-Romain et Marc Tupin d'avoir pris le temps d'examiner avec minuties ce manuscrit, ainsi que pour les remarques/idées/interrogations intéressantes et enrichissantes que cela a pu soulever lors de la soutenance. Je souligne au passage les compléments très pertinents et bienvenus de Marc Tupin sur certains points restés en suspens. Je remercie également Jean-Jérôme Vermoyal pour sa participation au jury et le point de vue plus industriel apporté sur ces travaux de thèse.

Une thèse est aussi un travail d'équipe et d'encadrement, mes remerciements vont à ceux qui ont permis l'aboutissement de ce travail :

A Michèle Pijolat, pour avoir suivi cette thèse de loin mais avec beaucoup d'efficacité et en étant toujours disponible. Merci pour nos discussions très constructives, pour tes encouragements et pour ta motivation. Je tiens à exprimer ici ma sincère reconnaissance pour tout ce que j'ai appris sur le plan scientifique et sur le plan humain à tes côtés.

A Loïc Favergeon, un immense merci à toi d'avoir accepté de récupérer le rôle de directeur de thèse à mi-parcours, et de l'avoir réellement fait. Pour m'avoir guidée avec tes connaissances scientifiques, vastes que tu transmets avec plaisir et pédagogie, ton optimisme et ta grande humanité qui m'ont permis d'aller au bout de cette aventure.

A Olivia Coindreau, merci pour ton aide, ta patience et ton implication dans le travail à fournir. Mais également un grand merci pour ton accueil, ta grande générosité et nos moments de discussions durant ces trois années qui m'ont permis d'évoluer et de grandir au travers de cette expérience.

A Christian Duriez, pour le partage de tes innombrables connaissances sur le zirconium et ces subtilités qui m'ont permis d'avancer. Et merci pour ta disponibilité et ta bonne humeur tout au long de ces 3 années.

Cette thèse a été financée par un projet ANR impliquant un certain nombre de partenaires. Travailler au sein de cette ANR DENOPI a été une réelle chance et m'a permis d'évoluer dans un environnement varié et équilibré. J'aimerais remercier les principales personnes impliquées et à travers elles toutes les celles (post docs, stagiaires...) qui ont, à un moment ou un autre, participé et fait avancer ce projet :

Veronique Peres, merci avoir initié cette thèse, d'en avoir suivi toute la première partie, avec ton enthousiasme et ton énergie communicative.

Michel Mermoux et Henri Buscaïl, merci votre implication dans ce projet, pour les analyses Raman et DRX, mais surtout pour votre présence aux différentes réunions d'avancements qui m'a permis d'avancer dans cette thèse en étant bien aiguillée.

Christophe Marquié, chef de projet DENOPI, merci d'avoir participé à l'ensemble des réunions de suivi et d'avoir partagé avec nous ta bonne humeur et ton point de vue extérieur !

Maelig Ollivier, merci pour les suggestions intéressantes, pour la relecture et pour avoir œuvré à élever le niveau de mes présentations et mon niveau d'escalade.

Cette thèse s'est déroulée au sein de plusieurs établissements qui ont été autant de lieux de rencontres enrichissants sur le plan scientifique et humain.

Je remercie les différents chefs du département PTSI, côté EMSE, Jean-Paul Viricelle puis Loïc Favergeon, et du laboratoire LEPC, côté IRSN, Renaud Meignen et Jean-Marc Ricaud de m'avoir accueillie au sein de leurs équipes.

J'adresse par ailleurs mes remerciements à l'ensemble des personnes impliqués d'un point de vue technico-administratif : Céline, Sophie, Nathalie, Carole, Marie-Claire et Caroline pour leur aide précieuse et leur bonne humeur !! Merci à Olivier pour la tomo, Alex pour la dilato, Jérôme pour les bugs informatiques et la mousse au chocolat ! Un grand merci également à l'équipe du C0, et particulièrement, Laetitia pour sa disponibilité, ses conseils et la relecture de certains chapitres de thèse, tout ça avec le sourire ! Et à Richard, sans qui la thermobalance serait restée à l'état de "douche design" et la partie expérimentale de cette thèse aurait eu bien du mal à être réalisée. Merci pour ton aide, ta patience et ta gentillesse.

Merci également à l'ensemble des personnes du département PTSI pour les réunions mensuelles et les remarques constructives qui ont pu en découler, permettant de structurer l'avancée de nos travaux.

Lorsque que l'on réalise une thèse il y a toujours les personnes avec qui l'on travaille directement et qui participent au projet, mais aussi toutes celles qui vous entourent et rendent vos journées plus belles. Alors en vrac, un grand merci à toutes les personnes qui ont été impliquées de près ou de loin (voir très loin) dans cette thèse, à ceux des labos et aux autres. (Si j'oublie quelqu'un je m'en excuse, envoyez moi un mail et je vous rajouterai dans la version corrigée numéro 42 !). Merci aux habitués de la pause du C3 pour tous cafés partagés (et les gâteaux!), à MCB pour la bonne humeur qu'elle y fait régner ! Merci à Joao, d'avoir été un super co bureau ! Merci à ceux qui sont partis depuis des lustres mais qui ont beaucoup compté, Olivier, Max, Baptiste, Klervi, David, Fanette, Boris, Briec, Romaric, Xavier, Jie, Hervé, Fayssal, Mariana, Jessie ... Et merci à ceux qui sont encore là ou parti depuis peu : Sylvain, Thierry, Mikhael, Baptiste, Sophie, Maelig, Salah, Haithem, Mathieu, Roland, Sandra, Tatyana, Solmaz, Thang, Juan, Larysa, Gita, Saheb ... j'ai passé des super moments grâce à vous ! Merci aux locataires du bâtiment 702 à Cadarache de m'avoir gentiment accueilli lors de ma dernière année et merci à l'équipe post docs/ docs/ stagiaires, Miloud, Alex, Nacho, Shavi, Julie-Anne, Ankita, Ashkan, Miriam, Tsvetoslav ... pour les bons moments partagés (et je maintiens que 11h15 n'est pas une heure raisonnable pour aller manger !!). Merci les copains, on a bien rigolé, on a bien couru, bien grimper, bien dansé, bien voyagé, bien mangé et bien bu, et ce sont autant de moments de complicité que je garderai en mémoire tant ils m'ont fait du bien !

Comme vous le savez sûrement, la thèse est un travail de longue haleine et le doctorant entretient une relation particulière avec son sujet, empreint d'une forte intensité émotionnelle. Heureusement pour moi, malheureusement pour les autres, je n'ai pas été seule pour traverser ce périple. Alors, merci à ceux qui me supportent (chacun choisira le sens qu'il préfère pour ce terme) au quotidien ou depuis longtemps : merci à mon compagnon, à mon frère, à mes parents et grand parents pour leur soutien et leur confiance.

Je terminerai en vous remerciant, cher lecteur qui achevez ces lignes, et qui tenez entre vos mains cette thèse (fruit d'une réflexion et d'un effort de rédaction soutenu), avec l'intention de la lire.

Merci.

# Sommaire

<b>Remerciements</b> .....	iv
<b>Sommaire</b> .....	vii
<b>Liste des notations</b> .....	xiii
<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b> .....	5
1. Généralités sur le zirconium et ses alliages .....	5
1.1. Le zirconium .....	5
1.2. Le Zircaloy-4 .....	6
1.2.1. Influence des éléments d'addition .....	6
1.2.2. Etat du matériau .....	7
2. Généralités sur les phases solides mises en jeu .....	7
2.1. Le système Zr-O.....	7
2.1.1. La zirconite.....	9
2.1.2. Stabilité des phases d'oxyde .....	9
2.1.3. Diffusion de l'oxygène dans la zirconite .....	10
2.2. Le système Zr-N.....	11
2.2.1. Solution solide .....	12
2.2.2. Nitrures de zirconium.....	12
2.3. Le système Zr-O-N .....	13
2.3.1. L'azote dans la zirconite.....	15
2.3.2. Oxynitrures de zirconium .....	16
2.4. Les systèmes Zr-H et Zr-O-H .....	16
2.4.1. Solution solide .....	17
2.4.2. Hydrures de zirconium .....	18
3. L'oxydation du Zircaloy-4 vierge à haute température.....	18
3.1. Domaine pré-transitoire.....	20
3.1.1. Mécanismes proposés .....	21
3.1.2. Modèles développés.....	21
3.2. Transition cinétique .....	22
3.3. Domaine post-transitoire .....	24
3.3.1. Sous oxygène et azote .....	25
3.3.1.1. Mécanismes réactionnels proposés.....	28

3.3.1.2.	Modèles développés.....	31
3.3.2.	Sous vapeur d'eau et azote.....	35
3.3.2.1.	Mécanisme réactionnel proposé.....	37
3.3.2.2.	Modèles développés.....	38
3.3.3.	Sous air et vapeur d'eau.....	39
3.3.3.1.	Mécanismes réactionnels proposés.....	41
3.3.3.2.	Modèles développés.....	41
3.4.	Conclusion sur l'oxydation du Zy-4 vierge à haute température en présence d'azote.....	42
4.	L'oxydation à haute température du Zircaloy-4 pré-oxydé.....	43
4.1.	Oxyde formé à basse température.....	43
4.1.1.	Etude cinétique à basse température.....	44
4.1.2.	Simulation de la corrosion en réacteur.....	46
4.2.	Corrosion à haute température sous air ou sous vapeur d'eau de Zircaloy-4 comportant une couche de pré-oxyde.....	47
4.2.1.	Sous vapeur d'eau.....	47
4.2.2.	Sous air.....	53
4.3.	Conclusion sur l'oxydation à haute température du Zy-4 pré-oxydé.....	56
5.	Bilan de l'étude bibliographique.....	56
<b>Chapitre 2 : Matériel et méthodes &amp; Méthodologie en cinétique hétérogène.....</b>		<b>59</b>
Matériel et méthodes.....		59
1.	Matériau.....	59
2.	Caractéristiques du pré-oxyde avant oxydation à haute température.....	62
2.1.	Morphologie de la couche de pré-oxyde.....	62
2.2.	Contraintes dans la couche de pré-oxyde.....	64
3.	Expériences en thermobalance.....	65
3.1.	Procédures expérimentales.....	65
3.2.	Couplage spectromètre de masse.....	66
3.3.	Analyses des courbes expérimentales.....	67
4.	Expériences de couplage thermogravimétrie/calorimétrie.....	68
5.	Expériences en dilatométrie.....	69
6.	Méthodes de caractérisations.....	70
6.1.	Préparation métallographique des échantillons.....	70
6.2.	Microscopie optique.....	70
6.3.	Microscopie électronique à balayage.....	71

6.4.	Dosage de la teneur en hydrogène .....	71
6.5.	Tomographie à rayons X .....	72
6.6.	Détermination de la concentration en isotope 18 de l'oxygène par spectrométrie Raman ....	73
	Méthodologie en cinétique hétérogène.....	75
1.	Principe de la cinétique hétérogène .....	75
1.1.	Test de pseudo-stationnarité .....	76
1.2.	Test de séparation des variables, physico-chimiques et morphologiques : $\Phi.S_m$ .....	78
1.3.	Test du modèle à un ou deux processus : $f(\alpha)$ .....	80
1.4.	Test d'affinité .....	80
2.	Mise en œuvre .....	81
	<b>Chapitre 3 : Réactivité et zones réactionnelles .....</b>	<b>83</b>
1.	Reproductibilité des courbes en thermogravimétrie.....	83
2.	Effet du pré-oxyde.....	84
2.1.	Evolution du pré-oxyde dans le temps .....	85
2.2.	Effet de l'épaisseur du pré-oxyde .....	87
2.3.	Conclusion sur l'effet du pré-oxyde .....	89
3.	Effet de l'atmosphère lors des essais d'oxydation à haute température .....	89
3.1.	Effet de la pression partielle des différents gaz.....	93
3.2.	Contribution de la vapeur d'eau à l'oxydation .....	95
3.2.1.	Analyses des teneurs en hydrogène incorporées à 850 °C.....	96
3.2.2.	Suivi par spectromètre de masse des différents essais .....	97
3.2.3.	Marquage isotopique $^{18}\text{O}$ et analyses par spectroscopie Raman .....	99
3.3.	Conclusion sur l'effet de l'atmosphère .....	101
4.	Effet de la température .....	103
4.1.	Caractérisation des échantillons .....	104
4.2.	Analyses des teneurs en hydrogène incorporées à haute température .....	105
4.3.	Conclusion sur l'effet de la température .....	106
5.	Effet du temps sur la variation des dimensions de l'échantillon.....	106
6.	Conclusion sur les résultats expérimentaux .....	109
7.	Schéma réactionnel.....	111
	<b>Chapitre 4 : Modélisation cinétique et confrontation aux résultats expérimentaux .....</b>	<b>117</b>
1.	Résultats des tests cinétiques.....	117
1.1.	Test de pseudo-stationnarité .....	117
1.2.	Test de la séparation des variables, $(\Phi.S_m)$ .....	120

1.3.	Test du modèle à un ou deux processus, $f(\alpha)$ .....	122
1.4.	Test d'affinité .....	124
1.5.	Conclusion sur les tests cinétiques .....	125
2.	Développement du modèle de réactivité .....	125
2.1.	Modèle de $\Phi_p$ dans la zone protectrice.....	126
2.2.	Modèle de $\Phi_{np}$ dans la zone non protectrice .....	129
2.2.1.	Dépendance en pressions partielles.....	130
2.2.2.	Mécanisme réactionnel à partir des précipités de ZrN.....	134
2.2.3.	Expression de la loi de réactivité surfacique de croissance.....	139
2.3.	Modèle en température .....	144
2.4.	Conclusion sur le mécanisme en non protecteur .....	147
3.	Loi pour la fonction d'espace $S_{mnp}$ pour les plaquettes de Zircaloy-4 pré-oxydées .....	148
3.1.	Modèle $S_{np}$ macroscopique.....	149
3.1.1.	Décollement du pré-oxyde.....	149
3.1.2.	Fluage.....	152
3.2.	Modèle $F_{np}$ microscopique.....	155
3.3.	Conclusion sur la fonction d'espace .....	155
4.	Confrontation de la loi générale aux expériences.....	155
4.1.	Déduction des valeurs de $\Phi_{np}$ .....	155
4.2.	Etude de sensibilité.....	159
5.	Conclusion sur la modélisation .....	161
	<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	163
	Conclusion .....	163
	Perspectives.....	164
	<b>Bibliographie</b> .....	167
	<b>Annexes</b> .....	175
	Annexe A : Fiche JCPDS.....	175
	Zirconium .....	175
	Zircone.....	177
	Nitride de zirconium .....	179
	Oxynitride de zirconium.....	181
	Annexe B : Débit limitant .....	185
	Annexe C : Homogénéité de l'échantillon .....	185
	Annexe D : Equivalent du test $f(\alpha)$ et du test d'affinité .....	186

Annexe E : Micrographies d'échantillons oxydés sous air et vapeur d'eau à 750 °C et 950 °C.....	187
Annexe F : Résultats de dilatométrie à 750 °C et 950 °C .....	188
Annexe G : Calcul du rapport des décrochements .....	189
<b>Annexe H : Autres expressions de <math>\Phi_{np}</math>.....</b>	<b>191</b>
<b>Annexe I : Modèle en température .....</b>	<b>194</b>
Annexe J : Mesure de la longueur de décollement du pré-oxyde par analyse d'images .....	195
Annexe K : Quantification des précipités de ZrN par analyse d'images .....	196
Annexe L : Cohérence du modèle et de l'expérience .....	197
<b>Abstract.....</b>	<b>200</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>1</b>



## Liste des notations

ASTEC	Accident Source Term Evaluation Code	
ASN	Agence de Sûreté Nucléaire	
ECR	Equivalent Cladding Reacted	%
PUF	Pick-up fraction	%
REP	Réacteur à Eau Pressurisée	
RXA	Recrystallized Annealed	
SRA	Stress Relieved Annealed	
Zy-4	Zircaloy-4	
$B_0$	Coefficient de proportionnalité	$\text{g.m}^{-2}$
$d(\Delta m/S)/dt$	Vitesse de prise de masse	$\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$F_{np}$	Fraction de surface	-
$K_i$	Constante d'équilibre de l'étape i	
$k_i$	Constante de vitesse de l'étape i	
R	Constante des gaz parfaits	$8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$R_\Phi$	Rapport de réactivité surfacique de croissance	-
S	Surface totale de la plaquette	$\text{m}^2$
$S_m$	Fonction d'espace	$\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$
$S_{mnp}$	Fonction d'espace en zone non protectrice	$\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$
$S_{mp}$	Fonction d'espace en zone protectrice	$\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$
$S_{np}$	Surface en zone non protectrice	$\text{m}^2$
$S_p$	Surface en zone protectrice	$\text{m}^2$
$\Phi$	Réactivité surfacique de croissance	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$\Phi_{np}$	Réactivité surfacique de croissance en zone non protectrice	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$\Phi_p$	Réactivité surfacique de croissance en zone protectrice	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$







# Introduction

En France, la production d'électricité d'origine nucléaire par fission de noyaux atomiques est encore majoritaire en 2018. Le parc français piloté par EDF, comporte 19 centrales nucléaires regroupant un total de 58 réacteurs. Tous leurs réacteurs utilisent la même technologie.

Dans ces réacteurs, de l'eau sous pression sert à transporter la chaleur produite par les réactions nucléaires vers les turbines, la figure i.1 présente un schéma d'une installation d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) avec ses bâtiments attenants.

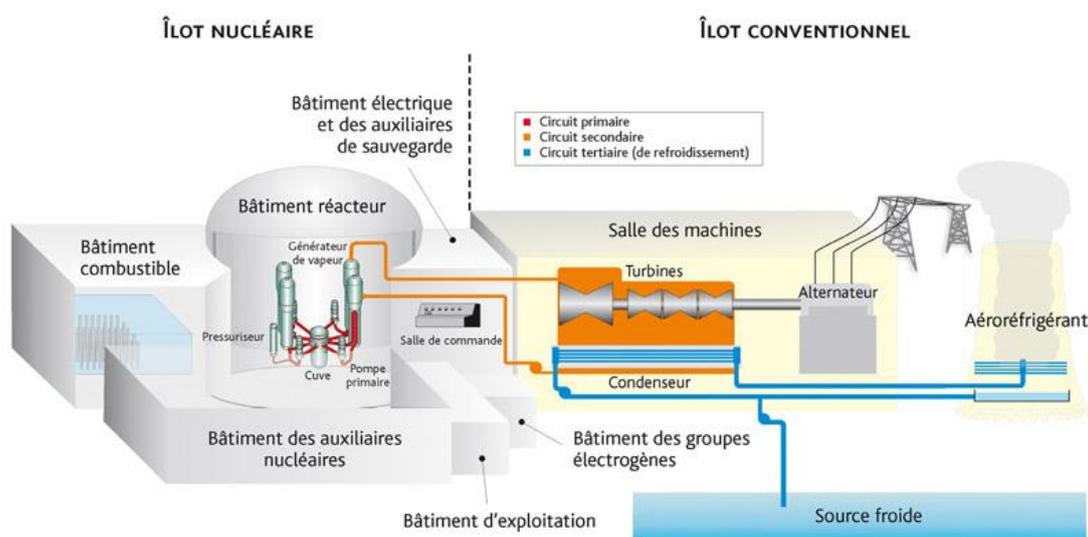


Figure i.1 : Présentation générale d'un réacteur à eau sous pression et de ses principaux circuits ([www.irsn.fr](http://www.irsn.fr)).

Dans une installation de ce type, le combustible nucléaire est de l'oxyde d'uranium ou un mélange d'oxydes (MOX), le combustible se présente sous forme de pastilles empilées dans une gaine en alliage de zirconium (principalement le Zircaloy-4 et le M5® à l'heure actuelle), pour former un crayon combustible. Ce crayon combustible est lié à d'autres crayons par une structure rigide constituée de tubes et de grilles afin de constituer un assemblage combustible. Les gaines des crayons combustibles assurent la première barrière de confinement d'un REP. Les deuxième et troisième barrières de confinement sont assurées respectivement par le circuit primaire/cuve et l'enceinte de confinement lorsque le combustible est dans le cœur du réacteur. Après plusieurs cycles d'utilisation, les assemblages usés sont transférés au sein du bâtiment combustible dans une piscine de stockage. L'assemblage possède une puissance résiduelle importante et est maintenu en permanence sous circulation d'eau grâce à un système de pompage pour que son refroidissement soit assuré. Les assemblages de combustible usé restent quelques années dans cette piscine, le temps que la puissance résiduelle du combustible ait suffisamment diminué pour que l'assemblage puisse être manipulé et retiré dans les usines Orano de la Hague. Dans cette configuration, la gaine de combustible est l'unique barrière de confinement entre le combustible et l'environnement.

Un accident dans la piscine de stockage pourrait résulter de l'arrêt prolongé des pompes, d'une brèche dans le liner de la piscine ou de la vidange de la piscine par un circuit connecté. Le refroidissement des assemblages combustibles ne serait alors plus assuré. La baisse du niveau de l'eau, résultant de la vidange et/ou de l'évaporation de l'eau du fait de la puissance résiduelle du combustible pourrait conduire au dénoyage des assemblages combustibles. A partir de cet instant, les gaines seraient exposées à la vapeur d'eau issue de l'évaporation de l'eau de la piscine et à l'air présent dans le bâtiment combustible. Dans ces conditions, les gaines combustibles viendraient à s'oxyder fortement. Une conséquence problématique de la dégradation sous air/vapeur d'eau de l'assemblage combustible serait la rupture et la fusion des gaines de crayons combustibles, provoquant la perte de la barrière de confinement qui induirait le relâchement de produits de fissions fortement radiotoxiques dans le milieu extérieur.

Dans le cadre des recherches sur la sûreté des installations nucléaires et suite à l'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi, un projet ANR d'étude du DENOyage des PISCINES de stockage du combustible (DENOPI) a été lancé à l'Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire (IRSN). Ce projet vise à acquérir des données expérimentales sur les phénomènes physiques mis en jeu lors d'un accident de perte de refroidissement de combustibles usés entreposés dans les piscines de stockage. Ce projet comporte trois axes. L'axe 1 porte sur le comportement thermo-hydraulique de l'ensemble de la piscine dans des conditions représentatives des différentes phases d'un accident de perte de refroidissement. L'axe 2 étudie les phénomènes thermo-hydrauliques à l'échelle d'un assemblage avant et pendant le dénoyage. Enfin, l'axe 3 de ce programme, dans lequel s'inscrit cette thèse, vise à étudier le comportement en oxydation de la gaine de combustible en atmosphère complexe. Lors d'un accident de ce type, les gaines métalliques des crayons combustibles auraient à leur surface une couche de pré-oxyde due à la corrosion par l'eau lors du fonctionnement normal en réacteur, et se corroderaient dans des atmosphères d'air et de vapeur d'eau. En terme de sûreté nucléaire, l'un des enjeux est de pouvoir prédire la vitesse à laquelle la gaine se corroderait, ce qui entrainerait qu'une partie du métal serait consommé pour former de l'oxyde de zirconium (zircon) fragile. La connaissance de cette vitesse permettrait d'estimer la cinétique d'échauffement des assemblages combustibles et le délai avant le rejet massif de produits de fission pour mettre en œuvre des moyens de protection des populations adaptés. Pour appréhender le problème des rejets radioactifs en cas d'accident grave dans un réacteur nucléaire, l'IRSN a développé le code de calcul intégré ASTEC<sup>1</sup> (Accident Source Term Evaluation Code). Ce code modélise les principaux phénomènes physiques qui surviennent dans les différentes zones du réacteur et simule le déclenchement des systèmes de sûreté. Un des modules de ce code concerne le comportement du combustible et en particulier la corrosion. Dans ce module, des approximations sont faites à ce jour concernant l'oxydation en atmosphères complexes (air/vapeur d'eau) du Zircaloy-4 *faute de données cinétiques* et de données expérimentales fiables.

Le but de cette thèse est d'acquérir des données cinétiques et de déterminer les mécanismes d'oxydation à haute température du Zircaloy-4 pré-oxydé en atmosphère mixte air et vapeur

---

<sup>1</sup> <https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/outils-scientifiques/Codes-de-calcul/Pages/Le-systeme-de-logiciels-ASTEC-2949.aspx>

d'eau, afin d'établir un modèle cinétique prédictif basé sur des phénomènes physiques. Cette thèse est issue d'une collaboration entre l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et le Laboratoire d'Etude de la Physique du Corium de l'IRSN de Cadarache.

Le premier chapitre de ce manuscrit s'intéressera à l'état de l'art. Tout d'abord, le zirconium et ses alliages (principalement le Zircaloy-4) seront présentés du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques. Dans un deuxième temps, l'oxydation à haute température de ces derniers, particulièrement sous atmosphère comportant de l'azote et un gaz oxydant (oxygène ou vapeur d'eau), sera abordé d'un point de vue des mécanismes d'oxydation et modèles proposés à l'heure actuelle. Enfin, la dernière partie de ce chapitre se focalisera sur les études prenant en compte l'effet d'un pré-oxyde sur l'oxydation à haute température.

Les techniques expérimentales mises en œuvre et les différentes techniques de caractérisations comme les microscopies optique et électronique, la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X, la dilatométrie et le dosage en hydrogène seront décrites au chapitre 2. La méthodologie utilisée pour construire un modèle cinétique dans des systèmes hétérogènes sera également résumée dans ce chapitre.

Les résultats de l'étude expérimentale de l'oxydation du Zircaloy-4 pré-oxydé puis oxydé sous différents mélanges de gaz dans une plage de température 750 - 950 °C seront présentés au chapitre 3. Quatre axes seront développés, l'effet d'un pré-oxyde, l'influence des différents mélanges gazeux, l'impact de la température et l'évolution morphologique au cours du temps de l'échantillon. Ce chapitre se terminera par la proposition d'un chemin réactionnel.

Le dernier chapitre sera dédié à la détermination d'un modèle cinétique rendant compte des résultats expérimentaux obtenus au chapitre 3. Les limites de ce modèle seront également discutées dans ce chapitre 4.



# Chapitre 1 : Etude bibliographique

## 1. Généralités sur le zirconium et ses alliages

Le zirconium (Zr) est l'élément chimique de numéro atomique 40 et de masse molaire 91,22 g.mol<sup>-1</sup>, il appartient à la catégorie des métaux. Ce métal a été découvert en 1789 par le chimiste allemand M.H. Klaproth, dans une pierre précieuse, le zircon (ZrSiO<sub>4</sub>), de couleur dorée employée depuis l'Antiquité pour fabriquer des bijoux. Il est employé en tant que matériau de gainage du combustible nucléaire pour la première fois en 1947, lors de la réalisation du réacteur de propulsion du premier sous-marin nucléaire. La raison principale de ce choix est également la raison pour laquelle il est encore majoritairement utilisé aujourd'hui en tant que gainage du combustible nucléaire, est sa faible section efficace de capture des neutrons thermiques (0,18 barns<sup>2</sup>). Chaque fission s'accompagne d'une importante libération d'énergie et de l'émission de deux à trois neutrons qui pourront, à leur tour, provoquer une nouvelle fission et entretenir la réaction. Le zirconium sous une forme alliée, représente aussi un bon compromis entre plusieurs propriétés requises du matériau de gainage, notamment une bonne résistance mécanique et une bonne tenue à la corrosion ainsi qu'une bonne conductivité thermique.

### 1.1. Le zirconium

Cet élément est un métal de transition du groupe IV comme le titane. Sa configuration électronique est [Kr] 4d<sup>2</sup> 5s<sup>2</sup>, sa valence stable est 4<sup>+</sup>. Sa température de fusion est de 1850°C. Ses principales propriétés sont résumées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Principales propriétés du Zirconium à 20 °C (Charquet, 1985) (Tricot, 1994).

Propriétés physiques	Valeurs pour le Zirconium
Module d'élasticité	98 GPa
Coefficient de Poisson	0,35
Limite d'élasticité	100 MPa
Charge à rupture	250 MPa
Abondance	280 g/t d'écorce terrestre
Masse volumique	6,5 g/cm <sup>3</sup>
Section efficace de capture des neutrons thermiques	0,18 barns

A la pression atmosphérique, le zirconium peut exister sous deux formes cristallographiques, voir fiche JCPDS annexe A :

---

<sup>2</sup> 1 barn = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>

- La phase  $\alpha$  de structure hexagonale compacte (HC) stable à température ambiante. Dans le cas du zirconium, le rapport des paramètres de maille  $c/a$  est inférieur à la valeur théorique ( $c/a = 1,633$ ) pour un métal de cette structure.
- La phase  $\beta$  de structure cubique centrée (CC) stable à partir de 865 °C.

A haute pression (au-delà de 2,2 GPa à température ambiante) une troisième phase peut exister, la phase  $\omega$ -Zr avec un système cristallin de type structure hexagonale. Les différents paramètres de maille pour ces structures sont donnés dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Paramètres de maille des structures cristallines du zirconium.

Phase	Paramètres de maille élémentaire
$\alpha$ -Zr (HC)	$a = 3,232 \text{ \AA}$ à 25 °C $c = 5,147 \text{ \AA}$ à 25 °C $c/a = 1,592$
$\beta$ -Zr (CC)	$a = 3,545 \text{ \AA}$ à 870 °C
$\omega$ -Zr (Hex)	$a = 5,04 \text{ \AA}$ $c = 3,14 \text{ \AA}$ $c/a = 0,627$

## 1.2. Le Zircaloy-4

L'alliage de Zircaloy-4 (Zy-4) qui est étudié ici appartient à la famille d'alliages appelée « Zircalloys » qui sont composés principalement de zirconium. Il possède les mêmes caractéristiques cristallographiques que le zirconium pur mais ses propriétés mécaniques et de tenue à la corrosion vont être modifiées par l'addition d'éléments d'alliage comme l'étain, le fer, le chrome ainsi que le carbone, l'oxygène et le silicium en quantités contrôlées. Sa composition chimique est donnée dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Composition chimique du Zircaloy-4, dit « bas étain », en pourcentage massique.

Eléments d'alliage	Zr	Sn	Fe	O	Cr	C	Si
Composition (wt.%)	Bal.	1,32 - 1,35	0,21	0,123 - 0,129	0,11	0,0270 maximum	0,0120 maximum

### 1.2.1. Influence des éléments d'addition

Chacun des éléments d'alliage a un rôle défini : la présence d'étain en solution solide améliore la limite élastique du zirconium et la résistance au fluage mais diminue dans un même temps la résistance à la corrosion du matériau. La présence d'oxygène en solution solide permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage. Quant aux éléments fer et chrome, ils ont pour but d'améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage dans les conditions de fonctionnement normal des réacteurs à eau pressurisée (REP). Ces derniers ont une limite de solubilité faible dans la phase  $\alpha$  et forment avec le zirconium des phases intermétalliques, les « phases de Laves »

$Zr(Cr_xFe_{1-x})_2$  de structure hexagonale ou cubique face centrée qui précipitent dans la matrice. La température de fusion du Zircaloy-4 est sensiblement égale à celle du zirconium pur.

### **1.2.2. Etat du matériau**

La fabrication des gaines en Zy-4, pour leur utilisation en tant que gainage combustible dans les réacteurs nucléaires, présente plusieurs étapes : une mise en forme consistant en un forgeage à chaud suivi d'une extrusion à chaud puis d'un laminage à pas de pèlerin effectué à partir des lingots d'alliage. La fabrication des gaines se termine par des traitements thermiques :

- Le Zy-4 dit « détendu » ou SRA (Stress Relieved Annealed), (subit un traitement de détensionnement qui consiste à porter le matériau à 450-500 °C pendant quelques heures afin de relaxer l'essentiel des contraintes internes.
- Le Zy-4 dit « recristallisé » ou RXA (Recrystallized Annealed) subit un traitement thermique à une température supérieure à 550 °C, qui permet la recristallisation du matériau.

Les deux types de Zy-4 ont des microstructures très différentes. Le Zy-4 détendu a des grains très allongés dans la direction de laminage alors que le Zy-4 recristallisé a des grains plutôt équiaxiaux. Le Zy-4 détendu a une texture cristallographique marquée : les axes  $\langle c \rangle$  de la maille hexagonale sont préférentiellement inclinés à  $\pm 30-40^\circ$  de la direction radiale dans le plan radial-circumférentiel et les directions  $\langle 1010 \rangle$  sont majoritairement orientées selon la direction axiale des tubes. La structure cristalline hexagonale compacte et la texture entraînent un comportement plastique anisotrope. De plus, le Zy-4 détendu a une densité de dislocation importante, qui entraîne une résistance mécanique élevée par rapport au Zy-4 recristallisé.

## **2. Généralités sur les phases solides mises en jeu**

### **2.1. Le système Zr-O**

Le diagramme binaire zirconium-oxygène, donné à la figure 1.1, permet d'approcher le système Zircaloy-4 - Oxygène. En effet, la structure cristallographique du zirconium dans l'alliage reste quasiment la même que celle du Zr pur.

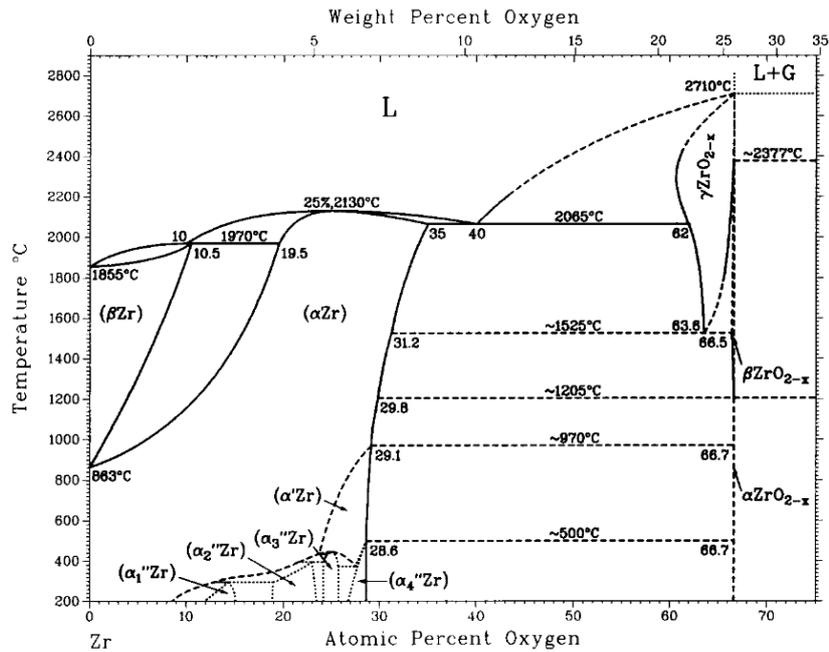


Figure 1.1 : Diagramme de phase Zr-O, obtenue à partir de données expérimentales (Abriata et al., 1986).

L'oxygène est un élément alphasène, une importante quantité d'oxygène peut se dissoudre dans la phase  $\alpha$  en position interstitielle (jusqu'à 29 % atomique, limite de solubilité à 900 °C). Les atomes d'oxygène en solution solide se répartissent de manière aléatoire sur les sites octaédriques de la maille hexagonale, cf. figure 1.2.

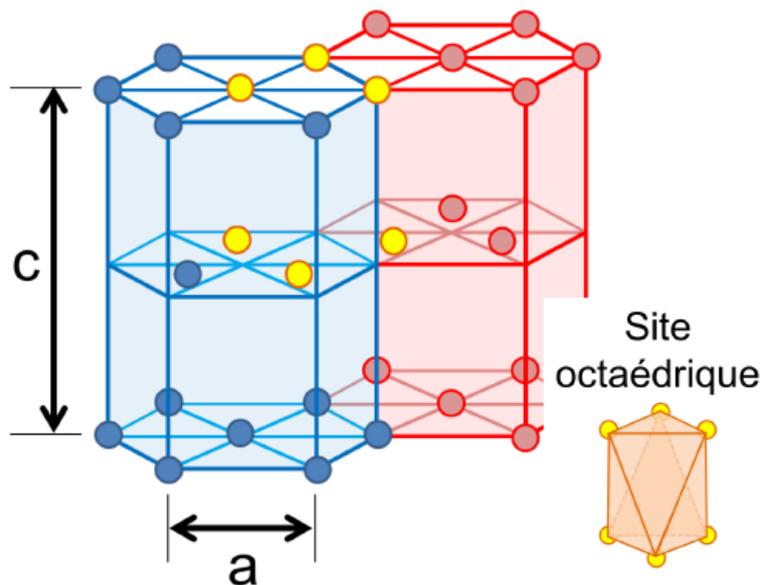


Figure 1.2 : Assemblage de deux structures hexagonales compactes (HC) et exemple d'un site interstitielle octaédrique (nœuds jaunes), tiré de (Zumpicchiat, 2015).

Ce phénomène de dissolution d'oxygène en quantité importante dans le métal est retrouvé dans le titane (Kofstad, 1966).

### 2.1.1. La zircon

D'après le diagramme de phase Zr-O, le seul oxyde de zirconium stable à pression atmosphérique est la zircon  $ZrO_{2-x}$  avec des écarts à la stœchiométrie ( $0 \leq x \leq 0,44$  à très haute température) (Abriata et al., 1986) (Ackermann et al., 1978) (Arroyave et al., 2002) (Sinhamahapatra et al., 2016) (Huang et al., 2017).

La zircon peut exister à pression atmosphérique sous trois différentes formes cristallographiques en fonction de la température :

- La zircon monoclinique ( $\alpha$ - $ZrO_{2-x}$ ) stable jusqu'à 1205 °C ;
- La zircon quadratique/tétraгонаle ( $\beta$ - $ZrO_{2-x}$ ), de 1205 °C à 1525 °C ;
- La zircon cubique ( $\gamma$ - $ZrO_{2-x}$ ), de 1525 °C au point de fusion 2710 °C.

Les paramètres de maille de la phase zircon monoclinique et de la phase zircon quadratique sont données dans l'annexe A. D'un point de vue cristallographique, ces trois variétés polymorphiques sont relativement proches. Le passage d'une forme cristalline à l'autre ne nécessite que des déplacements atomiques minimes car les polyèdres de coordination du zirconium restent pratiquement inchangés : ils passent de coordinence 8, pour les formes cubique et quadratique, à coordinence 7 pour la forme monoclinique qui peut être considérée comme la résultante d'une distorsion de la structure de type fluorite. Une légère modification de la symétrie par distorsion progressive de la maille cubique par des déplacements atomiques très faibles peut engendrer ces transformations allotropiques, dites displacives sans diffusion. En particulier, la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique est de type martensitique ; 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 ; sa vitesse de propagation est très élevée. Cette transformation pourrait selon certaines études expliquer la transition cinétique observée lors de l'oxydation, cela sera rediscuté plus tard § 3.2 de ce chapitre.

### 2.1.2. Stabilité des phases d'oxyde

En théorie, l'oxyde stable thermodynamiquement dans les conditions de fonctionnement normal des REP ou au début de la phase de dénoyage accidentel d'une piscine de stockage est le m- $ZrO_{2-x}$  en phase monoclinique. En réalité, les oxydes formés sont composés d'un mélange de zircon monoclinique et quadratique (Qin et al. 2007) (Selmi et Sari, 2013). Divers facteurs peuvent expliquer la stabilité de ces phases cristallographiques :

- La taille de grains de la zircon, due à une différence d'énergie de surface entre ces deux phases. A une taille inférieure à une valeur critique, de l'ordre de la dizaine de nm à température ambiante, la zircon quadratique est théoriquement plus stable thermodynamiquement (Barberis, 1995) (Methivier, 1992). Ce diamètre critique croît avec la température, comme le montre la figure 1.3.

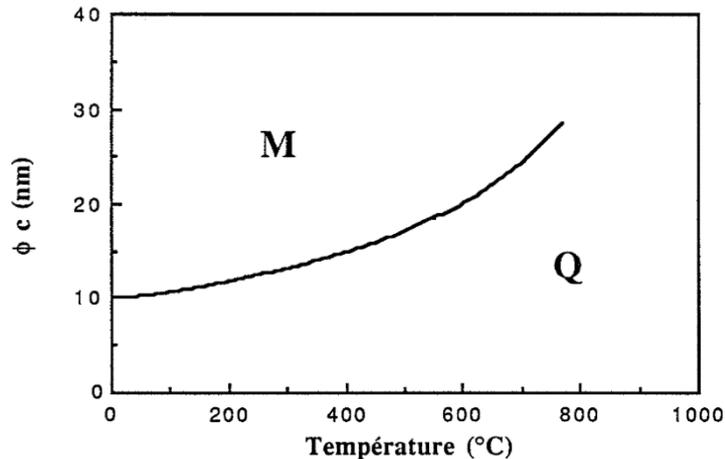


Figure 1.3 : Diamètre critique en fonction de la température (Méthivier, 1992).

- Les contraintes internes, générées lors de la croissance de l'oxyde en raison de la différence volumique de la zircone par rapport au zirconium (rapport volumique de Pilling–Bedworth PBR = 1,56). Ces contraintes sont maximales à l'interface métal/oxyde et peuvent atteindre des valeurs de l'ordre du GPa dans l'oxyde (Godlewski et al. 2000). La température de transition de phase monoclinique → quadratique de la zircone diminue lorsque les contraintes de compression augmentent.
- La présence d'impuretés ou le dopage. La transformation quadratique-monoclinique requiert une distorsion des deux proches voisins Zr-O et Zr-Zr. La création de défauts, comme l'insertion dans la zircone en substitution des cations  $Zr^{4+}$  d'ions type  $Fe^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$  qui vont s'associer à des lacunes d'oxygène afin de respecter l'équilibre des charges, inhibe la distorsion de la maille de zircone quadratique et ralentit ainsi la transformation. La stabilisation de la structure quadratique s'interprète alors comme un effet de désordre dû à l'introduction de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin (Qin et al. 2007).

### 2.1.3. Diffusion de l'oxygène dans la zircone

Il est connu depuis longtemps que le sens de croissance de la couche d'oxyde est interne, c'est-à-dire que l'oxygène progresse dans la couche d'oxyde de l'interface environnement/oxyde vers l'interface oxyde/métal pour y former de nouveaux éléments de structure de l'oxyde. En effet, des expériences de marquage à l'or et d'implantation aux ions Xe en sub-surface ont montré que pendant la croissance de l'oxyde, ces éléments restent, respectivement, localisés à l'interface externe et en sub-surface (Grandjean et Serruys, 1999).

Dans le cas d'un mécanisme limité par la diffusion dans la couche d'oxyde, les travaux de (Cox et Pemsler, 1968) (Grandjean et Serruys, 1999), montrent grâce à une étude par marquage isotopique, que la diffusion de l'oxygène est bien plus rapide que celle de  $Zr^{4+}$ , et par conséquent, la couche de zircone se forme grâce au transport de l'oxygène dans l'oxyde, via des lacunes d'oxygène.

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zirconite a fait l'objet de nombreuses études, une synthèse non exhaustive des différentes valeurs trouvées est donnée à la figure 1.4. Une forte dispersion est visible, notamment du fait que, selon les études, le coefficient mesuré correspond au coefficient de diffusion en volume ou de diffusion aux joints de grains.

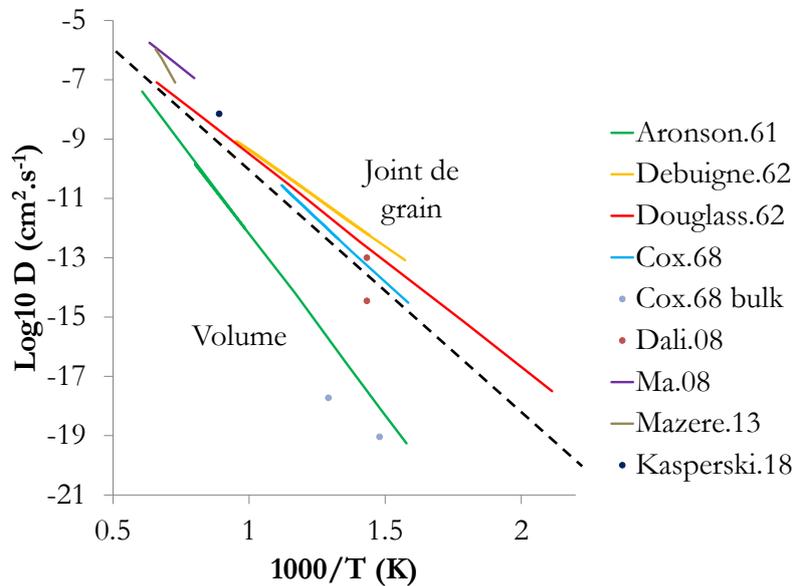


Figure 1.4 : Coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zirconite mesuré par différents auteurs, la ligne pointillée représente la frontière de diffusion joint de grain/volume (Cox et Pemsler, 1968) (Ma et al., 2008) (Kasperski et al., 2018) (Mazères, 2013) (Debuigne, 1966)(Aronson, 1961)(Douglass, 1962).

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer ces coefficients de diffusion. (Cox et Pemsler, 1968) s'appuient sur un spectromètre de masse à microsonde ionique ou des techniques d'analyse nucléaire (NRA) avec l'oxygène  $^{17}\text{O}$ . D'autres sur des analyses  $^{18}\text{O}$  et Raman (Kasperski et al., 2018) ou la microsonde de Castaing (Ma et al., 2008). En général, la diffusion se fait de façon mixte en volume et aux joints de grains. Le coefficient de diffusion aux joints de grains est de plusieurs ordres de grandeurs supérieur au coefficient de diffusion dans le volume pour les températures étudiées.

## 2.2. Le système Zr-N

Le diagramme binaire zirconium-azote est donné à la figure 1.5. La nitruration du zirconium métal à haute température conduit à la formation de nitrure de zirconium selon la réaction bilan suivante, qui est exothermique :



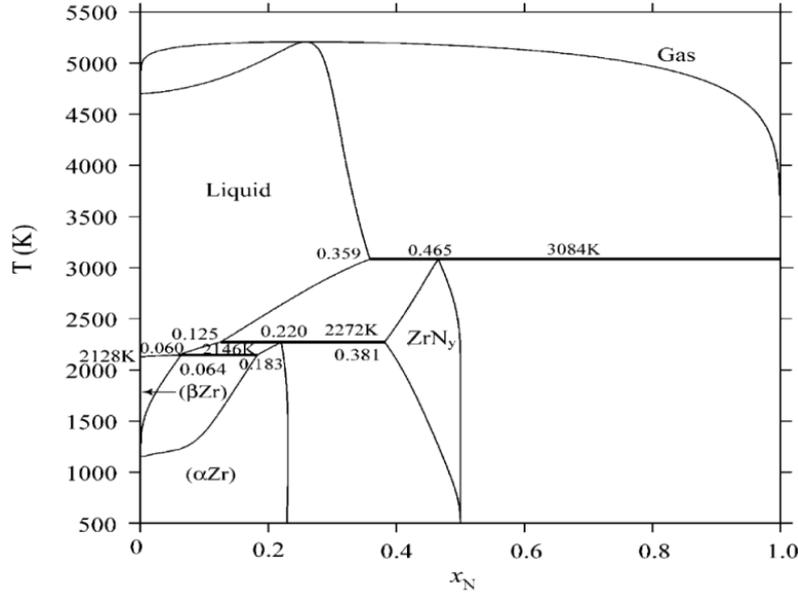


Figure 1.5 : Diagramme de phase Zr-N calculé à pression atmosphérique (Ma et al., 2004).

### 2.2.1. Solution solide

L'azote comme l'oxygène est alphagène, il s'insère dans les sous-réseaux de  $\alpha$ -Zr et de  $\beta$ -Zr en position interstitielle octaédrique. Il forme une solution solide  $\alpha$ -Zr(N) dans la phase  $\alpha$ -Zr avec une limite de solubilité de 22 at.% d'azote à 2000 °C et dans la phase  $\beta$ -Zr, une solution solide  $\beta$ -Zr(N) qui peut dissoudre au maximum à 1872 °C 6 at.% d'azote (Gribaudo et al., 1994) (Ma et al., 2004).

### 2.2.2. Nitrures de zirconium

Une phase de nitrure de zirconium notée  $ZrN_y$  peut exister. La relation entre  $y$  et la fraction atomique d'azote  $x_N$  s'écrit :

$$x_N = \frac{y}{1 + y} \quad 1.2$$

Selon les études de (Benia et al., 2002) (Carvalho et al., 2005) du nitrure de zirconium sous-stœchiométrique et sur-stœchiométrique par diffraction des rayons X, plusieurs structures se dégagent :

- Pour des faibles teneurs en azote ( $y < 0,25$ ), c'est une solution solide de N dans  $\alpha$ -Zr avec un élargissement de la maille, due à la présence d'azote en solution solide au niveau des sites interstitiels octaédriques du réseau hexagonal compact ;

- Pour des quantités plus importantes ( $0,45 \leq y < 1,2$ ) la phase ZrN stœchiométrique de type cubique à faces centrées apparaît progressivement, caractérisée par une couleur dorée ;
- Pour  $1,2 \leq y \leq 1,34$  la maille se dilate par incorporation de l'azote dans les positions interstitielles du nitrure de zirconium ZrN cette fois ci, et le composé le plus riche en azote,  $Zr_3N_4$  de structure orthorhombique ( $o\text{-}Zr_3N_4$ ) caractérisé par une couleur marron – rouge, se forme progressivement ;
- Au-delà de  $y = 1,35$  les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance et le composé devient amorphe.

Les paramètres de maille sont données dans l'annexe A.

### 2.3. Le système Zr-O-N

D'après les diagrammes d'Ellingham, en présence d'oxygène, de vapeur d'eau et d'azote, la formation de  $ZrO_2$  est fortement favorisée par rapport à celle de ZrN et ce quelle que soit la température. Cependant, ce dernier composé peut aussi se former si le potentiel chimique de l'oxygène est suffisamment faible. En pratique, lors d'une oxydation sous air à haute température, des précipités de ZrN se forment à proximité de l'interface métal/oxyde, là où la zircone est le plus fortement sous-stœchiométrique. Avec l'avancée du front d'oxydation, le potentiel chimique de l'oxygène va augmenter et les particules de ZrN vont s'oxyder selon la réaction d'oxydation du nitrure de zirconium :



L'enthalpie libre de cette réaction, s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) - RT \cdot \ln \frac{P(O_2)}{P(N_2)^{\frac{1}{2}}} \quad 1.4$$

A une température donnée, les précipités de ZrN sont stables pour une pression d'équilibre de  $N_2$  qui dépend de celle d' $O_2$ . Elle peut s'exprimer selon :

$$P(N_2) = \left( P(O_2) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \right)^2 \quad 1.5$$

Les enthalpies libres de réaction utilisées proviennent de la BANK005 du logiciel thermodata. La figure 1.6 représente les domaines de stabilité des précipités de ZrN, de la zircone  $ZrO_2$  et du Zr métal à  $850^\circ\text{C}$ . Les précipités de ZrN sont stables pour des pressions d'azote supérieures à  $6,66 \cdot 10^{-25}$  atm et pour des pressions d'oxygène inférieures à  $5,09 \cdot 10^{-42}$  atm.

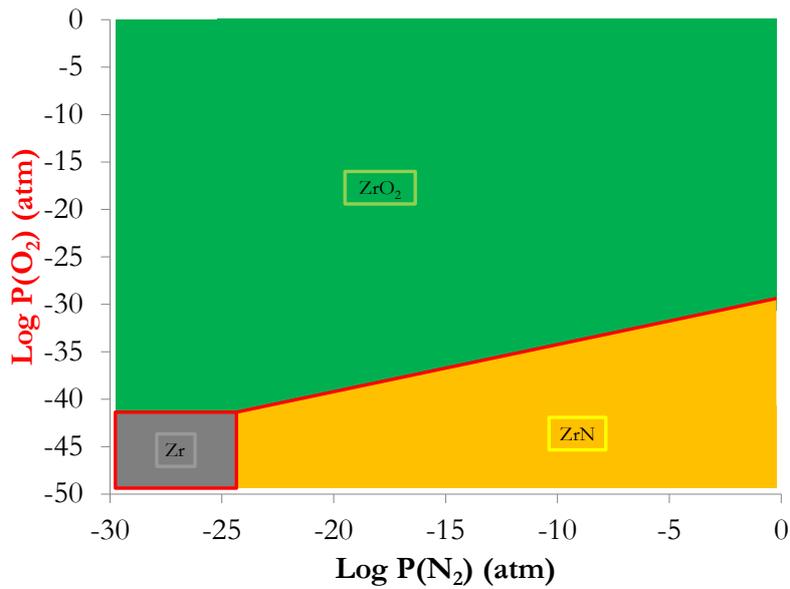


Figure 1.6 : Domaines d'existence des phases Zr, ZrN et ZrO<sub>2</sub> à 850°C, en fonction des pressions d'oxygène et d'azote.

La même approche peut être faite pour le couple H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, figure 1.7. Pour des pressions d'azote supérieures à  $6,66 \cdot 10^{-25}$  atm et pour des pressions de vapeur d'eau inférieures à  $9,82 \cdot 10^{-13}$  atm à 850 °C, les précipités de ZrN sont stables.

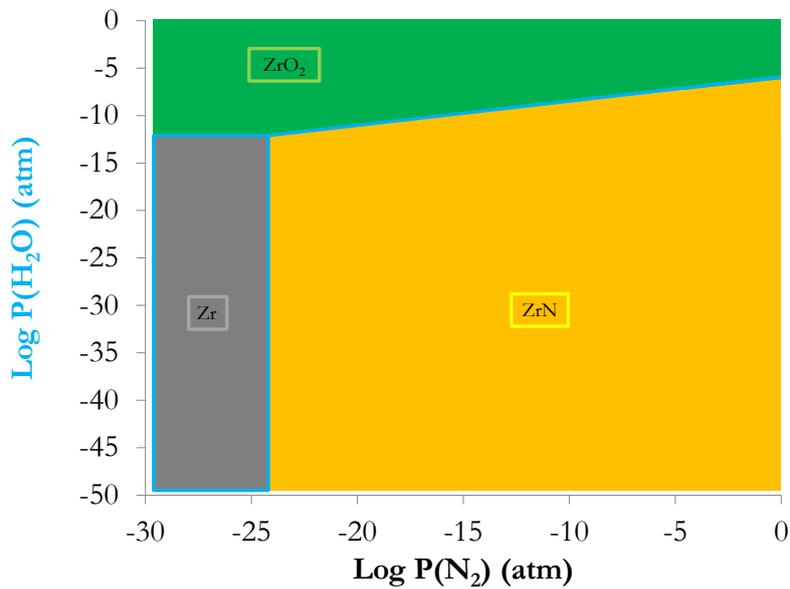


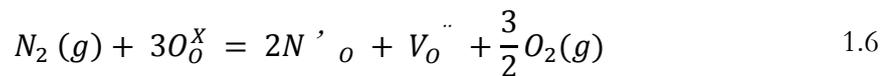
Figure 1.7 : Domaines d'existence des phases Zr, ZrN et ZrO<sub>2</sub> à 850°C, en fonction des pressions de vapeur d'eau et d'azote.

Par conséquent, il est possible de conclure aux vues de ces valeurs que le ZrN se formera plus facilement dans une atmosphère H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> que dans une atmosphère O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

### 2.3.1. L'azote dans la zircone

Dans un même temps il faut aussi considérer l'effet de l'incorporation de l'azote dans la couche d'oxyde qui tend à modifier l'équilibre thermodynamique (Gilles, 1962).

L'azote se trouve sous la forme  $N^{3-}$  lors de son insertion dans le sous-réseau anionique de la zircone (Cheng et al., 1993) (Chung et al., 1999) (Wrba et Lerch, 1998) (Gutzov et Lerch, 2007). Afin de respecter la neutralité des charges au sein de l'oxyde, l'insertion des anions  $N^{3-}$  en substitution aux anions  $O^{2-}$  s'accompagne de la création de lacunes en oxygène. Ainsi, pour deux atomes d'azote entrant dans le sous-réseau anionique de la zircone, trois atomes d'oxygène sont évacués et une lacune anionique est créée selon la réaction :



Le coefficient de diffusion de l'azote dans la zircone n'a fait l'objet que de peu d'études, les valeurs obtenues par (Chung et al., 1999), (Deghenghi et al., 2003) et (Kilo et al., 2008) qui ont étudié la diffusion dans la zircone quadratique stabilisée par yttrium sont tracées à la figure 1.8.

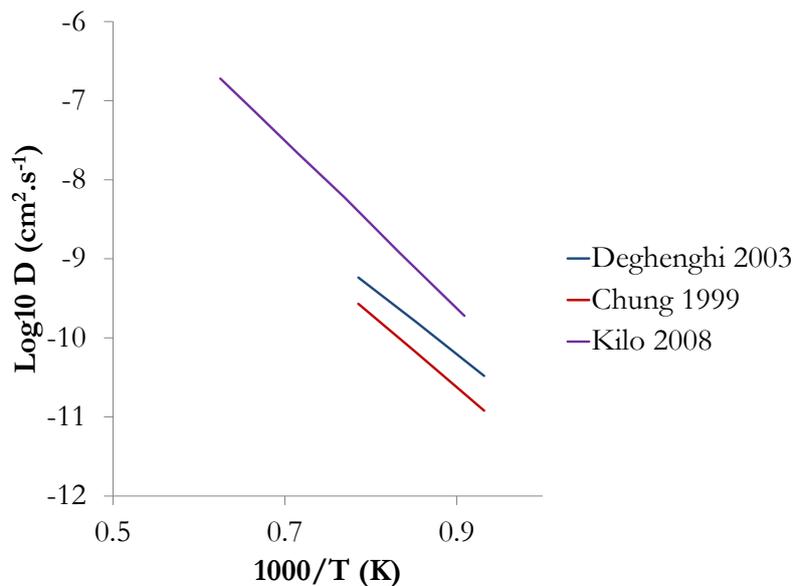
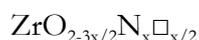


Figure 1.8 : Coefficient de diffusion de l'azote dans la zircone stabilisée par yttrium (Chung et al., 1999) (Deghenghi et al., 2003) (Kilo et al., 2008).

En comparant ces valeurs à celles de diffusion de l'oxygène dans la zircone, il apparaît que dans certaines études ils sont du même ordre de grandeur.

### 2.3.2. Oxynitrures de zirconium

La réaction entre la zircone et ZrN a été étudiée par (Gilles, 1962), ce dernier a montré que la zircone avec de l'azote en solution solide pouvait être écrite comme ceci :



Avec □ qui représente une lacune dans le sous réseau anionique de la zircone et x variant de 0 à 2/7. Au-delà de cette valeur, de l'oxynitrure de zirconium peut se former. Il existe différentes structures d'oxynitrures qui sont données dans le tableau 1.4 et dans l'annexe A. Les oxynitrures ont pu être étudiés après élaboration par différentes techniques :

- Attaque chimique de la zircone avec de l'ammoniac à 900 °C (Gilles, 1962) ;
- Réaction directe entre des poudres de zircone et de l'azote gazeux ou du nitrure de zirconium solide (Cheng et al., 1993) (Chung et al. 1999) ;
- Décharge plasma à haut courant d'arc dans des mélanges argon – hydrogène – azote (ammoniac) (Deghenghi et al., 2003) ;
- Irradiation laser de zircone en azote gazeux (Kathuria, 2007).

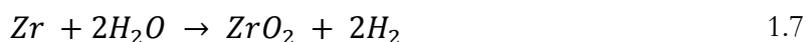
Tableau 1.4 : Caractéristiques cristallographiques des oxynitrures de zirconium (Gilles, 1962) (Tendeloo et al., 1983) (Lerch et al., 2009) (Lerch et al., 1997).

Phase	Paramètres de maille	% équivalent en Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
γ-Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> maille cubique	a = 10,140 Å	75
β-Zr <sub>7</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> maille rhomboédrique	a <sub>β</sub> = 9,538 Å c <sub>β</sub> = 8,849 Å c <sub>β</sub> /a <sub>β</sub> = 0,928	43
β'-Zr <sub>7</sub> O <sub>11</sub> N <sub>2</sub> maille rhomboédrique	a <sub>β'</sub> = 9,577 Å c <sub>β'</sub> = 17,541 Å	21

Cependant dans les conditions de cette thèse, la présence d'oxynitrures n'a jamais été prouvée et ne sera donc pas considérée dans la suite.

### 2.4. Les systèmes Zr-H et Zr-O-H

La réaction globale de l'oxydation du zirconium sous vapeur d'eau peut s'écrire :



### 2.4.1. Solution solide

Une part de l'hydrogène dégagée lors de cette réaction s'insère dans la zirconite, diffuse dans la couche d'oxyde et se dissout dans le métal. Plusieurs études ont été réalisées afin de mesurer la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium et montrent l'évolution de la solubilité de l'hydrogène en fonction de la température (Kearns, 1967) (Dupin et al., 1999) (Steinbrück, 2004). L'hydrogène stabilise la phase  $\beta$ -Zr. En effet, l'augmentation de la concentration en hydrogène dans le matériau fait décroître la température de transition  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\beta$ -Zr. Le diagramme binaire zirconium-hydrogène est donné à la figure 1.9.

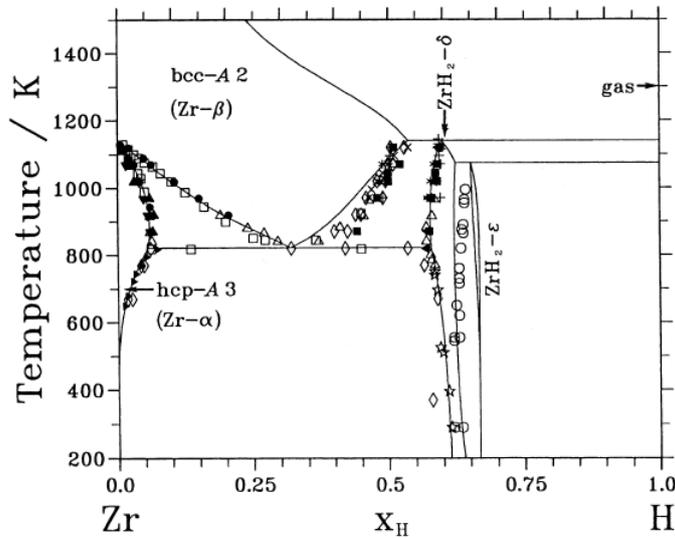


Figure 1.9 : Diagramme de phase Zr-H (Dupin et al., 1999).

La solubilité de l'hydrogène dépend aussi des éléments d'addition dans l'alliage. Le diagramme ternaire Zr-H-O établi à 700 °C par (Miyake et al., 1999) et présenté à la figure 1.10 montre que la limite de solubilité de l'hydrogène augmente légèrement avec la quantité d'oxygène dissous puis décroît au-delà de 15 at% en oxygène.

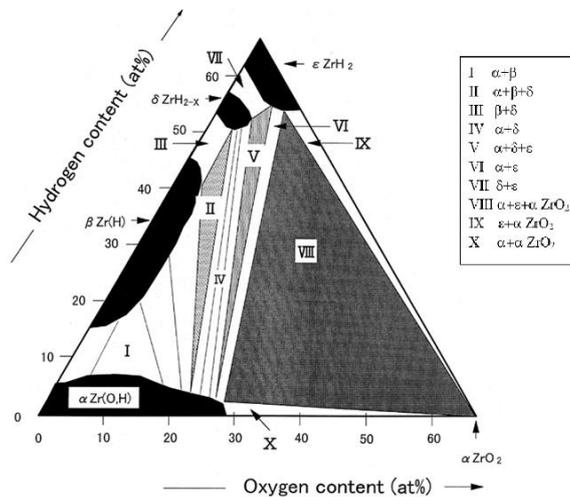


Figure 1.10 : Diagramme ternaire à 700 °C de Zr-H-O (Miyake et al., 1999).

### 2.4.2. Hydrures de zirconium

Quand la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal est atteinte, il précipite sous la forme d'hydrures. Ces hydrures ne précipitent pas dans l'oxyde (Whitwham et al., 1964) mais dans le métal et peuvent conduire à la fragilisation des gaines. En conditions de service des réacteurs, l'hydrure le plus stable est le  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$ . Macroscopiquement, les hydrures précipitent sous forme de filaments, dont la longueur peut atteindre une dizaine de microns et leur épaisseur quelques microns (figure 1.11). L'observation microscopique à fort grandissement montre que ces filaments sont constitués d'un empilement de plaquettes ellipsoïdes.

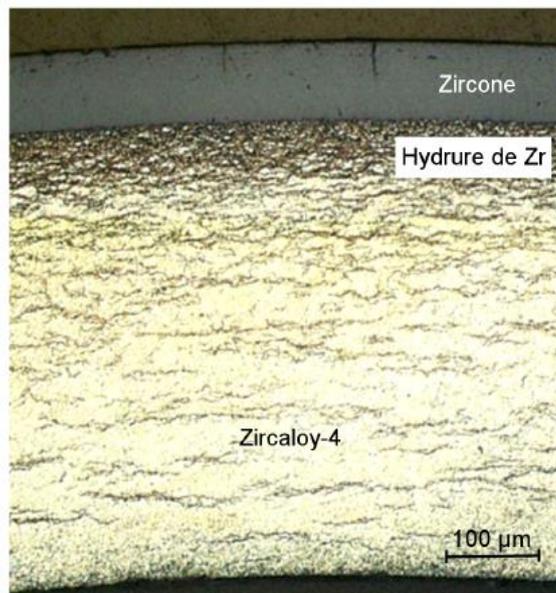


Figure 1.11 : Coupe transversale d'une gaine en Zircaloy-4 exposée 6 cycles en réacteur (Bossis et al., 2005).

## 3. L'oxydation du Zircaloy-4 vierge à haute température

Avant d'aborder ce sujet, une définition de la corrosion peut être donnée. Le terme peut faire référence soit au processus, soit au dommage en résultant : la corrosion est l'action de corroder ou le résultat de cette action. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) précise que la corrosion est une réaction interfaciale irréversible entre un matériau et son environnement qui conduit à la dégradation du matériau. Dans cette thèse les gaz utilisés sont l'oxygène, la vapeur d'eau, l'azote et la réaction d'intérêt est celle de l'oxydation du zirconium. Le terme d'oxydation sera préféré au terme de corrosion bien que ce dernier aurait tout aussi bien pu être utilisé.

Les études sur l'oxydation haute température du Zircaloy-4 vierge sont nombreuses contrairement à celles sur le Zircaloy-4 pré-oxydé. Une des questions abordées dans cette thèse étant l'influence d'une couche de pré-oxyde, une revue des principaux résultats obtenus sur l'alliage vierge est proposée dans ce paragraphe, afin de les comparer par la suite aux résultats en

présence d'une couche de pré-oxyde. Un point important à considérer lors de l'oxydation dans ce mélange de gaz (oxygène, air et/ou vapeur d'eau) est la température. En effet plusieurs comportements sont distingués vis-à-vis de l'oxydation suivant la plage de température considérée :

- Comme présenté à la figure 1.12, (Evans et al., 1972), montrent que pour des températures relativement basses (600 °C à 750 °C), la vitesse de prise de masse sous air est relativement semblable à celle observée sous oxygène ou vapeur d'eau et ne présente pas de transition cinétique ;

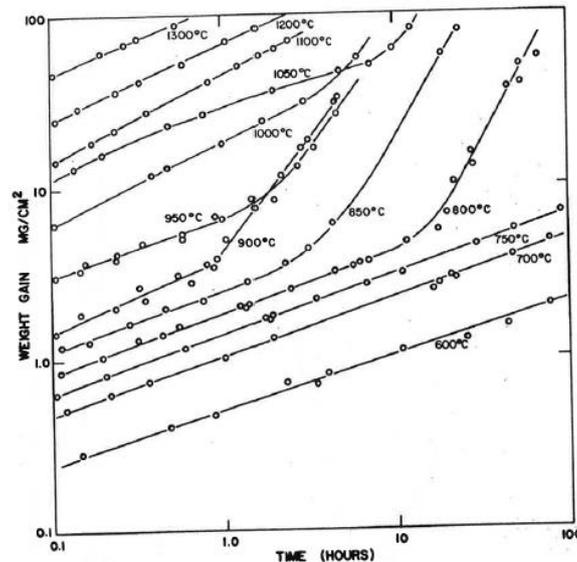


Figure 1.12 : Effet de la température lors de l'oxydation sous air du zirconium (Evans et al., 1972).

- Entre environ 800 °C et 1100°C, (Hayes et Roberson, 1949) mettent en évidence dès 1949 un effet de la présence simultanée de l'oxygène et de l'azote. Une transition cinétique plus précoce sous air que sous oxygène ainsi qu'une vitesse d'oxydation après transition cinétique plus élevées sous air que sous oxygène ou vapeur d'eau sont observées.
- Au-delà de 1100 °C environ, la transition cinétique n'est plus observée.

Les deux domaines cinétiques observés entre 800 °C et 1100 °C, sont présentés schématiquement à la figure 1.13 :

- Le domaine pré-transitoire où la vitesse de prise de masse diminue au cours du temps, en cohérence avec le modèle de diffusion de Wagner ;
- Le domaine post-transitoire où l'oxydation devient plus rapide, avec une vitesse plus ou moins constante (régime linéaire).

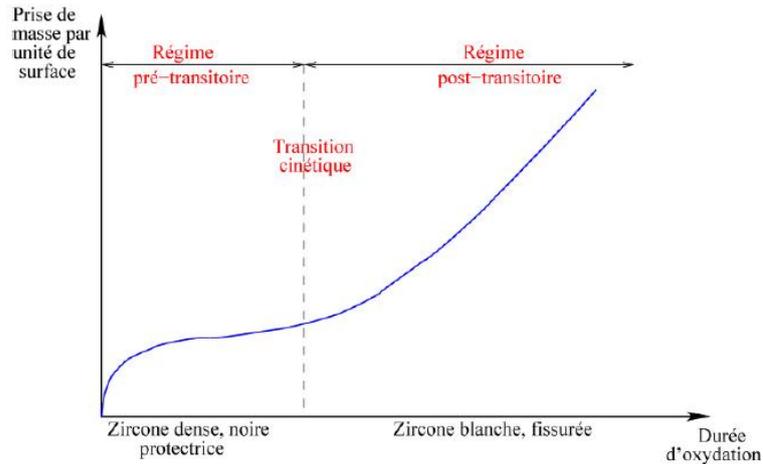


Figure 1.13 : Courbe générale d'évolution de l'épaisseur au cours du temps lors de l'oxydation des alliages de zirconium (Busser, 2009).

Expérimentalement il a été remarqué que la couche d'oxyde formée dans le domaine pré-transitoire est plutôt dense, noire et sous-stœchiométrique à ces températures, alors que la couche formée dans le domaine post-transition est poreuse, blanche et stœchiométrique comme l'a montré Debuigne dans sa thèse (Debuigne, 1966).

### 3.1. Domaine pré-transitoire

Dans le domaine pré-transitoire, les courbes de vitesse de prise de masse sous air, vapeur d'eau ou oxygène pur sont relativement similaires. Au début de l'oxydation, la vitesse de prise de masse augmente brusquement indiquant l'oxydation rapide de la surface nue de l'échantillon. Par la suite la vitesse d'oxydation diminue progressivement du fait de la formation d'une couche d'oxyde protectrice. L'oxyde formé lors du régime pré-transitoire, visible sur la figure 1.14, est une couche d'oxyde grise/noire, dense et adhérente au métal selon (Evans et al., 1972) (Duriez et al., 2008) (Idarraga, 2011) (Rosa et Smeltzer, 1980) (Cox, 1976) (Steinbrück, 2009) (Lasserre-Gagnaire, 2013). Elle correspondrait à de la zircone sous-stœchiométrique.



Figure 1.14 : Image optique du Zy-4 oxydé sous 20 %  $O_2$  – 80 %  $N_2$  à 850 °C dans le domaine pré-transitoire (Lasserre-Gagnaire, 2013).

### 3.1.1. Mécanismes proposés

La réaction est limitée par l'apport d'oxygène vers le métal. Un apport par diffusion en phase solide à travers la couche d'oxyde dense qui se forme est le mécanisme généralement proposé (Cox et Pemsler, 1968)(Debuigne, 1966). La croissance de la couche d'oxyde se fait par développement interne de la zircone, elle résulte donc de la diffusion des espèces oxydantes vers l'interface métal/oxyde via les lacunes anioniques ou les joints de grains (Denis et Garcia, 1981)(Brossmanna et al., 1999)(Mazères, 2013). A l'interface métal - oxyde, une partie de l'oxygène entre en jeu dans la réaction de formation d'un oxyde sous-stœchiométrique  $ZrO_{2-x}$ , l'autre partie se dissout dans le métal sous-jacent pour former la solution solide  $\alpha$ -Zr(O).

### 3.1.2. Modèles développés

La prise de masse d'un échantillon durant le domaine pré-transitoire est le plus souvent décrite par une loi issue de la théorie de Wagner :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = k^n \cdot t \quad 1.8$$

Avec :

- $\Delta m$  : prise de masse de l'échantillon (kg) ;
- $S$  : surface de l'échantillon ( $m^2$ ) ;
- $t$  : temps (s) ;
- $k$  : (ou  $k_p$  si loi parabolique) constante cinétique de la pré-transition dépendant de la température et du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone ( $kg^n \cdot m^{-2n} \cdot s^{-1/n}$ ) ;
- $n$  : constante sans unité se référant au type de loi utilisée (parabolique, linéaire, accélérée,...).

Cette constante  $k$  a été calculée dans de nombreuses études sous différentes atmosphères et températures, dont certaines sont répertoriées à la figure 1.15. Les valeurs sont assez cohérentes entre elles et ont conduit (Duriez et al., 2009) à considérer que les zircons denses formés sous vapeur d'eau ou air avaient les mêmes propriétés vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène.

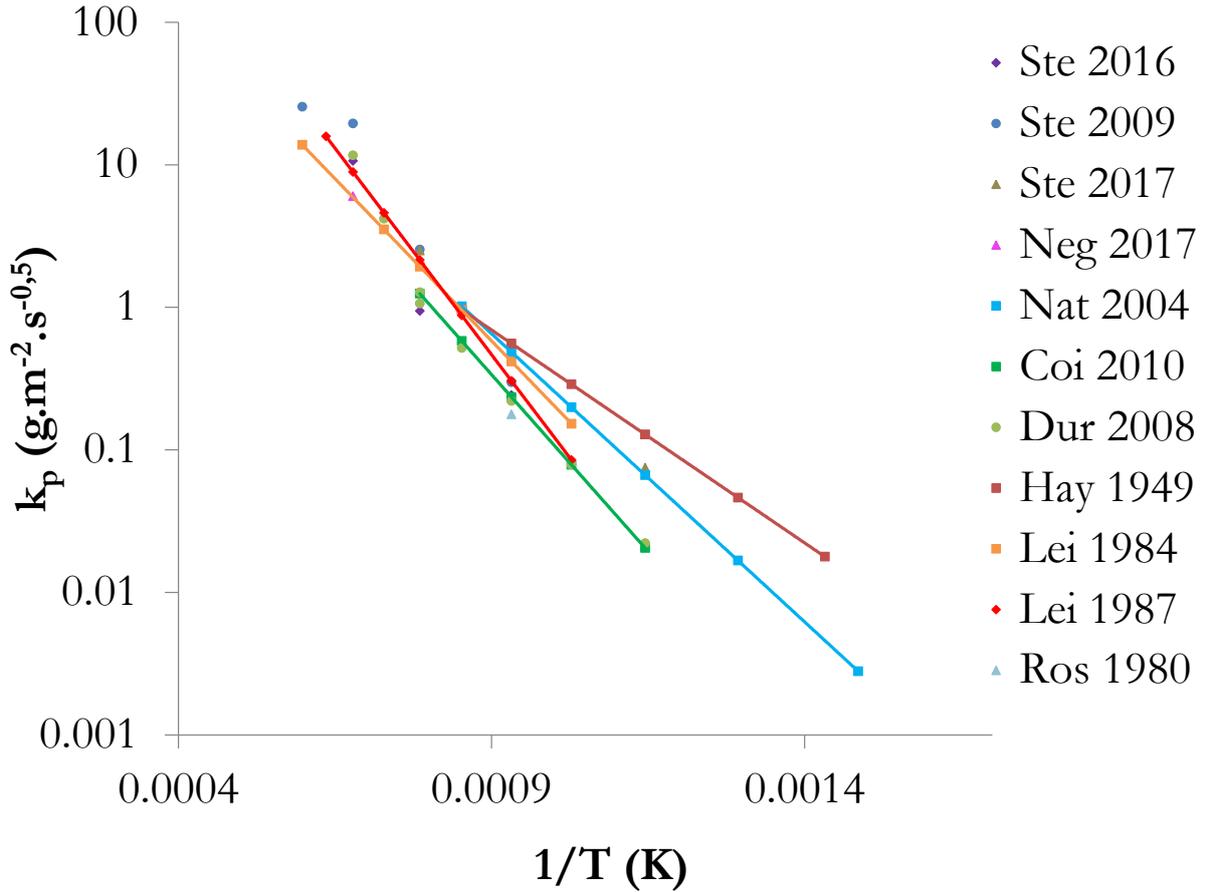


Figure 1.15: Constante parabolique en pré-transition, calculée pour l'oxydation du Zy-4 vierge et Zr pur (Hayes et Roberson, 1949) pour comparaison. Sous vapeur d'eau (Leistikow et al., 1983)(Leistikow et Schanz, 1987)(Steinbrück, 2017), sous oxygène (Steinbrück et Schaffer, 2016), sous air (Hayes et Roberson, 1949) (Natesan et Soppet, 2004) (C. Duriez et al., 2008) (Coindreau et al., 2010) (Rosa et Smeltzer, 1980) et sous air/vapeur d'eau à 50/50 (Negyesi et al., 2017) (Steinbrück, 2009) (pour toutes ses études  $n=2$ , sauf pour (Negyesi et al., 2017) où  $n \approx 2$ ).

Dans le cas d'un régime purement parabolique,  $k_p$  est lié au coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche de zircone. De plus,  $k_p$  suit une loi d'Arrhenius sous la forme :

$$k_p = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 1.9$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans la zircone.

### 3.2. Transition cinétique

La transition cinétique a lieu aux alentours du minimum de vitesse de prise de masse ou commence légèrement avant comme montré par Lasserre (Lasserre-Gagnaire, 2013), et ne se produit pas de manière simultanée sur toute la surface de l'échantillon. Elle est associée à la dégradation et à l'apparition des premières fissures au sein de la couche de zircone dense produite

dans le domaine pré-transitoire qui entraînent un accès rapide de l'oxydant au métal, augmentant ainsi la vitesse d'oxydation en post-transition.

Trois principaux mécanismes ont été proposés pour expliquer l'apparition de ces fissures :

- L'accumulation de contraintes dues à la formation de l'oxyde ( $PBR_{ZrO_2/Zr} = 1,56$ ), qui entraîne des fissures de la couche d'oxyde en strates parallèles à l'interface métal – oxyde. Ces contraintes pourraient également être relaxées par fluage du métal. L'ondulation de l'interface métal/oxyde qui se développe parallèlement à ces fissures pourrait aussi contribuer à relaxer les contraintes (Parise et al., 1998) (Bradhurst et Heuer, 1970) (Busser et al., 2009) (Idarraga, 2011) ;
- La transformation polymorphique quadratique  $\rightarrow$  monoclinique qui donne lieu à des contraintes internes car les deux phases ont des volumes molaires différents (Cox, 1976) (Cox, 2005) (Qin et al., 2007) (Petigny et al., 2000) (Yoo et al., 2001) (Barberis et al., 1997) (Godlewski et al., 2000) (Coindreau et al., 2010) (Leistikow et al., 1981). L'absence de transition cinétique constatée au-dessus de 1070 °C correspondrait à la température limite de stabilité de la phase monoclinique ;
- Sous air, l'oxydation des précipités de ZrN à l'interface métal/oxyde entraînant des contraintes dues à la formation de l'oxyde (rapport volumique molaire  $ZrO_2/ZrN = 1,47$ ) (Evans et al., 1972).

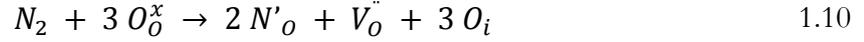
Il est important de noter qu'en présence d'azote, la durée du régime de pré-transition est diminuée, ce qui tend à prouver que l'azote joue un rôle dans l'apparition de cette transition.

Pour certains auteurs (Duriez et al., 2008) (Steinbrück, 2009), durant le domaine pré-transitoire la présence d'azote n'a pas d'influence et les courbes de vitesse obtenues dans les mêmes conditions expérimentales sous une atmosphère d'air et d'oxygène pur sont similaires. Ils n'observent d'ailleurs pas de précipités de ZrN durant cette période. Pour ces auteurs, l'apparition de fissures dans la couche d'oxyde, permet à l'air d'avoir de nouveau accès au métal et conduit à une accélération de l'oxydation due à l'augmentation de la surface oxydable par consommation de l'oxygène au sein des fissures. L'atmosphère devient très pauvre en oxygène : c'est le phénomène d'appauvrissement local en oxygène dans ces fissures qui permet, pour des températures supérieures à 800 °C, la formation de nitrure de zirconium qui servira de catalyseur par la suite.

D'autres auteurs en revanche (Evans et al., 1972) (Idarraga, 2011), postulent que ZrN est présent dès la phase pré-transitoire et permettrait une transition prématurée. En effet (Evans et al., 1972) suppose dès les années 70, qu'il y aurait une fine couche de ZrN présente à l'interface métal-oxyde dense pour des températures inférieures à 1050 °C. (Idarraga, 2011), quant à elle, a observé occasionnellement pour des températures inférieures à 1000 °C, la présence de ZrN à l'interface métal-oxyde durant le régime pré-transitoire. Elle a émis l'hypothèse que cela était dû à un appauvrissement en oxygène de la phase gazeuse en début d'oxydation due à la vitesse d'oxydation initiale élevée. De plus, par spectroscopie Raman elle a montré que la phase ZrN était détectée même en l'absence de précipités observables en microscopie optique ou électronique.

Une autre explication a été donnée pour expliquer l'effet de l'azote sur la transition cinétique. La dissolution d'azote dans l'oxyde, en substitution de l'oxygène dans le sous réseau anionique (Lee

et al., 2006) (Lerch et al, 1996) (Lerch et al., 2009) (Debuigne, 1966) (Steinbrück and Schaffer, 2016) (Rosa et Smeltzer, 1980), entraîne la formation de lacunes d'oxygène supplémentaires induisant une accélération de la diffusion.



Le gain de masse auquel a lieu la transition serait donc atteint plus rapidement grâce à cette diffusion accélérée. L'instant de cette transition est le plus souvent déterminé à partir d'un gain de masse critique qui varie avec la température (Coindreau et al., 2010) (Nemoto et al. 2017) (Duriez et al., 2008). Ce gain de masse à la transition augmente avec la température, comme le montre la figure 1.16. Un modèle pour le calculer a été proposé par (Coindreau et al., 2010).

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_{breakaway} = 3.19 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{T_b}{H_{tr}(T - T_b)}\right)^{2,27} \quad 1.11$$

Avec :

- $H_{tr}$  : l'enthalpie de transformation de la zircone tétragonale en monoclinique ;
- $T_b$  : température de transformation tétragonale en monoclinique.

Les coefficients ont pu être déterminés à partir des expériences réalisées par Duriez (Duriez et al., 2008). Coindreau et al. ont pu observer en comparant ces résultats avec ceux de (Leistikow et al., 1983) que les prises de masses au breakaway étaient sensiblement les mêmes sous air que sous vapeur d'eau. Ce modèle a été repris récemment dans les travaux de Nemoto (Nemoto et al., 2017).

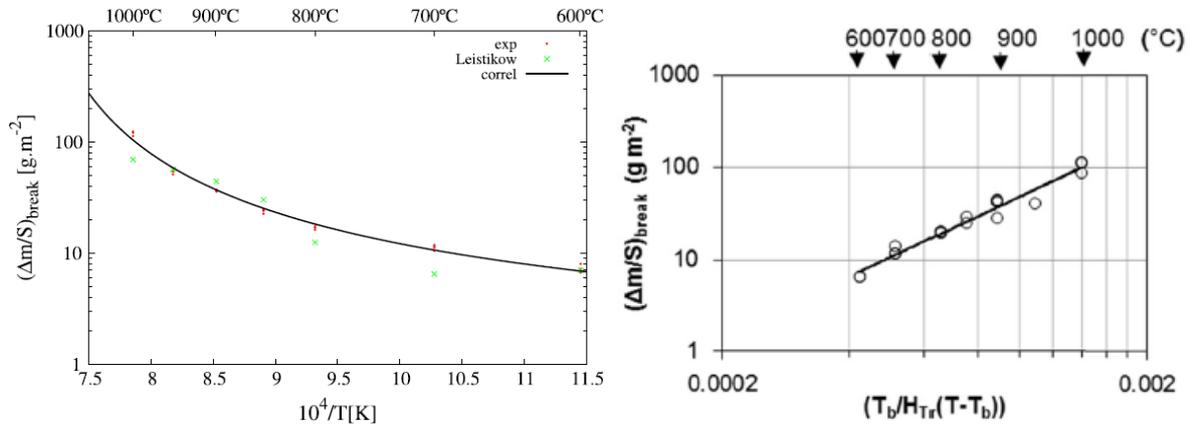


Figure 1.16 : Prise de masse lors de la transition pour (gauche) le Zy-4 (Coindreau et al., 2010) et (droite) Zy-2 (Nemoto et al., 2017).

### 3.3. Domaine post-transitoire

Le sujet principal de cette étude étant les atmosphères complexes contenant de l'azote et des gaz oxydants (oxygène et vapeur d'eau), les principaux résultats de la littérature sous ces atmosphères vont être présentés. Cependant, les publications dédiées à l'oxydation à haute température du

zirconium et de ses alliages par l'air ou dans des atmosphères contenant de l'azote sont peu nombreuses en comparaison par exemple de celles consacrées à l'oxydation sous vapeur d'eau, situation rencontrée dans les accidents de type accident de perte de réfrigérant primaire (APRP ou LOCA en anglais).

### ***3.3.1. Sous oxygène et azote***

Le premier travail recensé dans le domaine est sans doute celui de Hayes et Roberson (Hayes et Roberson, 1949) dans lequel des plaques de zirconium pur ont été oxydées sous oxygène, sous azote et sous air entre 450 et 900 °C. Ces auteurs notent que les couches d'oxyde formées sous oxygène à 800-900 °C restent noires et adhérentes, alors que celles formées sous air dans les mêmes conditions sont blanches et s'écaillent. Sous air, contrairement aux expériences sous oxygène, une déformation et une augmentation très significative de la taille des échantillons sont observées. Cet article souligne d'ores et déjà que la rapidité de la dégradation sous air est due à l'action simultanée de l'azote et de l'oxygène. Les auteurs de cet article font l'hypothèse que la formation de nitrure de zirconium et son oxydation sont à l'origine de la mauvaise qualité de l'oxyde qui se forme sous air.

Debuigne (Debuigne, 1966), est l'un des premiers à faire part de l'hétérogénéité des échantillons après la transition cinétique à 850 °C. Au moment de la transition, des zones blanches apparaissent aux endroits où la couche noire formée en pré-transition est fissurée. Ces nodules soulèvent cette couche initiale et l'oxyde blanc se propage progressivement à toute la surface de l'échantillon. Les analyses par diffraction des rayons X révèlent qu'il s'agit de zircone monoclinique qui est noire lorsqu'elle est sous-stœchiométrique et blanche lorsqu'elle est stœchiométrique.

Au-delà de 1050 °C, (Evans et al., 1972) mettent en évidence l'absence de transition cinétique. Ils montrent aussi que l'instant auquel a lieu la transition diminue avec la température. Ils retrouvent l'hétérogénéité de la transition à la surface de l'échantillon. Au moment de la transition, ils observent sur du Zr pur ce changement de couleur entre le régime pré-transitoire noir et le régime post-transitoire blanc. Ils notent, tout comme Hayes, une fois que la transition est passée, que les échantillons commencent à se déformer et que leurs dimensions latérales augmentent très significativement (jusqu'à 100 % d'augmentation mesurée pour des échantillons fortement oxydés à 900 °C) comme le montre la figure 1.17 (A gauche). Ils en concluent que la transition cinétique, la formation de l'oxyde blanc et la croissance des échantillons sont corrélées et résument ces différents instants en fonction de la température dans le diagramme de la figure 1.17 (à droite).

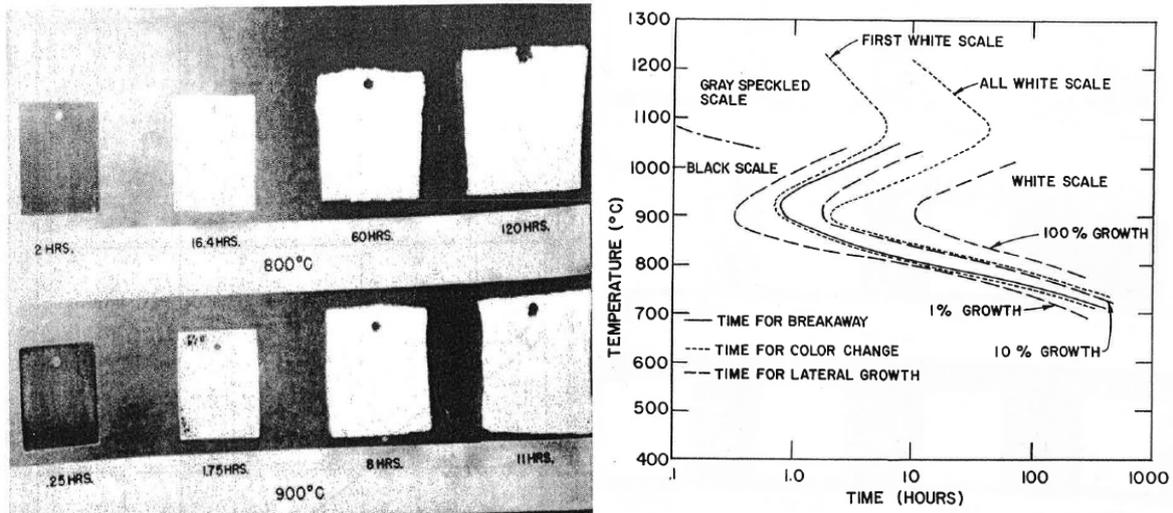


Figure 1.17 : (A gauche) Evolution de la couleur et de la dimension des échantillons lors de l'oxydation sous air de Zr en fonction du temps et de la température ; (à droite) temps à la transition, couleur et augmentation de surface en fonction du temps et de la température (Evans et al., 1972).

Steinbrück a également beaucoup travaillé sur ce sujet. Il retrouve des effets similaires aux auteurs cités précédemment (Steinbrück, 2009) (Steinbrück et Böttcher, 2011). Des essais complémentaires faisant varier les proportions  $O_2/N_2$  ont été réalisés dans (Steinbrück et Schaffer, 2016), la synthèse de ces résultats est présentée à la figure 1.18.

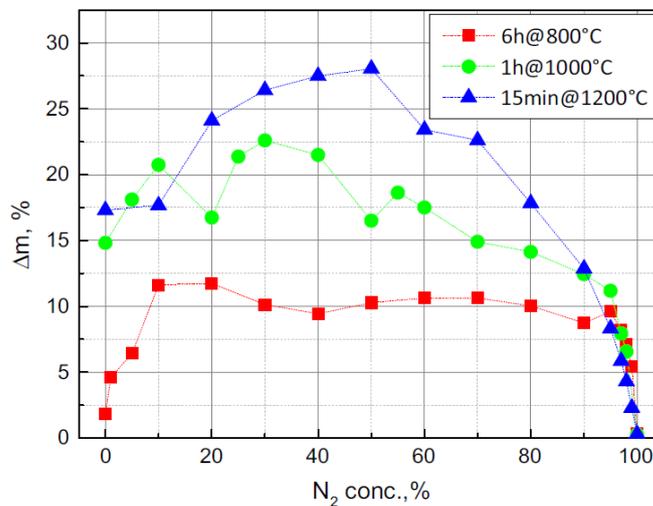


Figure 1.18 : Prise de masse du Zy-4 à 800 °C, 1000 °C et 1200 °C sous différentes proportions d' $O_2/N_2$  (Steinbrück et Schaffer, 2016).

Des variations de prise de masse sont à noter suivant le rapport  $P(N_2)/P(O_2)$  et selon la température. Les essais contenant uniquement de l'azote sont également ceux pour lesquels la prise de masse est la plus faible. Les prises de masse les plus importantes sont obtenues dans des mélanges azote-oxygène allant de 20 % à 50 % pour 1200 °C et 10 % à 60 % pour 1000 °C et 10 % à 98 % pour 800 °C. Cela met une fois encore en évidence la nécessité de l'action conjointe de l'azote et de l'oxygène pour obtenir des prises de masse importantes. Des effets comparables de la composition azote/oxygène ont également été observés précédemment dans une étude de Rosa et Smeltzer (Rosa et Smeltzer, 1980). Associé à ces observations sur les prises de masse,

Steinbrück et al. mettent en évidence que la taille et la densité des précipités de ZrN, ainsi que la dimension et l'épaisseur de la zone qui en contient augmentent avec la température. La figure 1.19 permet de constater ces différences, la zone qui présente du ZrN est d'environ 1  $\mu\text{m}$  à 800  $^{\circ}\text{C}$ , 50  $\mu\text{m}$  à 1000  $^{\circ}\text{C}$  et 200  $\mu\text{m}$  à 1200  $^{\circ}\text{C}$ .

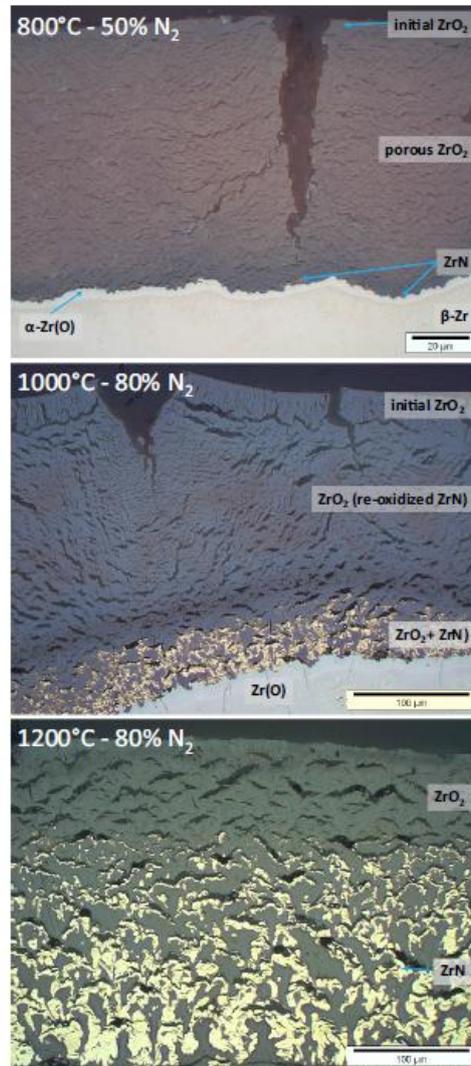


Figure 1.19 : Micrographie de Zy-4 après oxydation sous oxygène et azote à 800, 1000 et 1200  $^{\circ}\text{C}$  (Steinbrück et Schaffer, 2016).

Duriez et al. (Duriez et al., 2008) (Duriez et al., 2013) observent également lors de l'oxydation sous air de Zy-4 et de M5 à des températures comprises entre 800  $^{\circ}\text{C}$  à 1000  $^{\circ}\text{C}$  deux domaines distincts. Une déformation importante des échantillons est observée là où la transition s'est produite, ce qui traduit un fluage du métal et entraîne une augmentation de la surface exposée.

Concernant l'aspect plus général des échantillons dans le domaine post-transitoire, les couleurs varient selon la nature du métal étudié (zirconium ou Zircaloy-4), la température de corrosion ainsi que le passage de la transition. La singularité (couleur marron-rose) dans le cas du Zircaloy-4 à 800  $^{\circ}\text{C}$  pourrait être due à l'oxydation à la surface de la couche d'oxyde de précipités intermétalliques contenant du fer. Au-delà du point de transformation de phase  $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr}$  (863  $^{\circ}\text{C}$ ), le fer et le chrome se trouvent en solution dans le métal  $\beta$ . Au fur et à mesure que la

couche d'oxyde se forme, ils seraient repoussés dans la phase métallique  $\beta$  et ne seraient donc plus présents dans la couche d'oxyde, ce qui expliquerait la couleur blanche de la couche d'oxyde observée à la figure 1.20.



Figure 1.20 : Images macroscopiques des échantillons de gaine après oxydation sous air (Idarraga, 2011).

De plus, en examinant la morphologie de tubes de Zy-4 oxydés sous air, l'hétérogénéité de la surface des échantillons est flagrante.

### 3.3.1.1. Mécanismes réactionnels proposés

A partir de leurs observations lors d'oxydations sous air à des températures inférieures à 1050 °C, (Evans et al., 1972) proposent le mécanisme suivant :

- L'oxyde qui se forme au départ comporte de l'azote en solution ;
- L'oxygène qui diffuse à travers est consommé par croissance de l'oxyde ;
- L'azote diffuse également vers le métal mais n'y est pas consommé, par conséquent sa concentration dans l'oxyde augmente ;
- Lorsque l'activité de l'azote dans l'oxyde devient suffisante, du nitrure de zirconium se forme. Il s'en forme davantage près de l'interface métal/oxyde, là où l'activité de l'oxygène est la plus faible ;
- L'oxygène continuant de diffuser plus vite que l'azote vers le front de réaction, son activité devient à un moment suffisante pour oxyder du ZrN ;
- L'azote libéré par la conversion peut soit se dissoudre dans l'oxyde, soit former du ZrN à partir du métal s'il y en a à proximité, soit éventuellement former de l'azote gazeux.

La conversion de ZrN en ZrO<sub>2</sub> entraîne une importante augmentation de volume (rapport volumique ZrO<sub>2</sub>/ZrN = 1,47). Pour les précipités de ZrN situés à l'interface métal/oxyde, l'effet est une mise en compression de l'oxyde, avec une répartition homogène des contraintes dans le plan de l'interface. C'est le même que celui de l'oxydation du métal, qui a lieu aussi à l'interface métal/oxyde (le rapport de Pilling-Bedworth ZrO<sub>2</sub>/Zr = 1,56). En revanche, les particules de ZrN dispersées dans l'oxyde entraînent la fissuration de l'oxyde compact, la distribution des

contraintes étant cette fois inhomogène. La cinétique de dégradation augmente alors du fait de l'accès direct de l'atmosphère oxydante au métal, ce qui entraîne la transition cinétique.

Un autre mécanisme d'oxydation a été proposé, voir figure 1.21, par (Duriez et al., 2008) :

- Un oxyde dense est formé pendant le domaine pré-transitoire, zone 1, celui-ci va se fissurer lors de la transition sous l'effet des contraintes engendrées lors du passage de la zircone tétragonale à la monoclinique ;
- Dans la zone 4, de l'azote est dissous dans le sous réseau anionique de la zircone et stabilise la phase tétragonale de cette dernière ;
- Les précipités de ZrN sont convertis en oxyde dans la zone 3. Cela conduit à une structure poreuse due à l'augmentation de volume (rapport volumique  $ZrO_2/ZrN=1,47$ ) ;
- Enfin dans la zone 2, l'azote dissous dans la zircone est progressivement remplacé par de l'oxygène ce qui conduit à la transformation de la zircone tétragonale à monoclinique et à une augmentation de porosité.

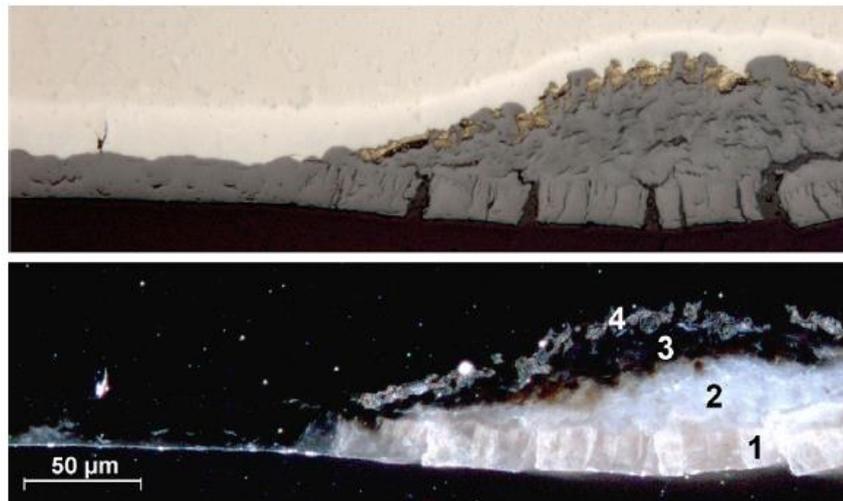


Figure 1.21 : Métallographie d'une couche d'oxyde formée sous air à 850 °C pour un tronçon de gaine de Zy-4 en microscopie optique et en lumière polarisée en bas (Duriez et al., 2008).

Pour Steinbrück et al., (Steinbrück, 2009) (Steinbrück et al., 2006) l'attaque par les nitrures commence à partir de défauts dans la couche d'oxyde formée lors de la pré-transition. A ces endroits, l'air arrive au métal, l'oxygène est consommé en premier ce qui entraîne un phénomène de déficit d'approvisionnement en oxygène et permet la formation de ZrN. Ces particules de ZrN ne peuvent pas se former à partir de la zircone stœchiométrique qui est stable thermodynamiquement. Ils se forment donc à partir de zircone sous stœchiométrique ou à partir de la phase métallique enrichie en oxygène, comme l'ont prouvé les expériences présentées figure 1.22. Ces particules ZrN sont ensuite ré-oxydées par une nouvelle arrivée d'air. L'accroissement volumique qui s'en suit donne lieu à la formation d'oxyde poreux ce qui va permettre d'entretenir cette réaction par l'arrivée d'air à l'interface métal/oxyde.

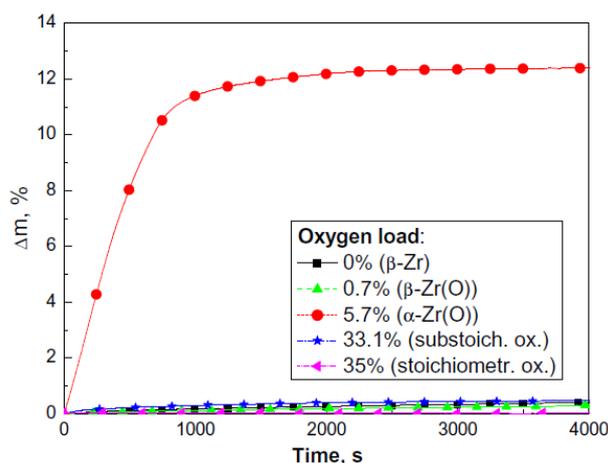
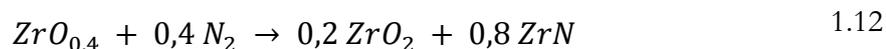


Figure 1.22 : Prise de masse lors de la réaction de l'azote avec différentes phases de Zr(O) à 1200 °C (Steinbrück, 2009).

Ces mêmes auteurs proposent dans un article plus récent (Steinbrück et Schaffer, 2016), que l'azote et l'oxygène diffusent préférentiellement par voie gazeuse dans les imperfections (comme les fissures) de l'oxyde et dans une moindre mesure en volume jusqu'à l'interface métal/oxyde. A ce moment-là, l'oxygène diffuse dans le métal pour former la phase  $\alpha$ -Zr(O) ce qui conduit à abaisser fortement son potentiel chimique à cette interface et permet la formation de ZrN, selon la réaction :



Le reste du mécanisme est similaire à celui proposé dans l'article de 2009. Ils ont par ailleurs noté une légère évolution de la morphologie de l'oxyde et des nitrures lors des changements de ratio oxygène/azote à 800 °C.

Un autre chemin réactionnel a été proposé par Lasserre (Lasserre-Gagnaire, 2013). Lors de l'oxydation sous air à des températures entre 800 °C et 1000 °C, il a été observé par spectroscopie Raman dans (Idarraga et al., 2012) la formation de précipités de ZrN à l'interface métal-oxyde avant la détection de ces précipités par microscopie. Une explication de la formation de ces précipités est proposée :

- Lors de la formation de l'oxyde, l'azote et l'oxygène diffusent tous deux à l'intérieur de celui-ci. Le coefficient de diffusion de l'azote dans le métal étant très faible par rapport à celui de l'oxygène, l'azote s'accumule à l'interface métal-oxyde. Quand son activité est suffisamment importante, il va ensuite réagir avec  $\alpha$ -Zr(O) pour former ZrN et ainsi diminuer son activité ;
- Du fait que ZrO<sub>2</sub> est plus stable que ZrN, l'oxygène va réagir selon :  $\text{ZrN} + \text{O}_2 = \text{N}^* + \text{ZrO}_2$  et former de l'oxyde poreux. La forme chimique sous laquelle l'azote est produit n'est pas réellement connue, il est supposé qu'il s'agit d'une espèce très réactive, du même type qu'un intermédiaire réactionnel donc peu stable ;

- $N^*$  diffuse rapidement dans  $ZrN$  pour réagir avec la solution solide  $\alpha-Zr(O)$  notée  $ZrO_x$  ici :  $N^* + ZrO_x = ZrN + xO^*$  ;
- Enfin  $xO^*$  réagit avec  $\alpha-Zr(O)$  pour donner de la zirconite dense :  $(2 - x)O^* + ZrO_x = ZrO_2$  autour des précipités de  $ZrN$ .

Un schéma de la morphologie de la zone réactionnelle est donné à la figure 1.23.

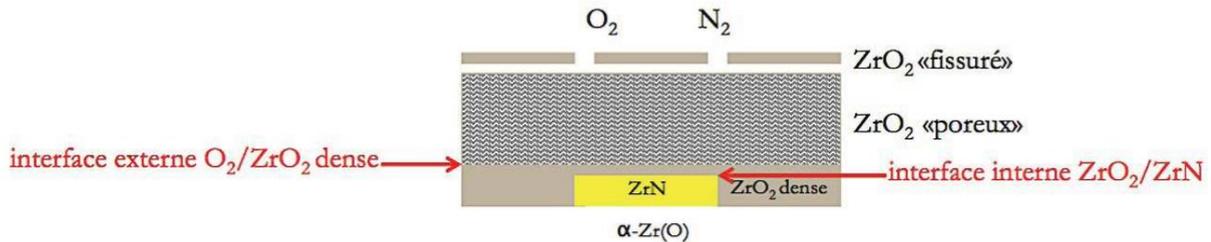


Figure 1.23 : Structure des couches en post-transition à 850 °C de Zr-4 sous air (Lasserre-Gagnaire, 2013).

Cette réaction totale :  $ZrN + O_2 \text{ dissous} = N_{\text{dissous}} + ZrO_2$  pourrait également expliquer une transition prématurée comme postulée par (Evans et al., 1972), en comparaison avec les échantillons oxydés sous oxygène. Cette réaction très rapide est associée à une augmentation de volume importante (rapport volumique  $ZrO_2 / ZrN$  égale à 1,47), qui génère d'importantes contraintes locales de traction qui conduisent à la fissuration de la couche d'oxyde, permettant un accès direct de l'air à l'interface métal - oxyde.

### 3.3.1.2. Modèles développés

Différentes corrélations ont été proposées dans la littérature pour simuler les résultats cinétiques expérimentaux. Parmi eux, sur le Zircaloy-4 (Natesan et Soppet, 2004) qui proposent pour le régime pré-transitoire mais aussi pour le régime post-transitoire d'exprimer la vitesse sous la forme :

$$\frac{d\Delta m^2}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = k_p \quad 1.13$$

(Rosa et Smeltzer, 1980) (Steinbrück et Schaffer, 2016) proposent une loi différente entre le régime pré-transitoire et le régime post transitoire pour lequel la loi de vitesse sera sous la forme :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = k_l \quad 1.14$$

Où  $E$  est une énergie d'activation apparente,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $A$  un facteur pré-exponentiel. Ce qui ne donne plus lieu à une loi type parabolique mais à une loi type linéaire.

(Rosa et Smeltzer, 1980) ont calculé des constantes  $k_p$  (pré-transition) et  $k_l$  (post-transition) suivant la proportion d'azote dans l'atmosphère, qui sont données dans le tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Constante parabolique ( $g^2.cm^4.b^{-1}$ ) en pré-transition ( $k_p$ ) et linéaire ( $g.cm^2.b^{-1}$ ) en post-transition ( $k_l$ ) en fonction de la composition de l'atmosphère oxygène/azote à 800 °C sur le zirconium (Rosa et Smeltzer, 1980).

Atmosphère in vol. % nitrogen	$k_p \times 10^6$	$k_l \times 10^3$
100	0.0025	—
90	9.61	1.0
80	14.70	2.7
70	16.81	5.0
60	9.30	6.4
50	7.29	6.2
40	6.00	4.5
30	5.62	6.2
20	5.02	3.7
10	1.38	2.5
0	1.38	—
Air	8.76	1.6

(Steinbrück et Schaffer, 2016) admettent que les résultats ne sont pas exactement de la forme parabolique ( $n=2$ ), puis linéaire ( $n=1$ ) en post-transition mais calculent néanmoins des  $k_l$  en faisant ces hypothèses afin de pouvoir comparer plus facilement ses résultats à ceux de la littérature. Les  $k_l$  calculés pour ces différentes études sont données sur la figure 1.24 ;  $k_l$  s'exprime dans ce cas en  $g.m^{-2}.s$ , contrairement au  $k_p$  qui s'exprime en  $g.m^{-2}.s^{-0.5}$ .

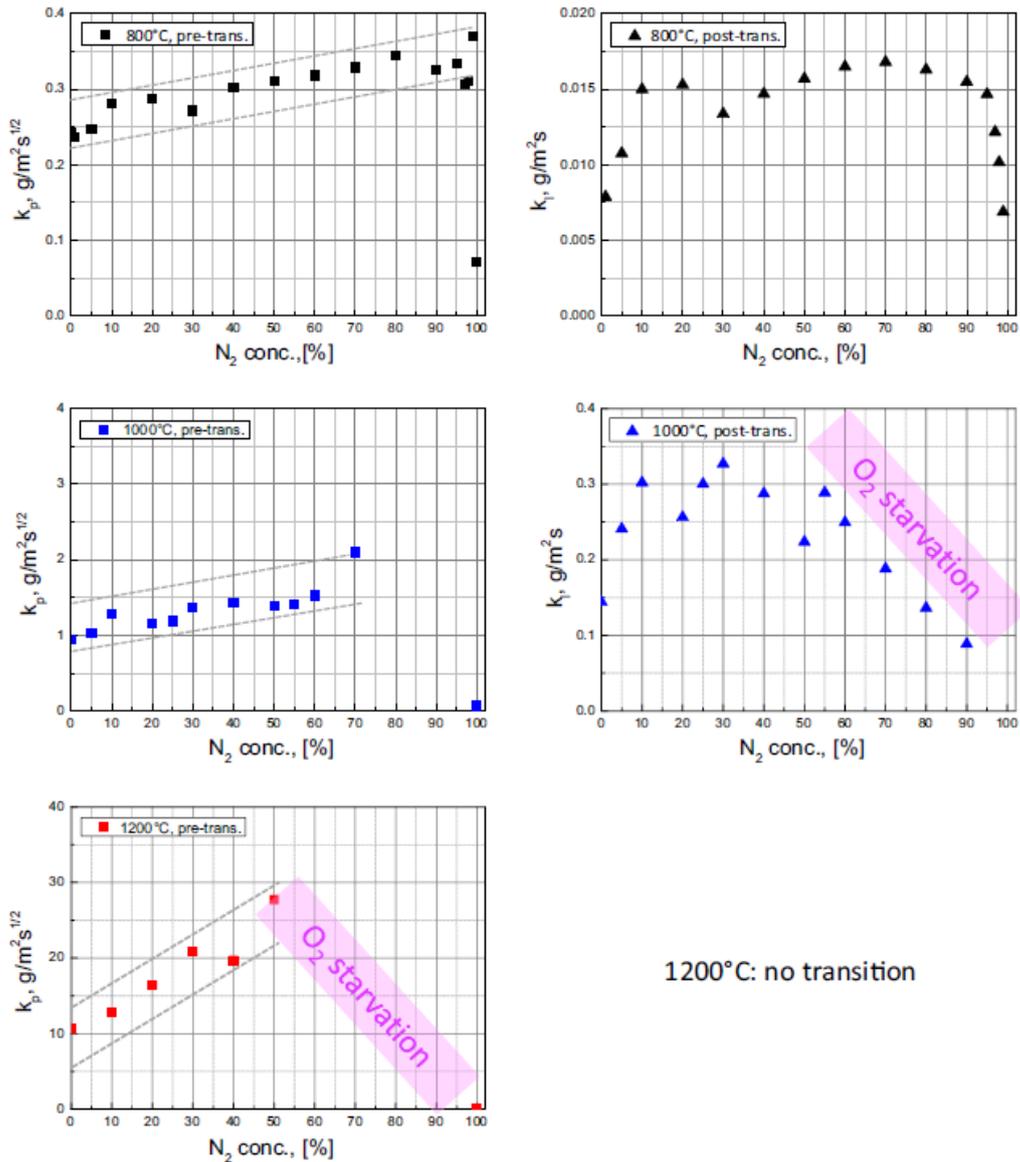


Figure 1.24 : Constante parabolique ( $k_p$ ) ( $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{0.5}$ ) en pré-transition et post-transition ( $k_1$ ) ( $\text{g.m}^{-2}.\text{s}$ ) en fonction de la composition de l'atmosphère en oxygène/azote et de la température sur le Zy-4 (Steinbrück et Schaffer, 2016).

Ces  $k_1$  évoluent en fonction de la température pour (Steinbrück et Schaffer, 2016), mais également en fonction de la pression d'azote. Ils concluent que pour 1000 et 1200 °C ces derniers augmentent avec la pression d'azote puis diminuent dus à un phénomène de déficit en oxygène du fait d'un approvisionnement insuffisant en oxygène.

A 800 °C, les deux auteurs trouvent une diminution du  $k_1$  à partir de 80% d'azote, sans donner d'explication.

(Coindreau et al., 2010), proposent pour le régime post-transitoire une loi de vitesse :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^{0,5}}{dt} = k_a \quad 1.15$$

Cette forme de loi de vitesse permet de rendre compte de l'augmentation de vitesse tout au long de l'expérience. Cette loi admet aussi que l'état stationnaire n'est jamais atteint.

(Lasserre et al., 2015), ont opté pour une autre approche pour modéliser le phénomène d'oxydation assisté par l'azote. Ils se basent sur la théorie de la cinétique hétérogène et supposent qu'il existe une étape limitant le processus d'oxydation. Cela permet une écriture de la vitesse de prise de masse séparant la fonction  $\Phi$  (la réactivité surfacique de croissance qui ne dépend que des paramètres thermodynamiques, température et pressions partielles) et la fonction d'espace  $S_m$  qui dépend du temps de la germination de la nouvelle phase, et qui décrit la variation des dimensions de la zone réactionnelle où se produit la réaction d'oxydation accélérée par l'azote.

$$\frac{d\Delta m}{dt} = B_0 \cdot \Phi(P(O_2)) \cdot S_m(t) \quad 1.16$$

L'ajustement de ce modèle sur les données expérimentales obtenues en thermogravimétrie a permis d'obtenir une expression de réactivité pour le domaine post-transitoire qui prend en compte la pression d'oxygène :

$$\Phi = \frac{a\sqrt{P(O_2)}}{1 + b\sqrt{P(O_2)}} \quad 1.17$$

Avec a et b qui dépendent des constantes d'équilibres des réactions mises en jeu et de la constante cinétique de l'étape limitante du processus.

Le modèle géométrique  $S_m$  s'appuie sur le modèle de Mampel, (Mampel, 1940) qui permet de décrire un processus de germination de la nouvelle phase oxyde par une approche statistique. La germination de cette nouvelle phase se fait sous forme de nodules répartis aléatoirement à la surface de l'échantillon. Une comparaison modèle/expérience est proposée à la figure 1.25.

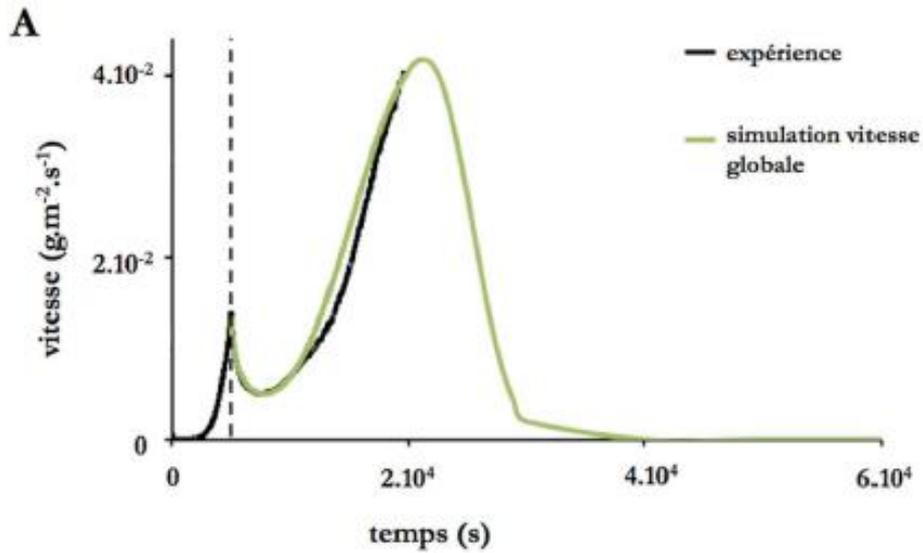


Figure 1.25 : Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle sous air à 850 °C et d'un modèle géométrique type germination de Mampel (Lasserre-Gagnaire, 2013).

### 3.3.2. Sous vapeur d'eau et azote

A priori, les seuls articles de la littérature ouverte traitant de ce sujet sont ceux de Steinbrück et al. (Steinbrück, 2009) (Steinbrück et al., 2017). De la même manière qu'ils l'ont étudié dans le mélange oxygène/azote, l'effet de la température et de la proportion vapeur d'eau/azote a été étudié dans (Steinbrück et al., 2017). Les résultats obtenus sont donnés à la figure 1.26.

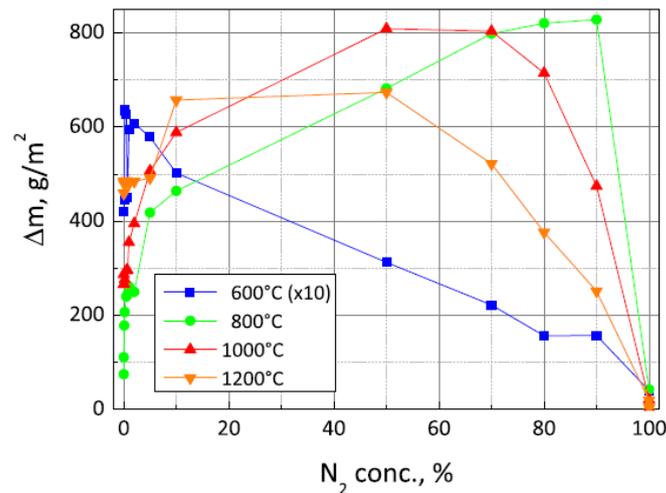


Figure 1.26 : Prise de masse sous différentes proportions vapeur d'eau / azote après 20h à 600°C, 6h à 800°C, 1h à 1000 °C et 15min à 1200 °C (Steinbrück et al., 2017).

La prise de masse est plus élevée dans les atmosphères contenant à la fois de la vapeur d'eau et de l'azote. D'après les auteurs, la diminution observée à partir de 70 % et de 50 %, à 1000 et 1200 °C

respectivement est due à un phénomène de déficit d’approvisionnement en vapeur d’eau. En revanche, le phénomène de diminution de vitesse à 600 °C avec l’augmentation de la proportion d’azote n’est pas expliqué.

Dans cet article, une comparaison est faite entre l’oxydation sous vapeur d’eau/azote et oxygène/azote tiré de (Steinbrück, 2009). L’oxydation est plus avancée sous le mélange vapeur d’eau /azote, (voir figure 1.27) pour une proportion gaz oxydant-azote, un temps et une température identiques. D’après les auteurs, ceci indique que l’hydrogène a un effet et augmente la vitesse d’oxydation. Une zone plus importante contenant des ZrN est aussi observée. Cela est à rapprocher des diagrammes de stabilité thermodynamique qui montrent que ZrN se formera plus facilement dans une atmosphère H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> (figure 1.7) que dans une atmosphère O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (figure 1.6).

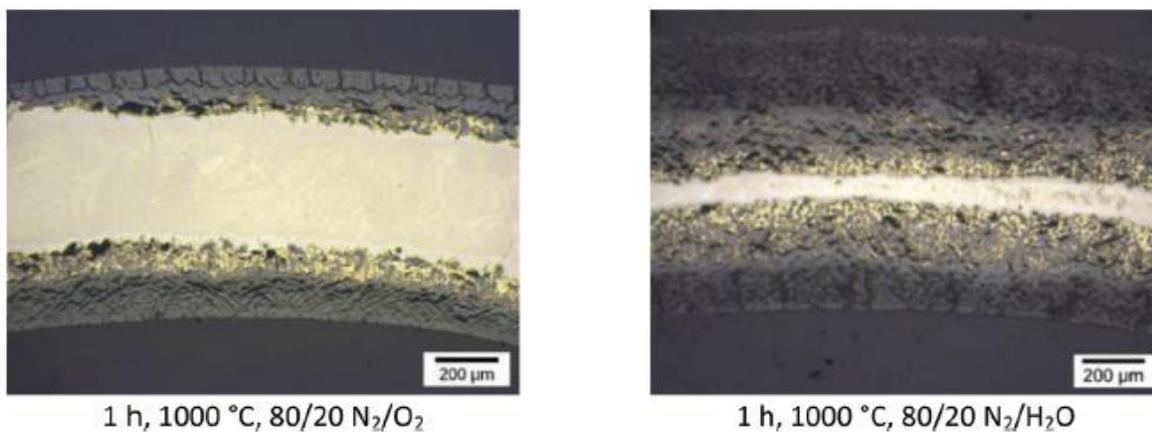


Figure 1.27 : Comparaison oxyde haute température sous oxygène/azote et vapeur d’eau/azote à 1000 °C (Steinbrück et al., 2017).

Un autre élément intéressant à signaler dans ces articles, est l’effet de la proportion d’azote/vapeur d’eau sur l’hydrogène incorporé et relâché, qui peut être observé à la figure 1.28.

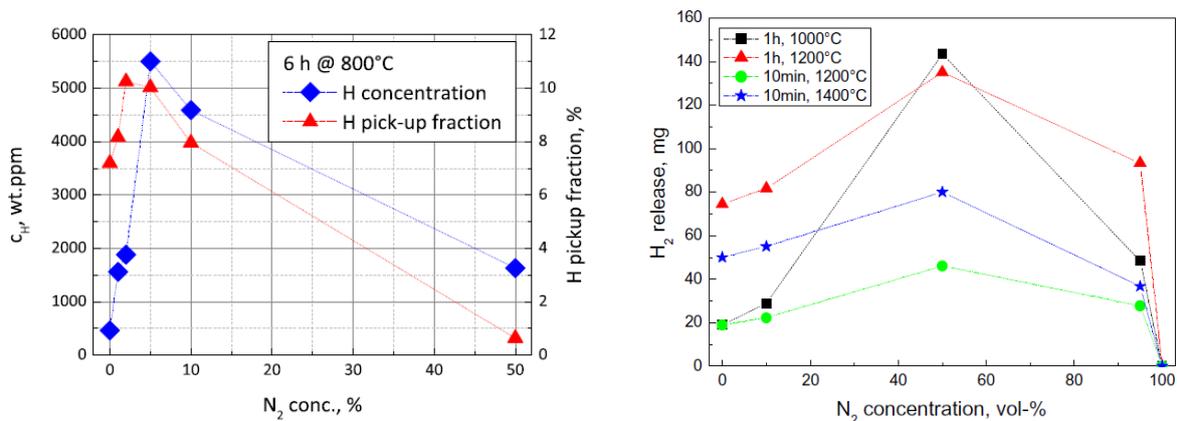
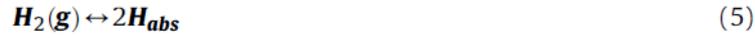
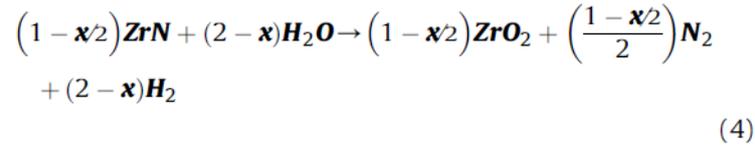
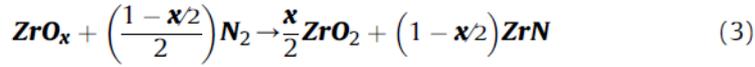
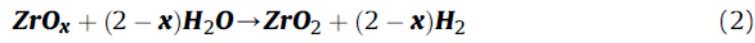


Figure 1.28 : A gauche, concentration en hydrogène dans le métal à 800 °C, en fonction de la concentration en azote (Steinbrück et al., 2017) ; à droite hydrogène total relâché sur l’ensemble de l’essai en atmosphère azote-vapeur d’eau (Steinbrück, 2009).

La présence même faible d'azote dans l'atmosphère augmente la prise d'hydrogène dans le métal. Cela est expliqué dans cet article par le plus fort degré d'oxydation sous azote et vapeur d'eau que sous vapeur d'eau seule, qui conduit à concentrer l'hydrogène dans la partie métal et un pick-up (proportion d'hydrogène incorporée) plus important.

### 3.3.2.1. Mécanisme réactionnel proposé

Le mécanisme proposé dans (Steinbrück et al., 2017) est assez similaire à celui sous azote/oxygène.



La réaction (1) consiste en la dissolution d'une partie de l'oxygène dans le métal ( $\text{ZrO}_x^{\text{diss}}$  étant la phase  $\alpha\text{-Zr(O)}$ ), la réaction (2) correspond à la formation d'oxyde par la réaction avec la vapeur d'eau à partir de l'oxygène dissous. Le  $\text{ZrN}$  est lui aussi formé à partir de la phase métallique enrichie en oxygène (3). Ce  $\text{ZrN}$  est ré-oxydé par la vapeur d'eau (4) et de l'hydrogène est absorbé (5) dans le métal. Le  $\text{ZrN}$  est considéré comme un intermédiaire qui influe de manière importante sur le mécanisme et la cinétique d'oxydation mais ne constitue pas un produit final de réaction. Il n'intervient pas dans l'équation bilan de la réaction d'oxydation (6).

L'auteur s'est aussi intéressé à l'effet de l'hydrogène. Selon lui, l'hydrogène produit lors de l'oxydation par l'eau peut être relâché ou être absorbé par le métal (pour la réaction  $\text{Zr} + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2 \text{H}_2 (\text{g})$ ,  $\Delta_r G^\circ = 516 \text{ kJ/mol}$  à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Dans les deux cas, cela a une influence sur l'oxydation. La loi de Sievert donne la proportion d'hydrogène qui va pouvoir s'incorporer dans le métal, en équilibre avec le gaz, sous la forme :

$$a = K \cdot \sqrt{P(\text{H}_2)} \quad 1.18$$

Avec  $K$  la constante d'équilibre entre l'hydrogène gazeux et l'hydrogène incorporé pour laquelle ils donnent d'avantage d'information dans (Steinbrück, 2004). Cependant, du fait de la haute porosité de l'oxyde, de l'hydrogène peut rester contenu dans les pores proches de l'interface métal/oxyde et contribuer à augmenter la quantité d'hydrogène incorporée. Les teneurs en

hydrogène mesurées dans cette étude ne tiennent pas compte de la consommation du métal. Aussi les auteurs observent une diminution de la quantité d'hydrogène absorbé lorsque la teneur en azote augmente (et par conséquent augmente le degré d'avancement). Cela peut s'expliquer : une partie du métal contenant de l'hydrogène est rapidement consommé et l'hydrogène qu'il contient est alors relâché.

### 3.3.2.2. Modèles développés

De la même manière qu'ils l'avaient fait pour le mélange oxygène/azote, (Steinbrück et al., 2017), proposent une loi différente entre le régime pré-transitoire, décrit par une loi parabolique :

$$\frac{d\Delta m^2}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = k_p \quad 1.19$$

et le régime post-transitoire pour lequel la loi de vitesse sera sous la forme d'une loi de vitesse linéaire :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = k_l \quad 1.20$$

Les résultats sont donnés à la figure 1.29.

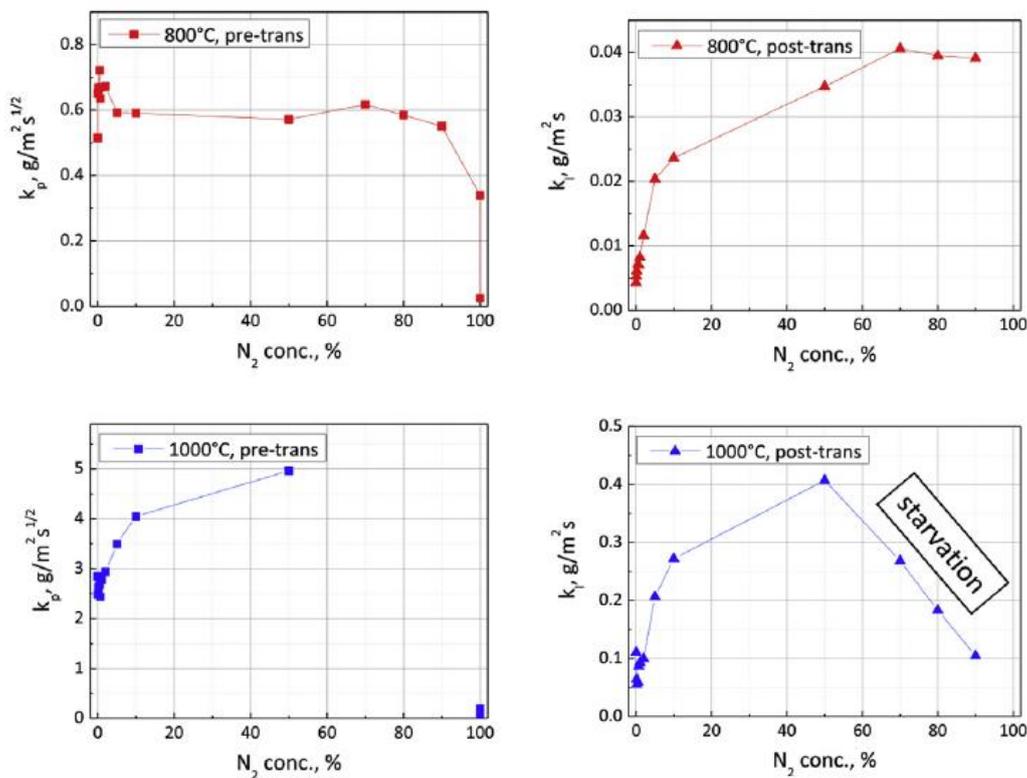


Figure 1.29 : Constante parabolique ( $k_p$ ) ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-0.5}$ ) en régime pré-transition et linéaire ( $k_l$ ) ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$ ) en régime post-transition en fonction de la composition de l'atmosphère vapeur d'eau/azote et de la température sur le Zy-4 (Steinbrück et al., 2017).

Comme dans le cas de l'atmosphère azote/oxygène en post-transition, les auteurs observent une diminution du  $k_p$  qu'ils attribuent à un phénomène d'appauvrissement de l'atmosphère en oxygène à 1000 °C au-delà de 50% d'azote dans l'atmosphère.

### 3.3.3. Sous air et vapeur d'eau

Quelques études ont été menées en atmosphère mixte air/vapeur d'eau pour des températures allant de 800 °C à 1500 °C sur du Zy-4. Ces conditions se rapprochent de celles étudiées dans cette thèse.

Cette atmosphère a aussi été étudiée par Steinbrück et al. (Steinbrück, 2009) (Steinbrück et al., 2006) qui ont réalisé une étude en faisant varier les pourcentages de ces deux gaz. Les résultats pour des températures comprises entre 800 °C et 1200 °C après 1 h d'oxydation, et entre 1200 °C et 1500 °C après 10 min d'oxydation sont donnés à la figure 1.30.

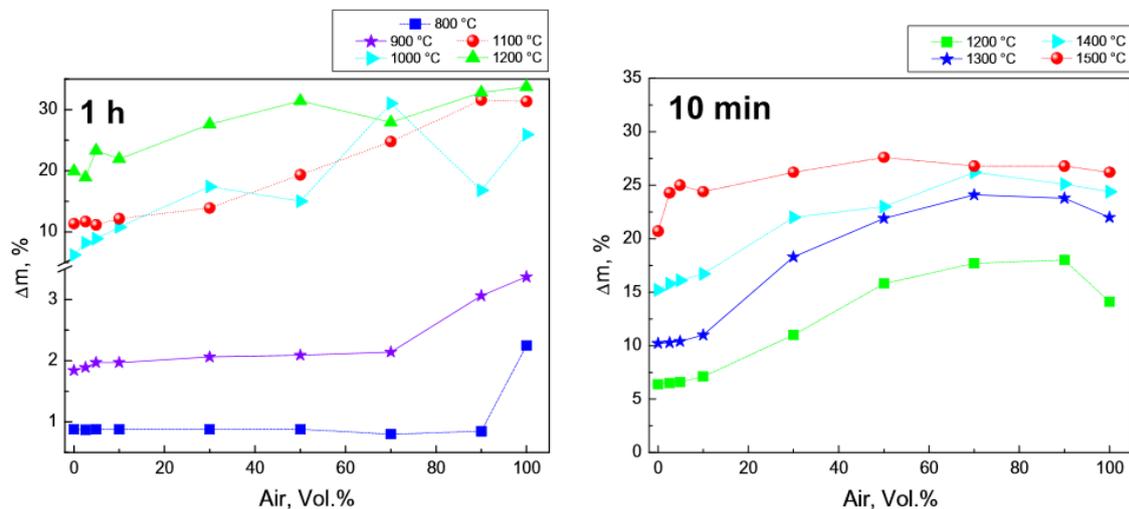


Figure 1.30 : Gain de masse après essais isothermes de 1 h à 800 – 1200 °C et 10 min à 1200–1500 °C en fonction de la composition en air/vapeur d'eau (Steinbrück et al., 2006) (Steinbrück, 2009).

Ces résultats montrent une influence de la quantité d'air sur la prise de masse plus marquée à partir de 90 % et 70 % respectivement à 800 °C et 900 °C. A des températures supérieures, la quantité d'air joue un rôle plus important à des concentrations d'autant plus faibles que la température est élevée. Les auteurs n'observent pas de transition cinétique pour les températures au-delà de 1000 °C. Un suivi par spectromètre de masse a été fait en sortie du four pendant ces expériences. Ces mesures indiquent la présence d'hydrogène uniquement en l'absence d'oxygène ou à 1500 °C dans un mélange contenant 50% ou plus de vapeur d'eau. Les auteurs en concluent que la vapeur d'eau ne contribue à l'oxydation que lorsque tout l'oxygène de l'air a été consommé.

La morphologie des tubes oxydés à 1000 °C dans différentes proportions air/vapeur d'eau après 1 h est donnée à la figure 1.31. Comme il est visible sur la courbe de prise de masse, l'échantillon le plus oxydé est le 70 % air – 30 % vapeur d'eau. Du ZrN est également observé à l'interface métal/oxyde.

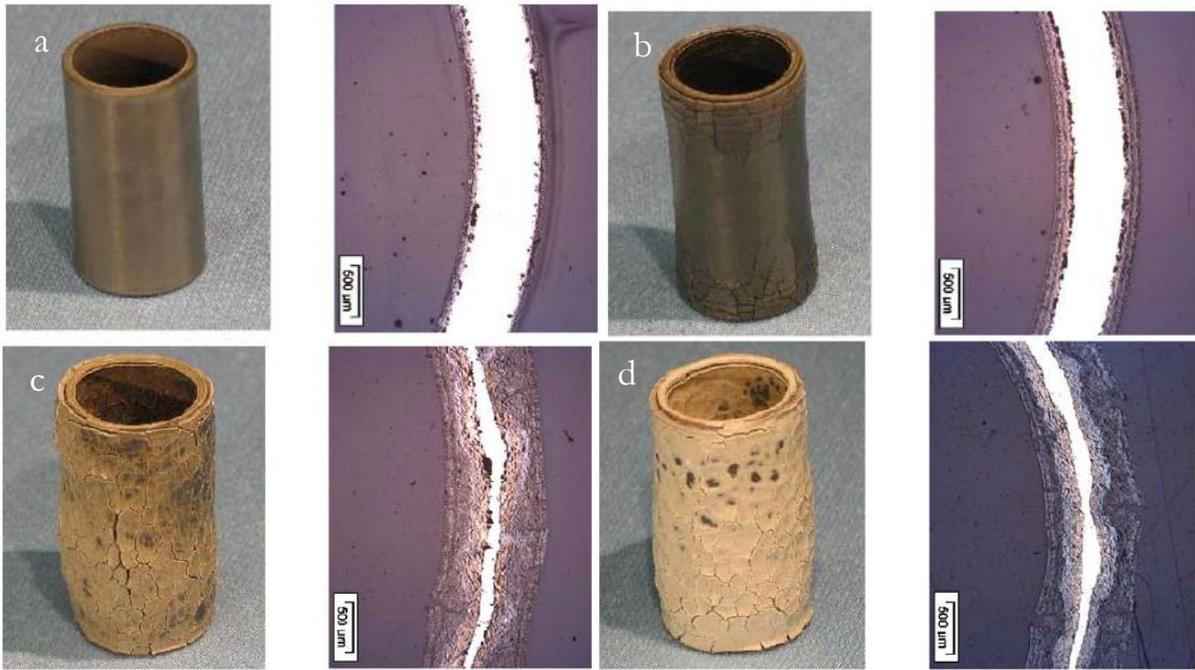


Figure 1.31 : Images macroscopiques d'échantillons de Zy-4 après oxydation sous air/vapeur d'eau à 1000 °C (a) 100 % vapeur d'eau, (b) 70 % vapeur d'eau 30 % air, (c) 70 % air 30 % vapeur d'eau, (d) 100 % air (Steinbrück et al., 2006).

Une autre étude a été menée par Negyesi et Amaya (Negyesi et Amaya 2017) sur du Zy-4 avec des fractions d'air et vapeur d'eau variant de 0 % à 100 % à 1000 et 1200 °C, les résultats sont donnés à la figure 1.32. Ici, les pressions partielles d'air et de vapeur d'eau varient dans certaines expériences indépendamment l'une de l'autre mais le débit des différents gaz ainsi que le débit total ne sont pas maintenus constants.

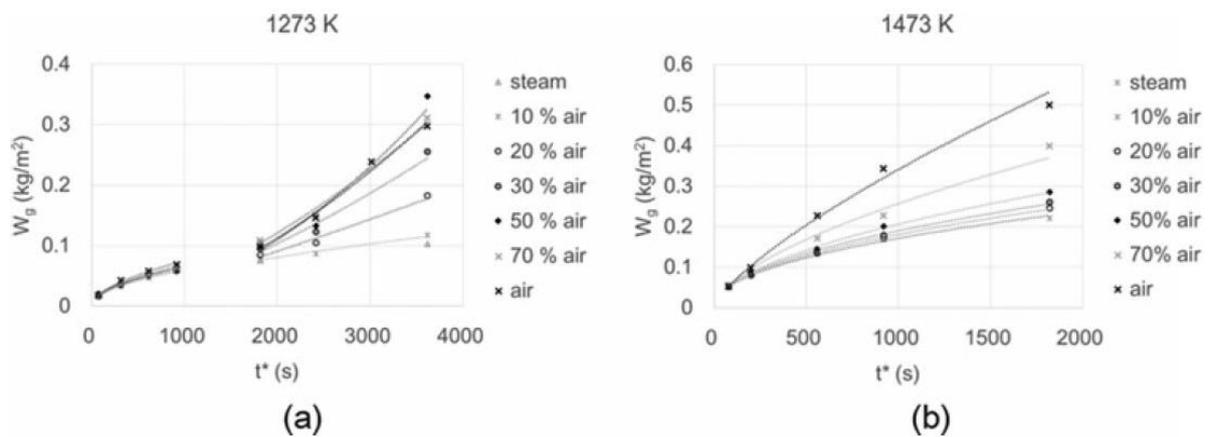


Figure 1.32 : Gain de masse après essais isothermes à 1000 – 1200 °C en fonction de la composition en air/vapeur d'eau (Negyesi et Amaya 2017).

Une première remarque est la présence d'une transition à 1000 °C pour les atmosphères contenant de l'azote. Cette transition n'est pas observée à 1200 °C, cela rejoint les observations faites sur le Zy-4 vierge sous air et l'étude de (Steinbrück, 2009) sous air humide. Deuxièmement,

la proportion d'air influe également sur la prise de masse avec les mêmes tendances que dans l'étude précédemment citée.

### 3.3.3.1. Mécanismes réactionnels proposés

Steinbrück et al. proposent les mêmes mécanismes en atmosphère mixte air – vapeur d'eau que ceux en oxygène – azote (Steinbrück, 2009). Ils considèrent d'abord la réaction par l'oxygène, la réaction par la vapeur d'eau n'aurait lieu qu'en l'absence d'une quantité suffisante d'oxygène. Ils s'appuient pour cela sur l'absence de détection d'hydrogène par le spectromètre de masse lors d'oxydation en atmosphère contenant de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

Negyesei et Amaya (Negyesei et Amaya 2017) s'appuient sur les mécanismes proposés dans (Duriez et al., 2008) (Steinbrück, 2009) (Steinbrück et Vér, 2010) (Steinbrück et Böttcher, 2011) (Lasserre et al., 2015). Negyesei et Amaya supposent que les différences de prises de masses entre l'air et les atmosphères mixtes air – vapeur d'eau où les prises de masse dépendent de la proportion d'air dans le mélange peuvent s'expliquer ainsi :

- La pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère contrôle la formation des nitrures de zirconium. Si la pression en oxygène est suffisamment importante, la réaction de formation des précipités de ZrN est défavorable voir supprimée ;
- Un effet d'appauvrissement en oxygène qui se produirait dans les fissures, permettrait la réaction de nitruration du zirconium ;
- Ces précipités de ZrN seraient ensuite ré-oxydés par une nouvelle arrivée d'oxygène puis se reformeraient quand les conditions seraient favorables et ainsi de suite.

L'augmentation de vitesse avec une augmentation de la proportion d'air dans le mélange est associée à des nodules d'oxyde poreux plus larges et répartis sur une couche plus épaisse.

### 3.3.3.2. Modèles développés

(Steinbrück, 2009) a postulé une loi type linéaire dans la domaine post-transitoire comme dans le cas oxygène-azote et vapeur d'eau-azote, mais ne donne pas de valeurs de  $k_p$ .

Les auteurs de (Negyesei et Amaya, 2017) ont eux aussi opté pour une modélisation classique de type loi puissance (i.e. :  $\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^n = k^n \cdot t$ ), les valeurs des paramètres obtenus sont données à la figure 1.33. En régime pré-transitoire, les valeurs de  $n$  obtenues sont proches de 2, le régime est considéré comme parabolique. Pour le régime post-transitoire, les auteurs observent une augmentation de la valeur de  $k_p$  avec la proportion d'air, qu'ils attribuent à une augmentation du nombre de nodules formés grâce aux précipités de ZrN, comme expliqué dans leur mécanisme.

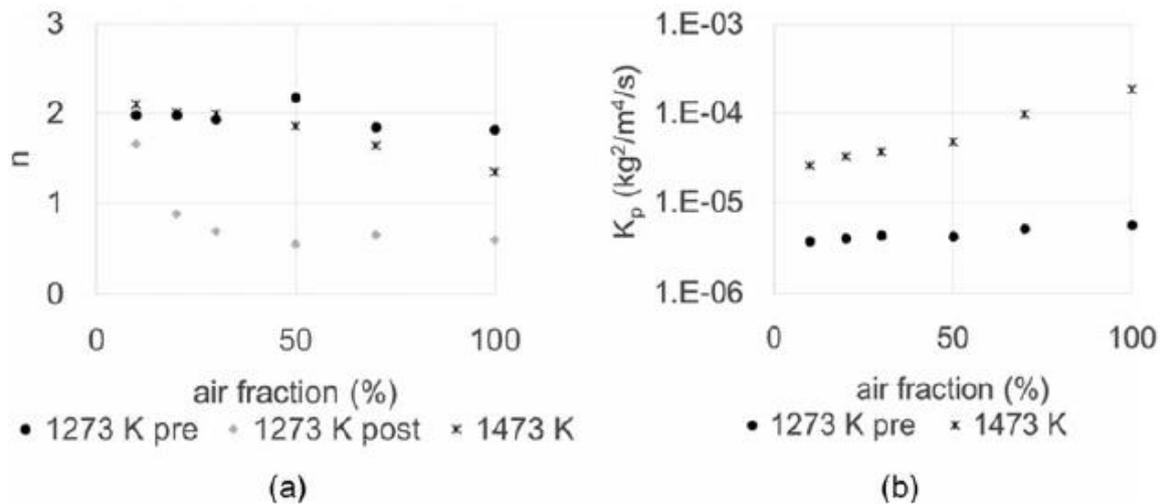


Figure 1.33 : Constante  $n$  et constante parabolique ( $\text{kg}^2.\text{m}^4.\text{s}$ ) en fonction de la composition de l'atmosphère vapeur d'eau/air et de la température sur le Zy-4 (Negyesi et Amaya, 2017).

Dans le régime post-transition, une diminution de l'exposant  $n$  avec la proportion d'air est observée, jusqu'à obtenir la valeur d'environ 0,5 qui correspond à une cinétique type accélérée comme proposé par (Coindreau et al., 2010).

L'effet éventuel de l'incorporation d'hydrogène sur les cinétiques d'oxydation n'a pas été étudié dans ces articles. Il faut cependant signaler que les quelques données disponibles dans le cas d'oxydation à haute température sous vapeur d'eau (Brachet et al., 2008) par exemple, ne montrent pas d'influence significative de la teneur en hydrogène sur la cinétique d'oxydation à haute température. Par contre, ces auteurs observent un effet d'augmentation de solubilité de l'oxygène et du flux d'oxygène dans la phase  $\beta$  du métal avec la teneur d'hydrogène incorporée dans le métal.

### 3.4. Conclusion sur l'oxydation du Zy-4 vierge à haute température en présence d'azote

L'oxydation du Zy-4 vierge a fait l'objet de nombreuses études qui ont permis de faire ressortir un certain nombre de phénomènes :

- L'effet conjoint de gaz oxydant, oxygène et/ou vapeur d'eau associé à l'azote donne lieu à une transition cinétique pour des températures comprises entre environ 800 et 1100 °C ;
- Le mécanisme couramment proposé en régime pré-transitoire est la diffusion dans la couche d'oxyde. Cela a permis de proposer un modèle ayant un sens physique, avec une loi de type parabolique ;
- Il n'existe pas de mécanismes en régime post-transition donnant lieu à un modèle physique. Des lois cinétiques, le plus souvent de types linéaires, sont avancées. Cette constante cinétique de type linéaire varie avec la température et également selon la

proportion des différents gaz dans certaines études mais il n'est pas proposé d'explication à cet effet.

- Les mécanismes proposés en post-transition sont similaires, que l'azote soit associé à de l'oxygène, de la vapeur d'eau ou aux deux en simultané.

#### 4. L'oxydation à haute température du Zircaloy-4 pré-oxydé

Dans le cas d'un accident de dénoyage de piscine de stockage des combustibles usés, il faut tenir compte à la fois des effets liés d'une part à la présence sur la gaine de la couche d'oxyde qui se forme par corrosion sous eau en réacteur, et d'autre part à la présence de vapeur d'eau et d'air dans l'atmosphère gazeuse entourant les gaines. La première partie de cette section s'intéressera à la formation de cet oxyde formé en réacteur. La seconde partie portera sur l'oxydation à haute température.

##### 4.1. Oxyde formé à basse température

L'oxydation de la gaine durant le fonctionnement du réacteur, pendant une durée d'environ 5 à 6 cycles, induit sur la face externe de la gaine en contact avec l'eau du circuit primaire une couche d'oxyde. L'épaisseur de cette couche peut atteindre en fin de vie 60 – 120  $\mu\text{m}$  selon sa position axiale sur la crayon, comme le montre la figure 1.34 (Machiels, 2007).

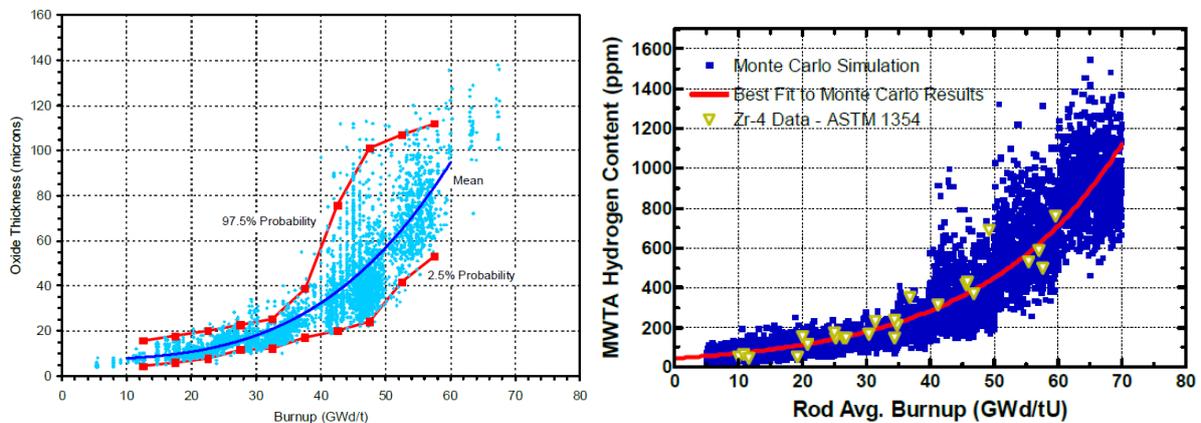


Figure 1.34 : (A gauche) Épaisseur de la couche d'oxyde de gaines de combustible ; (à droite) Teneur maximale en hydrogène au niveau de l'épaisseur moyenne, du Zircaloy-4 bas étain en fonction du taux de combustion (Machiels, 2007).

Un schéma de ce processus de corrosion par l'eau pressurisée à 350 °C, tiré de (Motta et al., 2015) est proposé à la figure 1.35. Une couche de zircone se forme sur la partie extérieure de la gaine, dont le substrat métallique reste en phase  $\alpha$ , stable à cette température. Des atomes d'hydrogène sont produits par dissociation de la molécule d'eau. Une partie de cet hydrogène est absorbé par la gaine. La limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\alpha$  étant faible à basse température (environ 200 ppm à 400 °C et 1 ppm à température ambiante), l'hydrogène absorbé

réagit avec le zirconium pour former des hydrures sous forme de précipités. En fin de vie, la teneur en hydrogène est estimée à 600 ppm (teneur autorisée par l'ASN) dans la zone la plus chaude de la gaine pour le Zy-4.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'oxydation du Zy-4 en condition réacteur. L'oxydation en milieu aqueux suit la réaction suivante :

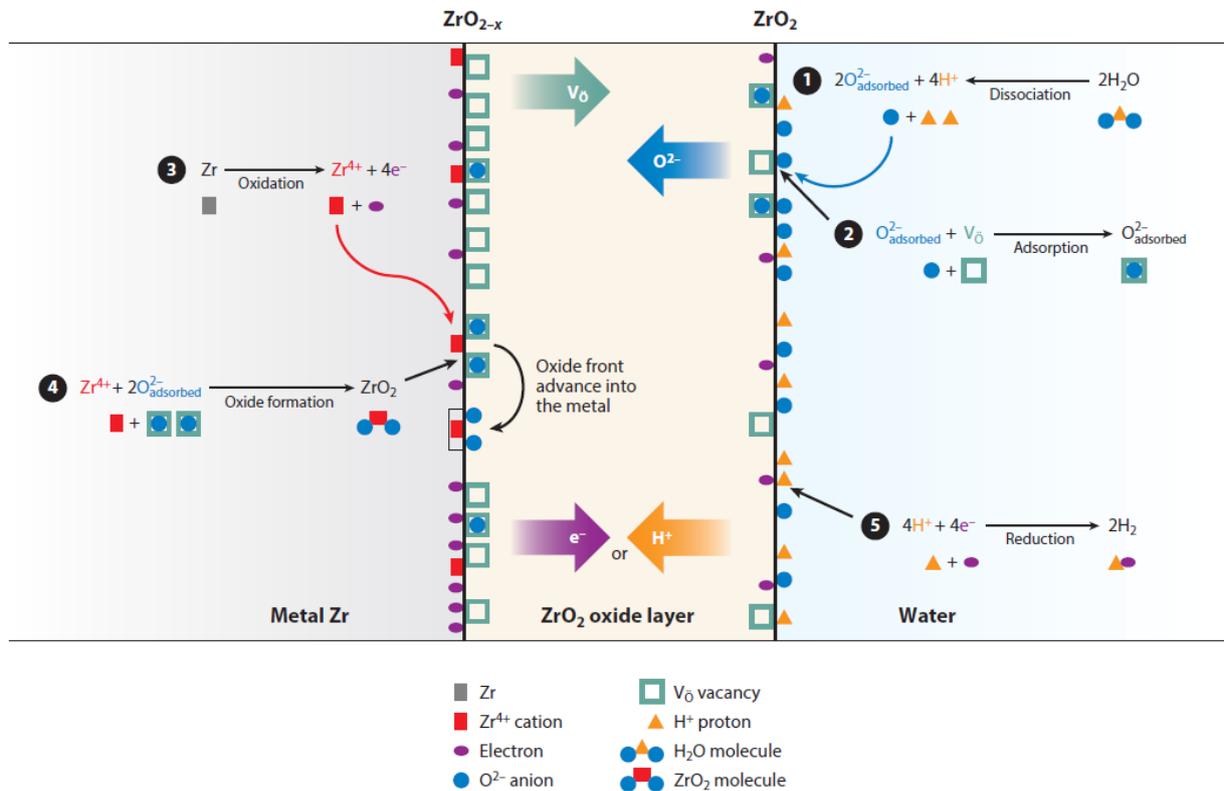
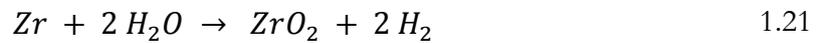


Figure 1.35 : Schéma du processus de corrosion en réacteur en pré-transition (Motta et al., 2015).

La prise d'hydrogène par le métal et souvent définie par un *pick-up fraction* (proportion d'hydrogène incorporé). Pour le Zircaloy-4, il est de l'ordre de 15 % (Garde et al., 2002). Cette prise d'hydrogène n'est pas exactement linéaire et dépend de l'épaisseur d'oxyde (Couet et al., 2014).

#### 4.1.1. Etude cinétique à basse température

La croissance de la couche de zircone sur du Zy-4 se divise en 2 étapes (Parise et al., 1998). Une étape pré-transition et une post-transition, celles-ci sont séparées par une transition cinétique qui se caractérise par une épaisseur de couche d'oxyde d'environ 2  $\mu\text{m}$  (Petigny et al., 2000), ainsi que par un léger changement de couleur du noir au gris.

La diffusion des lacunes d'oxygène dans la couche d'oxyde dense (la plus proche du métal) est généralement considérée comme l'étape limitante de cette réaction. Le régime post-transition

serait une succession de régimes pré-transitoires. Dans le cas d'une diffusion anodique de l'oxygène à travers une couche d'oxyde protectrice, un certain nombre d'hypothèses sont faites pour utiliser une loi purement parabolique (Smith, 1965) :

- La couche d'oxyde est homogène ;
- La diffusion de l'oxygène dans le métal et dans l'oxyde suit la seconde loi de Fick ;
- Les concentrations en oxygène aux interfaces milieu-oxyde et oxyde-métal sont indépendantes du temps ;
- Les coefficients de diffusion dans l'oxyde et dans le métal sont constants ;
- La concentration initiale en oxygène est homogène dans tout le métal.

Dans la réalité, il existe souvent un écart à ce modèle purement parabolique (théorie de diffusion de Wagner), l'exposant  $n$  est le plus souvent compris entre 2 et 3 (loi cubique) dans cette gamme de température. Différentes explications ont été proposées pour cet écart :

- Une diffusion préférentielle aux joints de grains, avec une taille de grains qui peut évoluer dans le temps d'oxydation (Cox et Pemsler, 1968) (Smeltzer et al., 1961) ;
- Une diffusion sous champ électrique (Fromhold, 1972) ;
- La présence de contraintes inhomogènes de compression dans la couche d'oxyde (E. Evans, 1978).

Quand l'oxyde croît, des contraintes s'accumulent dans la couche d'oxyde en raison de l'expansion volumique associée à la conversion  $Zr \rightarrow ZrO_2$ . Ces contraintes de compression sont estimées à 1000 – 500 MPa aux alentours de 500 °C avant d'être relaxées (Busser, 2009) (Petigny et al., 2000). Des fissures sont également créées parallèlement à l'interface métal/oxyde (Cox, 1995) (Motta, 2008) (Ni et al., 2012, 2010). Ces fissures permettraient un accès plus facile de l'eau au métal, augmenteraient la vitesse d'oxydation et seraient ainsi responsables de la transition cinétique. Elles joueraient aussi un rôle dans la relaxation des contraintes présentes dans l'oxyde.

De nombreux modèles sur les cinétiques de corrosion dans ces conditions de basses températures (300 – 550 °C) sous vapeur d'eau ont été proposés ces dernières années. Parmi eux en pré-transition ceux de :

- (Smeltzer et al., 1961) qui proposent une diffusion préférentielle par les joints de grains, en supposant une diminution exponentielle de leur nombre avec le temps d'oxydation ;
- (Yoo et al., 2001) qui ont envisagé un modèle de diffusion dans une couche d'oxyde sous contraintes de compression ;
- (Vermoyal et al., 2004) ont considéré un cas mixte stationnaire de diffusion et réaction interfaciale ;
- (M. Tupin et al., 2003) ont proposé un modèle de diffusion gênée dans une couche restreinte.

En post-transition, deux auteurs (Rudling et Wikmark, 1999) et (Tupin, 2002) ont proposé une modification d'étape limitante entre la pré et la post-transition. (Rudling et Wikmark, 1999) a montré qu'un chargement de l'alliage Zy-4 en hydrogène impactait seulement la vitesse en post-transition. Il en déduit que si l'étape limitante était la même, l'effet de ce chargement devrait être observé dans les deux régimes. (Tupin, 2002) a quant à lui fait des expériences sous différentes

pressions partielles de vapeur d'eau et constaté que seul le régime post-transitoire montre une dépendance de vitesse avec la pression de vapeur d'eau. Il propose que l'étape limitante en régime post-transitoire soit contrôlée par un cas mixte de réaction d'interface et de diffusion des ions hydroxydes adsorbés.

#### 4.1.2. Simulation de la corrosion en réacteur

Pour des raisons pratiques de mise en œuvre des expériences et de sécurité, les études d'oxydation à haute température sur des échantillons pré-oxydés se font rarement sur des gaines irradiées en réacteur. De plus, les défauts d'irradiation étant recuits à des températures inférieures à celles visées dans cette étude, le choix a été fait de ne pas tenir compte de ces défauts.

Selon les études et les auteurs, deux techniques différentes, en autoclave ou en four, ont été utilisées pour simuler cette corrosion en réacteur et sont répertoriés dans le tableau 1.6.

Tableau 1.6 : Caractéristiques des pré-oxydes formés en four et en autoclave, utilisés pour des oxydations à haute température.

Conditions	Température (°C)	Epaisseur de pré-oxyde (µm)	Teneur en H (ppm)	Référence
Autoclave ou boucle sous eau pressurisée	300	~ 1	-	(Kawasaki et al., 1978)
	350	5 - 15	150 - 200	(Brachet et al., 2008)
	340-360	25 – 35 10	500 – 750 200 - 380	(Le Saux et al., 2011)
	360	~ 30	630	(Duriez et al., 2013)
Four Oxygène	500	~ 35	-	(Duriez et al., 2013)
	425-500	10 – 70	-	(Guilbert et al., 2015) (Guilbert et al., 2010)
Four Vapeur d'eau	500	17 - 60	1200 - 5100	(Duriez et al., 2008)
	550	25 – 30	-	(Natesan et Soppet, 2004)

La morphologie des différents oxydes obtenus est présentée à la figure 1.36.

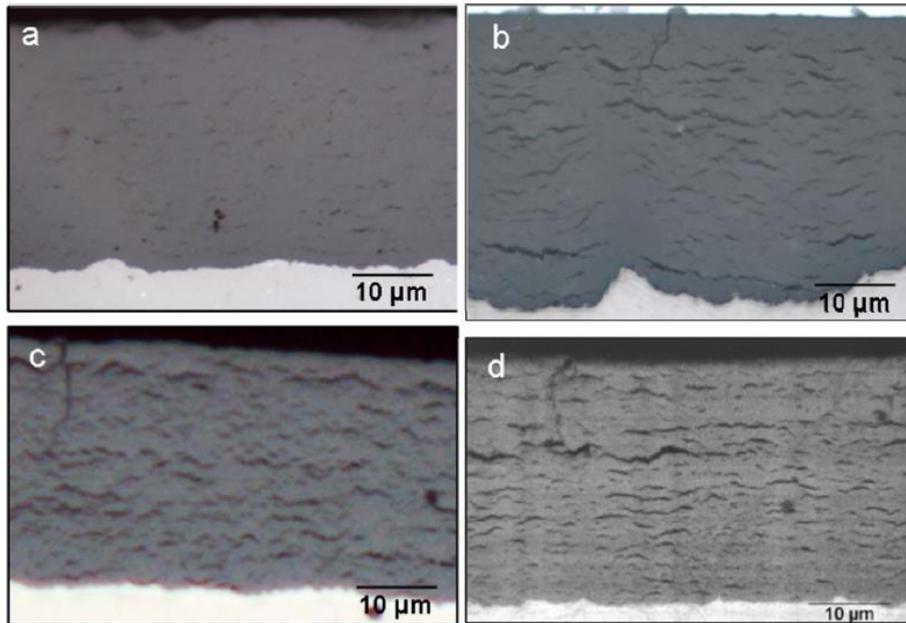


Figure 1.36 : Métallographie des oxydes formés sur du Zy-4 (a) à 360 °C, en autoclave ; (b) à 500 °C sous oxygène ; (c) à 500 °C sous vapeur d'eau ; (d) (Bosisi et al., 2005) en réacteur pendant une durée de 6 cycles (Duriez et al., 2013).

Les deux méthodes permettent de s'approcher de la microstructure de la zircone formée en réacteur. L'oxyde formé en autoclave est plus compact que celui formé en four à 500 °C et les fissures parallèles y sont moins ouvertes.

D'autres pré-oxydations, type pré-oxydation à haute température sous oxygène (Steinbrück, 2009), ont été utilisées mais ne donnent pas lieu à la même morphologie d'oxyde que celle observée en réacteur.

#### 4.2. Corrosion à haute température sous air ou sous vapeur d'eau de Zircaloy-4 comportant une couche de pré-oxyde

Il existe assez peu d'articles traitant de ce sujet à l'heure actuelle, les résultats analysés sont principalement issus des travaux de (Duriez et al., 2008) (Duriez et al., 2013) (Steinbrück, 2009) (Natesan et Soppet, 2004), qui traitent de différentes simulations de la corrosion normale en réacteur et de leur comportement lors d'oxydation haute température ultérieure sous oxygène/azote. Des études d'oxydation de gaines pré-oxydées, puis oxydées à haute température sous vapeur d'eau dans des conditions types APRP seront aussi mentionnées.

##### 4.2.1. Sous vapeur d'eau

Kawasaki et al. (Kawasaki et al., 1978) ont été dans les premiers à s'intéresser à l'effet d'un pré-oxyde sur la cinétique d'oxydation à haute température sous vapeur d'eau. Ils ont comparé des échantillons vierges et pré-oxydés (épaisseur environ 1  $\mu\text{m}$ ), et remarqué qu'à des températures inférieures à 1000  $^{\circ}\text{C}$ , le pré-oxyde diminuait la prise de masse à haute température, comme le montre la figure 1.37.

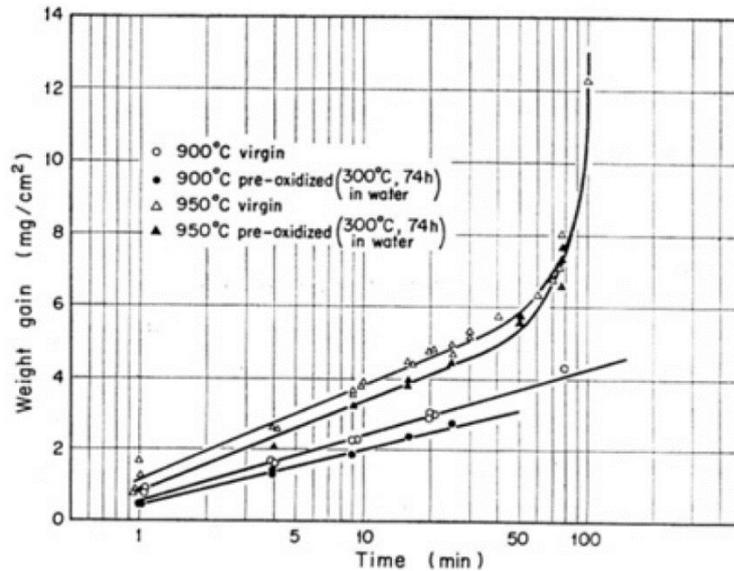


Figure 1.37 : Prise de masse du zircaloy-4 en fonction du temps sous vapeur d'eau (Kawasaki et al., 1978).

Brachet et al. (Brachet et al., 2008) ont effectué plusieurs essais sous vapeur d'eau en comparant des échantillons de Zircaloy-4 ayant 15  $\mu\text{m}$  de pré-oxyde externe et 5  $\mu\text{m}$  de pré-oxyde interne et un échantillon vierge de Zircaloy-4. Ils ont observé une prise de masse moins importante pour l'échantillon pré-oxydé. La différence de gain de masse est expliquée par un effet protecteur de la couche de pré-oxyde. Ils proposent un mécanisme d'oxydation à haute température sous vapeur d'eau qui est schématisé à la figure 1.38 :

- (A) la régression de l'oxyde par diffusion de l'oxygène dans le métal et remplacement du pré-oxyde par une phase  $\alpha$  plus stable thermodynamiquement ;
- (B) Ce mécanisme prend fin quand le flux de l'oxygène provenant de la vapeur d'eau à l'interface  $\text{ZrO}_2/\alpha\text{-Zr(O)}$  devient supérieur au flux d'oxygène diffusant dans le métal ;
- (C) la formation d'un oxyde haute température qui suit une loi d'oxydation parabolique.

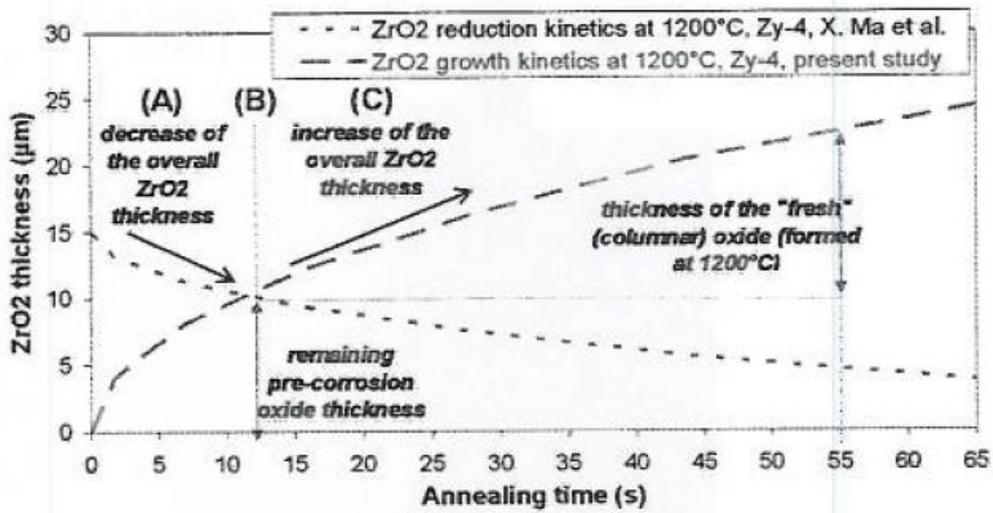


Figure 1.38 : Vue schématique de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde sous vapeur d'eau à 1200 °C (Brachet et al., 2008).

Pour déterminer une transition cinétique, (Brachet et al., 2008) se sont appuyés sur les travaux de (Ma et al., 2008) qui ont calculé des coefficients de diffusion de l'oxygène dans les différentes phases  $\alpha$  et  $\beta$  et dans la zircone. Grâce à cela, ils ont déterminé la cinétique de réduction du pré-oxyde et celle de formation d'oxyde haute température. Ils considèrent la transition cinétique à l'égalité des deux phénomènes.

Le Saux et al. (Le Saux et al., 2011) ont observé expérimentalement sur des microscopies (voir figures 1.39) ce mécanisme de dissolution puis de formation d'oxyde haute température.

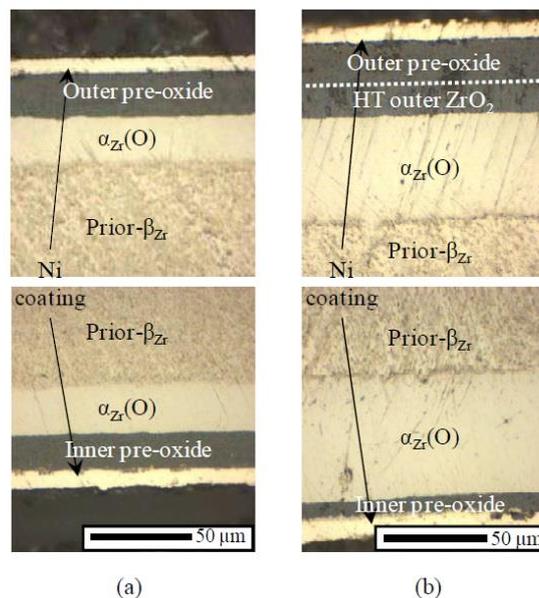


Figure 1.39 : Micrographie d'échantillon pré-oxydé puis corrodé sous vapeur d'eau 1200 °C (a) 55 s et (b) 187 s (Le Saux et al., 2011).

Concernant l'effet d'un pré-oxyde sur l'incorporation d'hydrogène à haute température, (Le Saux et al., 2011) n'observent pas de différence significative de teneur en hydrogène avant et après oxydation à haute température, pour des faibles prises de masse. En revanche, passé la transition, la prise d'hydrogène semble être, à prise de masse équivalente, plus importante sur échantillon vierge, comme le montre la figure 1.40.

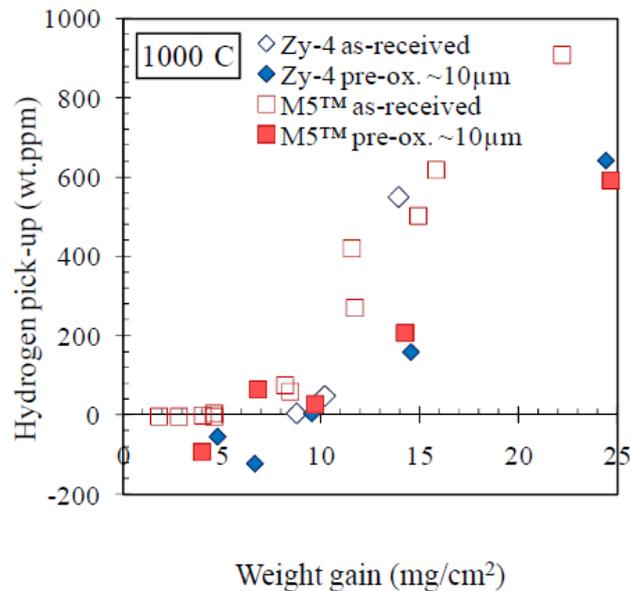


Figure 1.40 : Hydrogène pick-up à 1000 °C en fonction de la prise de masse, sous vapeur d'eau (Le Saux et al., 2011).

Guilbert et al. (Guilbert et al., 2010), en utilisant des échantillons de Zy-4 pré-oxydés sous oxygène à 500 °C, ont observé que l'oxyde haute température se formait préférentiellement à l'aplomb de fissures radiales dans le pré-oxyde pour les échantillons avec un pré-oxyde d'épaisseur supérieure à 30 µm. Les échantillons avec un pré-oxyde d'épaisseur de 10 ou 20 µm, qui ne comportent pas de fissures radiales, présentent un oxyde haute température tout le long de l'interface métal/pré-oxyde ainsi que des parties noires et d'autres beiges (principalement sur les bords de l'échantillon). Ils ont également observé que l'effet protecteur du pré-oxyde est significatif entre 20 et 60 µm, mais qu'il peut, à 900 °C, entraîner des prises de masse encore plus élevées que sur le vierge à des épaisseurs inférieures ou supérieures, comme le montre la figure 1.41.

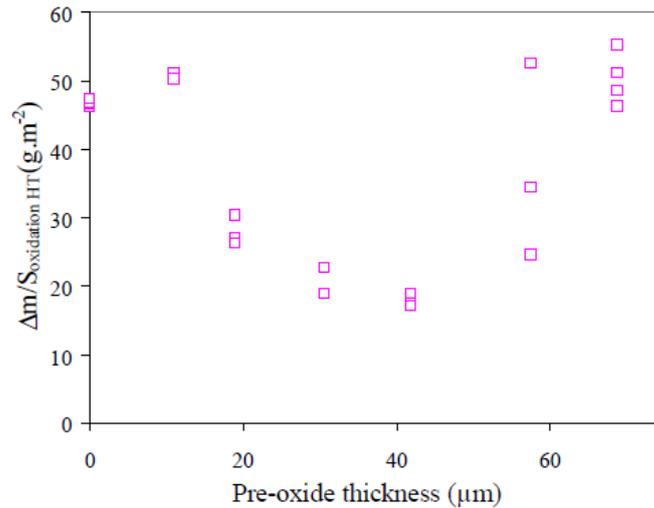


Figure 1.41 : Effet de l'épaisseur de pré-oxyde sur la prise de masse à 900 °C pendant 6000 s sous vapeur d'eau (Guilbert et al., 2010).

(Guilbert et al., 2015), dans une étude utilisant des gaines pré-oxydées à 425 °C sous oxygène, proposent un mécanisme pour expliquer la formation de l'oxyde haute température et des fissures. Il rejoint celui proposé par (Brachet et al., 2008), avec la récession du pré-oxyde et la dissolution de l'oxygène dans le métal pour former la phase  $\alpha$ . Ils proposent également que plus le pré-oxyde est épais, plus la période de dissolution du pré-oxyde dans le métal est longue. Après un temps, l'oxygène provenant de l'atmosphère de vapeur d'eau redevient disponible à l'interface métal/oxyde, c'est-à-dire quand le flux soit par diffusion à l'état solide, soit par transport en phase gazeuse de la vapeur d'eau et dissociation, devient équivalent au flux qui part dans le métal. Le processus d'oxydation à haute température commence alors en formant les premiers germes d'oxyde, puis forme une couche entre le métal et le pré-oxyde. Pour les auteurs, si le transport de la vapeur d'eau se fait par voie gazeuse, l'hydrogène relâché suite à la dissociation de la molécule  $H_2O$  s'accumule dans les pores proches du métal ce qui favorise son incorporation. Un schéma de ce mécanisme est donné à la figure 1.42.

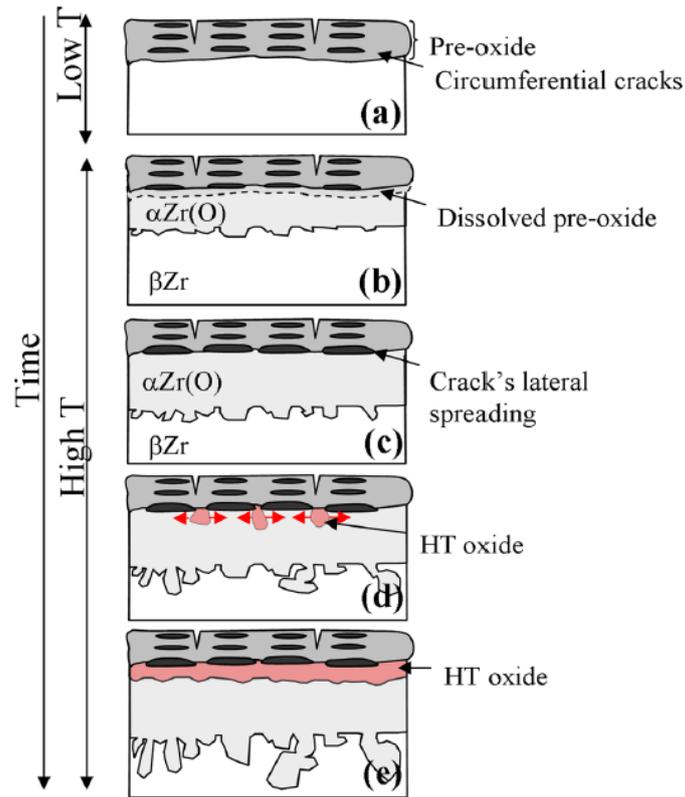


Figure 1.42 : Schéma d'oxydation haute température sous vapeur d'eau d'alliage de zirconium pré-oxydé (Guilbert et al., 2010).

Une étude de Chuto et al. (Chuto et al., 2009) a été faite sur des gaines M5 et ZIRLO sorties de réacteur. Ils ont observé, lors d'oxydations sous vapeur d'eau à haute température, que la partie externe des gaines présente une couche d'oxyde haute température de plus faible épaisseur que la partie interne, qui est proche de celle observée sur des gaines non irradiées, comme le montre la figure 1.43. Ils en concluent que la couche d'oxyde formée en réacteur protège de l'oxydation à haute température. Néanmoins, à 1473 K cet effet est fortement atténué. De plus, l'effet de la prise d'hydrogène pendant la vie en réacteur semble avoir un effet négligeable sur l'oxydation à haute température.

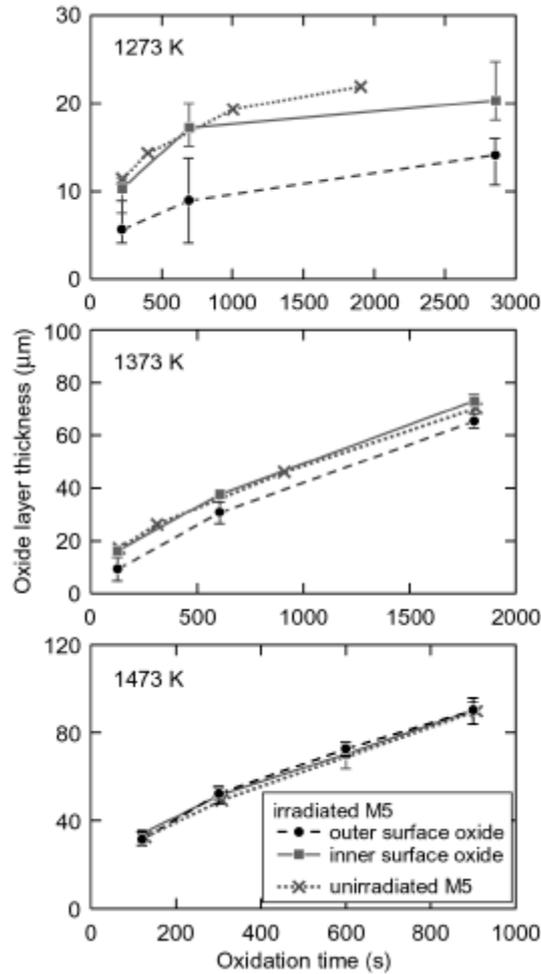


Figure 1.43 : Epaisseur d'oxyde en fonction du temps sur du M5 irradié et non irradié à 1273, 1373 et 1473 K, (Chuto et al., 2009).

#### 4.2.2. Sous air

Des études ont été menées par Duriez et al. (Duriez et al. 2008) afin de déterminer l'influence de la couche de pré-oxydation formée à 500 °C sous vapeur d'eau, les résultats d'analyses thermogravimétriques sont présentés à la figure 1.44. Avec les échantillons modérément pré-oxydés (20 jours), le pic de tout début d'oxydation est fortement atténué par rapport à une gaine vierge et le temps pour atteindre la transition est raccourci. La cinétique post-transition n'est pas beaucoup modifiée par cette pré-oxydation. Avec des échantillons pré-oxydés pendant 60 jours, ce n'est pas le cas, les données montrant des fractions de métal transformé en oxyde (= Equivalent Cladding Reacted, ECR) significativement inférieures dans le domaine de températures 700 - 850 °C. La couche de pré-oxydation a pour effet de ralentir fortement la vitesse d'oxydation dans ce domaine de température. Cet effet n'est plus observé à plus haute température et s'inverse même à 1100 °C. A la place d'une évolution parabolique en pré-transition observée pour des échantillons vierges, il semble y avoir une accélération de la vitesse de corrosion après un temps d'incubation. Les oxydes formés après accélération sur les

échantillons pré-oxydés sont très semblables à ceux formés sur les échantillons vierges dans les mêmes conditions.

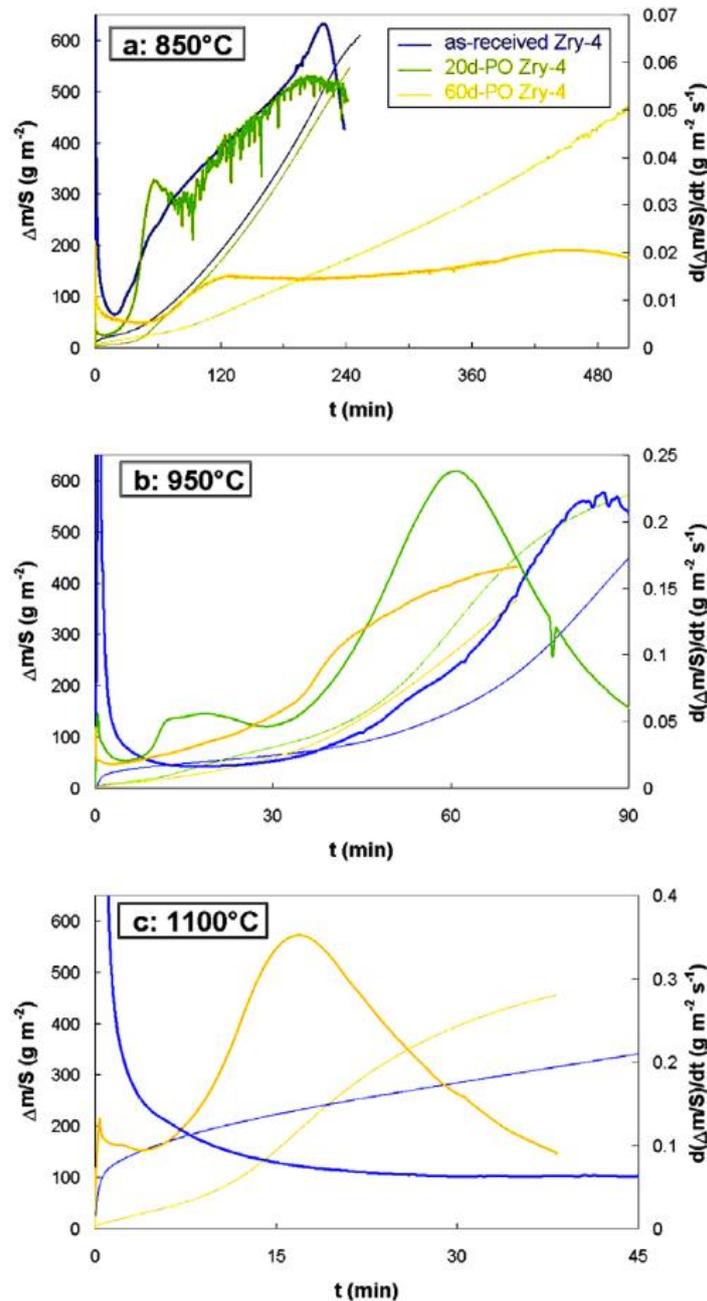


Figure 1.44 : Comparaison d'oxydations isothermes du Zircaloy-4 sous air en thermobalance, à 850, 950 et 1100 °C, sur des échantillons vierges, des échantillons pré-oxydés pendant 20 jours et des échantillons pré-oxydés pendant 60 jours. En lignes fines les courbes de prises de masse, en gras les courbes de vitesse de prise de masse (Duriez et al., 2008).

Dans une autre étude, (Duriez et al., 2013) montre que l'accélération se produit après une durée qui dépend fortement de la nature du pré-oxyde, comme le montre la figure 1.45. Avec le pré-oxyde d'une épaisseur de 17  $\mu\text{m}$ , formé sous vapeur d'eau à 500 °C, ils remarquent que la

transition est plus précoce que pour l'échantillon vierge. Ils proposent que le pré-oxyde formé facilite la nitruration et diminue donc le temps de transition.

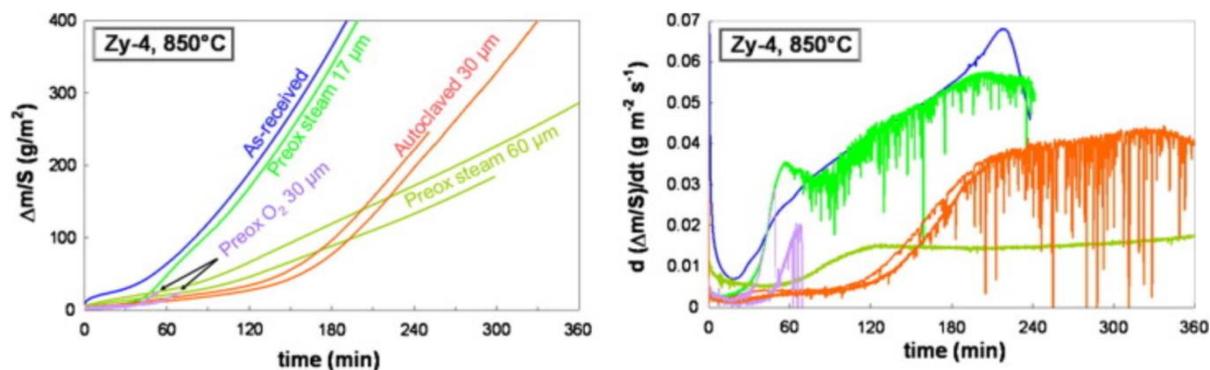


Figure 1.45 : Comparaison des oxydations isothermes sous air en thermobalance à 850 °C, sans pré-oxydation, pré-oxydation de 30 μm en autoclave, pré-oxydation de 17 ou 60 μm en vapeur d'eau, pré-oxydation de 30 μm en O<sub>2</sub> du Zircaloy-4 (Duriez et al., 2013).

Néanmoins, les micrographies d'échantillons avec ou sans pré-oxyde sont relativement semblables avec la présence de précipités de ZrN et d'oxyde haute température poreux, visibles à la figure 1.46.

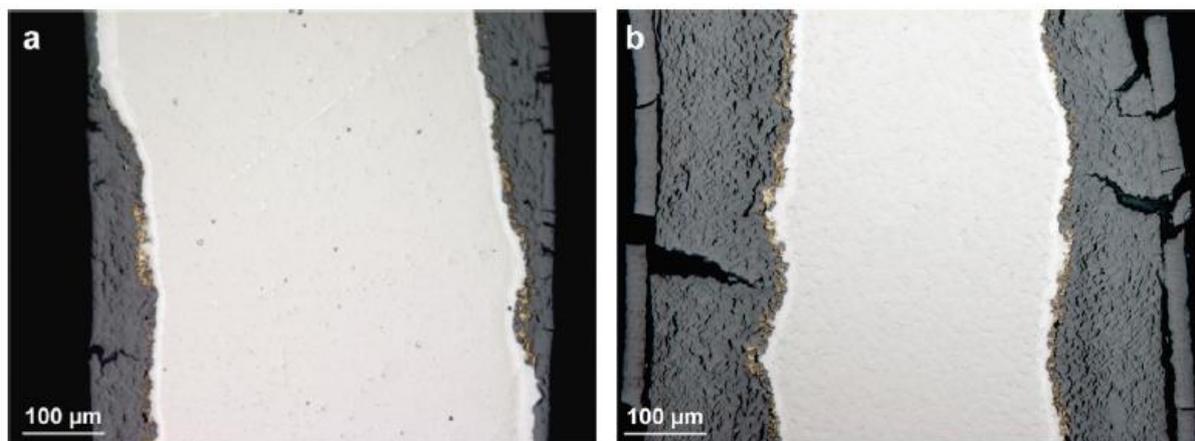


Figure 1.46 : (A gauche) Zy-4 vierge, exposé à 850 °C sous air pendant 90 min et (à droite) Zy-4 pré-oxydé en autoclave 30 μm, exposé à 850 °C sous air pendant 220 min (Duriez et al., 2013).

Dans l'étude de Steinbrück (Steinbrück, 2009), une phase de pré-oxydation est conduite à haute température, en exposant l'échantillon à de l'oxygène pur avant de basculer sous air. L'objectif ici est de simuler la phase initiale sous vapeur d'eau d'un accident grave de réacteur avant percement de la cuve et entrée d'air. Les résultats des essais sont donnés à la figure 1.47.

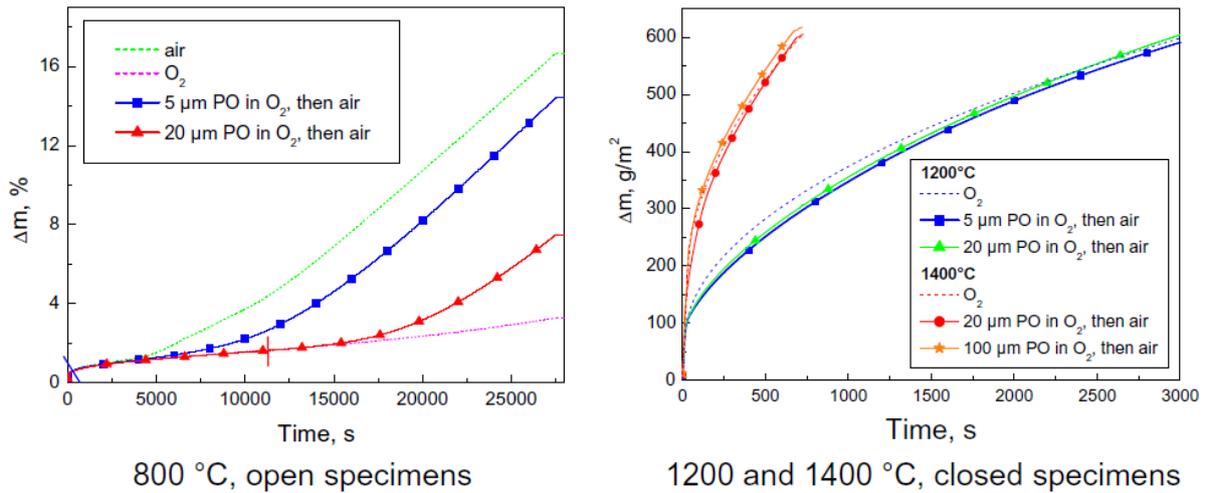


Figure 1.47 : Influence d'un pré-oxyde formé à haute température sous  $O_2$  vis-à-vis de l'oxydation sous air (Steinbrück, 2009).

Il est observé un effet retard à l'accélération cinétique présente sous air, tant que le pré-oxyde est intact et ce pour des températures allant jusque 1050 °C. Pour des températures supérieures, l'effet de l'azote ne semble pas être important.

#### 4.3. Conclusion sur l'oxydation à haute température du Zy-4 pré-oxydé

Cette revue bibliographique de l'oxydation du Zy-4 pré-oxydé permet de mettre en lumière différents points :

- Le phénomène d'accélération cinétique en présence simultanée d'azote et d'oxygène sur des échantillons vierges est également présent sur des échantillons pré-oxydés ;
- La présence d'un pré-oxyde induit un retard à l'accélération cinétique, retard qui est plus ou moins prononcé selon la nature et l'épaisseur de cette couche de pré-oxyde. Cet effet semble maximum entre 20 et 60  $\mu\text{m}$ .

De plus, il n'existe pas de corrélation ni de modèle permettant de rendre compte des cinétiques d'oxydation sous air à haute température en présence de pré-oxyde. De même, il n'y a pas de données disponibles sous air et vapeur d'eau.

## 5. Bilan de l'étude bibliographique

L'état de l'art actuel sur l'oxydation à haute température du Zy-4 en milieu oxydant et azote fait ressortir que :

- La vapeur d'eau et l'oxygène ne semblent pas avoir d'influence significativement très différente sur la vitesse d'oxydation à ces températures. Néanmoins, un facteur deux entre les constantes cinétiques  $k_p$  et  $k_i$  sont observés dans certaines publications de Steinbrück.

De plus, l'oxydation par la vapeur d'eau s'accompagne d'une prise d'hydrogène dans le métal contrairement à l'oxydation sous oxygène ;

- La présence d'azote en plus d'un gaz oxydant type oxygène et/ou vapeur d'eau induit une accélération cinétique pour des températures supérieures à 750 °C, ce qui implique que l'azote participe au mécanisme de corrosion ;
- L'effet d'une couche de pré-oxyde se traduit par « une protection » relative vis-à-vis de l'oxydation à haute température.

L'oxydation du Zircaloy-4 est étudiée depuis de nombreuses années ; néanmoins il subsiste de nombreuses incompréhensions et des paramètres non pris en compte. En particulier, la compréhension du mécanisme d'oxydation à haute température en présence d'un mélange de trois gaz : azote, oxygène et vapeur d'eau, reste pour le moment non élucidée. De même, l'influence d'une couche de pré-oxyde sur la cinétique d'oxydation reste pour le moment assez mal expliquée. Le but de cette thèse va être d'apporter des éléments de réponses à ces deux interrogations.



# Chapitre 2 : Matériel et méthodes & Méthodologie en cinétique hétérogène

## Matériel et méthodes

Dans cette première section, le matériau et la démarche expérimentale mise en œuvre pour étudier son comportement lors de l'oxydation à haute température sont présentés. La prise de masse lors des expériences a été couplée à l'analyse des gaz et au suivi de la chaleur de réaction. L'évolution de l'échantillon d'un point de vue macroscopique et microscopique a également été caractérisée par des analyses en dilatométrie et par microscopie. Afin la contribution des deux gaz oxydants a été observée grâce à des analyses de teneur en hydrogène et  $^{18}\text{O}$ .

### 1. Matériau

L'alliage d'intérêt est le Zircaloy-4, fourni par Framatome (ex AREVA), sa composition chimique est décrite dans le tableau 2.1. Son état métallurgique à réception est SRA (Stress Relieved Annealed, voir §1.2.2 chapitre 1), il est composé de grains allongés dans le sens de laminage dont la longueur peut atteindre 50 à 100  $\mu\text{m}$ .

Tableau 2.1 - Composition de l'alliage de Zircaloy-4

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

Des échantillons de géométrie plane et de dimensions 15 mm (ou 10 mm)×10 mm sont découpés dans une tôle d'épaisseur 425  $\mu\text{m}$ . Un trou de 1,6 mm de diamètre est percé à une extrémité de chaque échantillon.

Les plaquettes 15 mm×10 mm sont nettoyées à l'acétone avant la mise en four de pré-oxydation. Les échantillons 10 mm×10 mm seront utilisés à l'état vierge.

La pré-oxydation est réalisée dans un four tubulaire résistif horizontal, dont la zone de chauffe s'étend sur une cinquantaine de centimètres. Les échantillons sont placés sur un porte échantillon en inox constitué de tubes en alumine présenté à la figure 2.1.



Figure 2.1 : Porte-échantillons du four de pré-oxydation.

Des essais antérieurs réalisés au laboratoire de l'IRSN dans le cadre du programme MARGO-R (visant à étudier les conséquences sur le gainage d'un accident de type APRP en réacteur) ont montré que la couche de pré-oxyde formée à 425 °C dans un mélange O<sub>2</sub> + vapeur d'eau avait une morphologie proche de celle formée en réacteur (Kasperski et al. 2018). Le même protocole expérimental est utilisé pour former la couche de pré-oxyde : le four, dont la température de consigne est 425 °C, est balayé par un mélange O<sub>2</sub> + vapeur d'eau obtenu par bullage d'un débit contrôlé d'oxygène (50 Nml/min) dans une réserve d'eau maintenue à 55 °C. La teneur en vapeur d'eau du mélange est de 15 % vol. environ.

Par ailleurs, les essais du programme MARGO-R ont montré qu'une couche de pré-oxyde diminue la prise de masse lors de l'oxydation à haute température (900-1000 °C) sous vapeur d'eau, voir à la figure 2.2. L'effet est maximum pour une épaisseur de pré-oxyde d'une trentaine de µm. Cette épaisseur de pré-oxyde a donc été choisie pour ce travail de thèse.

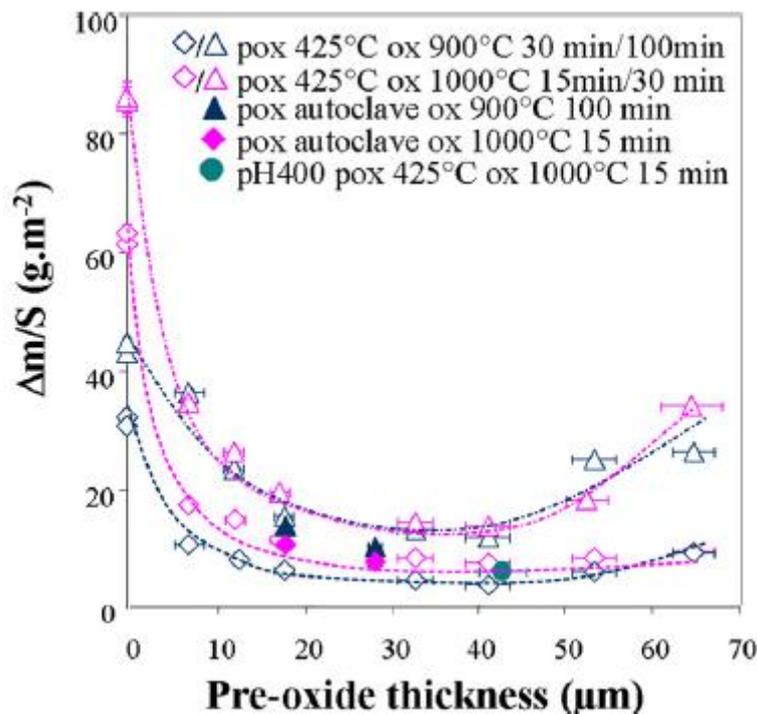


Figure 2.2 : Prise de masse pendant l'oxydation à haute température sous vapeur d'eau en fonction de l'épaisseur de pré-oxyde, tiré de (Guilbert et al., 2015).

Ce choix résulte d'un compromis entre le temps de formation (250 jours environ), l'effet protecteur qui est a priori maximum autour de cette valeur et la représentativité de la couche de pré-oxyde en comparaison de celle formée en réacteur. Plusieurs auteurs ont également conduit des tests avec des épaisseurs similaires (Natesan et Soppet, 2004) (Le Saux et al., 2011) (Mazères et al., 2015). Pour rappel, les crayons de combustible en Zircaloy-4, en fin de vie sont recouverts d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur peut atteindre 100 µm.

A 425 °C, la vitesse d'oxydation déterminée expérimentalement est de l'ordre de 0,12 µm/jour ; après une période d'oxydation d'environ 250 jours, les plaquettes sont sorties du four et pesées.

La prise de masse  $\Delta m$  mesurée pour chaque échantillon à l'issue de la pré-oxydation permet de calculer l'épaisseur moyenne de zircone formée par la relation :

$$e = \frac{\Delta m \cdot M(\text{ZrO}_2)}{S \cdot \rho(\text{ZrO}_2) \cdot 2 \cdot M(\text{O})} \quad 2.1$$

Avec :

- $S$  : la surface de l'échantillon exposée à l'oxydation ;
- $M(\text{ZrO}_2)$  : la masse molaire de l'espèce  $\text{ZrO}_2$ , prise égale à 123 g/mol ;
- $\rho(\text{ZrO}_2)$  : la masse volumique de la zircone, prise égale à 5836 kg/m<sup>3</sup> ;
- $M(\text{O})$  : la masse molaire de l'oxygène, prise égale à 16 g/mol.

L'épaisseur moyenne est de 30  $\mu\text{m}$ , elle s'échelonne entre 25,7 et 35,4  $\pm$  1,7  $\mu\text{m}$  sur l'ensemble des échantillons.

Des mesures de la teneur en hydrogène incorporé dans le métal sont réalisées par fusion pendant et à différents instants (i.e : différentes prises de masse) de la pré-oxydation sur quelques échantillons. Ces mesures étant destructives, les échantillons destinés à être utilisés pour les essais d'oxydation à haute température en thermobalance ne font pas l'objet de mesure de la teneur en hydrogène. La teneur en hydrogène de ces échantillons est estimée proportionnellement à la prise de masse et suit globalement la tendance observée en réacteur comme le montre la figure 2.3.

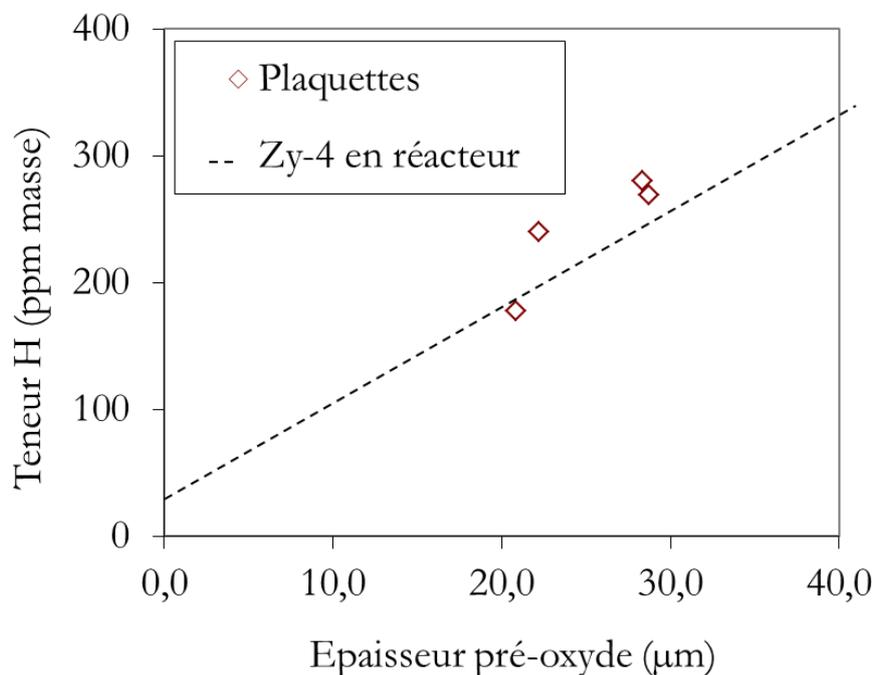


Figure 2.3 : Épaisseur de pré-oxyde et hydrogène incorporé en fonction de la durée de pré-oxydation.

Pour des épaisseurs de pré-oxyde d'environ 30  $\mu\text{m}$ , les teneurs en hydrogène ainsi calculées s'échelonnent entre 213 et 272  $\pm$  11 ppm massique. En réacteur, la fraction d'hydrogène incorporée (PUF pour Pick-up Fraction) soit la quantité d'hydrogène incorporée au métal par

rapport à la quantité totale d'hydrogène libérée pendant l'oxydation, est de l'ordre de 15 % (Garde et al., 2002). Dans le cas présent les échantillons sont oxydés en double face. La proportion de vapeur d'eau (15 % vol.) a été ajustée pour que la quantité d'hydrogène incorporée au métal, pour une épaisseur d'oxyde donnée, soit proche de celle incorporée dans la gaine pendant son utilisation en réacteur pour la même épaisseur d'oxyde formée.

## 2. Caractéristiques du pré-oxyde avant oxydation à haute température

### 2.1. Morphologie de la couche de pré-oxyde

L'analyse de la morphologie du pré-oxyde faite par Kasperski et al. (Kasperski et al., 2018) avant oxydation à haute température, révèle un oxyde stratifié avec des fissures parallèles à l'interface métal/oxyde sur la quasi-totalité de l'épaisseur, comme le montre la figure 2.4. Chaque strate a une épaisseur d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Ces strates proviennent d'une fissuration (dite breakaway) périodique qui a lieu au cours de l'oxydation basse température (pré-oxydation dans la présente thèse). L'interface métal/pré-oxyde est très ondulée dans l'échantillon pré-oxydé et la zone  $\alpha$ -Zr(O) est très réduite (1-2  $\mu\text{m}$ ).

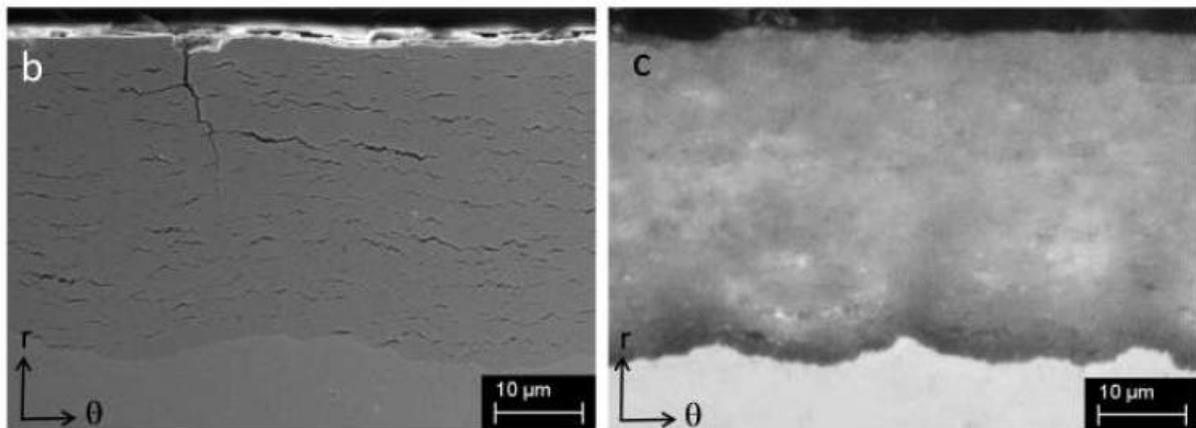


Figure 2.4 : Zircaloy-4 oxydé à 425 °C sous oxygène + 15 % vol de vapeur d'eau ; (b) section transverse en MEB/BSE ; (c) section transverse, en microscopie optique lumière polarisée, tiré de (Kasperski et al., 2018).

L'observation par lumière polarisée, visible à la figure 2.4 (c), révèle un aspect contrasté de la couche, avec une zone interne près de l'interface métal/oxyde qui apparaît plus foncée que le reste de l'oxyde. Cette zone concerne 1 ou 2 strates selon les endroits observés et son épaisseur varie de 2-3  $\mu\text{m}$  à 5-6  $\mu\text{m}$  environ. Cette différence de couleur est liée à la sous-stœchiométrie en oxygène (plus importante dans la zone foncée), ainsi qu'au taux de porosité (plus faible dans la zone foncée que dans les zones claires).

Les grains qui composent ce pré-oxyde sont majoritairement de type colonnaire, comme le grain entouré en pointillé rouge sur la figure 2.5, et sont perpendiculaires à l'interface métal/oxyde.

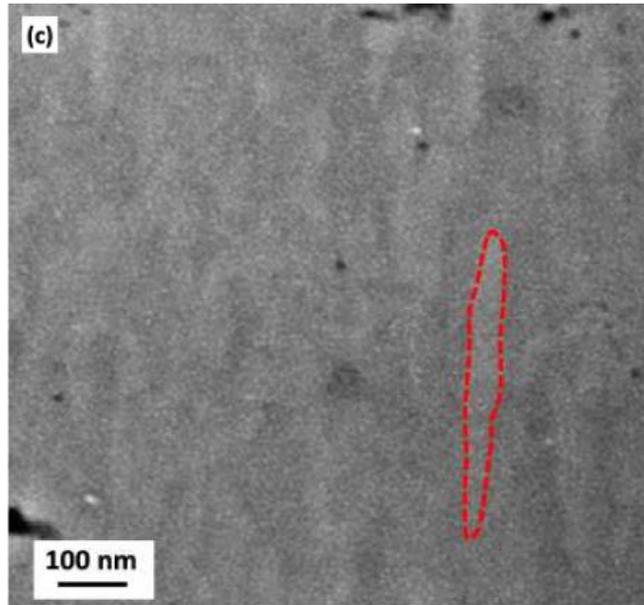


Figure 2.5 : Image MEB (BSE) de la coupe radiale d'un oxyde BT à fort grossissement ; en pointillés rouge : grain de pré-oxyde.

Leur longueur est d'environ 0,2 à 0,5  $\mu\text{m}$  et leur largeur d'environ 50 nm (grain entouré en pointillés rouge sur la figure 2.5). Les dimensions sont donc très inférieures à celles de grains formés à haute température qui sont plutôt de 1 à 6  $\mu\text{m}$  dans un sens et de 0,2 à 0,5  $\mu\text{m}$  dans l'autre (Idarraga, 2011).

Aux niveaux des arêtes des plaquettes, voir la figure 2.6, des fissures transverses sont observées. Ces fissures se forment vraisemblablement pendant le refroidissement de 425 °C à l'ambiante en fin de cycle de pré-oxydation ou pendant le processus d'oxydation en lui-même. Cela a pour conséquence de mettre le métal quasiment à nu aux niveaux des arêtes des échantillons.

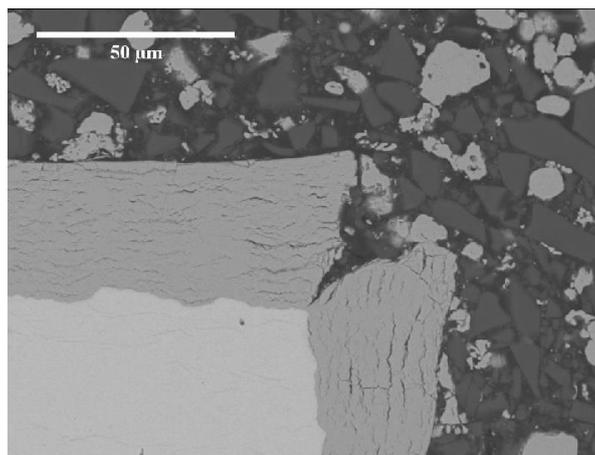


Figure 2.6 : Image métallographique d'une arête d'échantillon pré-oxydé à 425 °C sous oxygène + 15 % vapeur d'eau pendant 250 jours.

## 2.2. Contraintes dans la couche de pré-oxyde

Les contraintes dans la couche de pré-oxyde ont pu être déterminées par diffraction des rayons X à température ambiante au laboratoire du LVEEM (Buscail et al., 2018). Ces mesures ont été réalisées en utilisant la technique de variation de l'angle d'incidence  $\psi$ , sous une radiation incidente d'un tube au cobalt Co-K $_{\alpha 1}$  = 0.179 nm et basé sur les plans réticulaires (10-4) de la zircon monoclinique m-ZrO $_2$  (84.62° 2 $\Theta$ ). L'angle  $\psi$  varie par pas de 2 ° entre -38° and +38°. La contrainte moyenne  $\sigma_{\phi}$  déterminée dans le plan de la surface de l'échantillon est obtenu à partir de la pente  $(1 + \nu) \sigma_{\phi} / E$  calculé à partir de la droite qui relie  $\varepsilon$  et  $\sin^2 \psi$ , ou  $\varepsilon$  est la déformation, calculée avec  $\Delta d/d$ ,  $d$  étant l'espace interréticulaire. La profondeur moyenne sondée grâce à cette méthode est d'environ 15  $\mu\text{m}$ . Ces mesures à température ambiante ont mis en évidence que ces contraintes sont compressives et que la valeur des contraintes diminue quand l'épaisseur de la couche de pré-oxyde augmente, voir tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Contraintes à l'extérieur du pré-oxyde en fonction de l'épaisseur.

Epaisseur de pré-oxyde ( $\mu\text{m}$ )	Contraintes (MPa)
7	-900 $\pm$ 50
25,9	-630 $\pm$ 50
30	-230 $\pm$ 50

Une explication possible serait qu'en s'éloignant de l'interface métal/oxyde, les contraintes de compression liées à la croissance interne de la couche sont relaxées.

Ces contraintes vont également être relaxées lors de l'oxydation haute température comme le montre la figure 2.7. Ces résultats ont été obtenus, grâce à la DRX in-situ en température sous flux de gaz. A  $t=0$  la température est égale à l'ambiante.

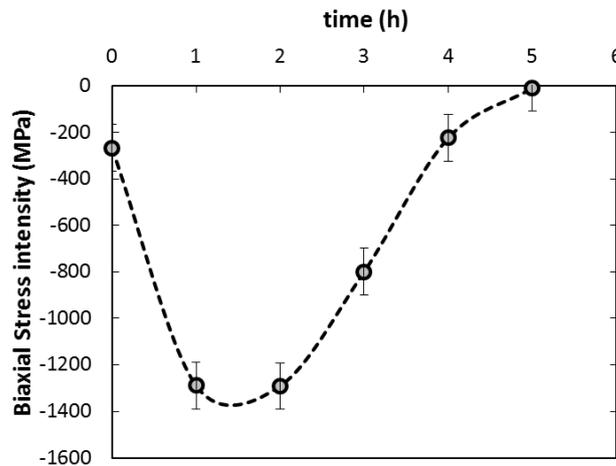


Figure 2.7 : Contraintes de croissance sur du pré-oxyde 30  $\mu\text{m}$ , oxydé à 850 °C sous air, rampe en température 30 °C/min,  $t=0$  correspond à la température ambiante (Duriez et al., In press).

### 3. Expériences en thermobalance

L'appareil d'analyse thermogravimétrique utilisé pour cette étude est une thermobalance TAG - 24 SETARAM comportant deux fours symétriques. Les fours sont chacun constitués d'un résistor en graphite permettant d'atteindre une température maximale de 1600 °C. La précision de la pesée est de 0,5 µg. L'effet de la poussée d'Archimède est compensé grâce à ce dispositif symétrique. Cela permet d'effectuer des décrochements en pression et en température en négligeant cette source d'erreur. Une plaquette en alumine non réactive, de dimensions comparables aux échantillons, est utilisée dans le four de référence. Les échantillons sont placés dans un panier grillagé en platine suspendu avec une tige en platine ou tungstène selon les expériences, et sont localisés au milieu du four dans la zone isotherme. Le platine a été choisi pour limiter les interactions à ces températures (750 – 950 °C). Ces paniers sont utilisés afin de récupérer les éventuels morceaux d'échantillons qui peuvent tomber lors d'oxydations prolongées et ainsi ne pas les perdre dans le suivi de la masse. Pour comparaison, des essais ont été faits en suspendant les échantillons directement aux tiges en platine et ont montré que l'utilisation de ces paniers n'interférait pas dans le suivi de la prise de masse. La prise de masse de l'échantillon au cours de l'essai engendre la déviation du fléau situé dans la tête de la thermobalance. Le fléau rejoint sa position initiale grâce à un courant électrique dont l'intensité est corrélée à la prise de masse de l'échantillon. Quelques essais avec des hautes pressions partielles de vapeur d'eau ont été réalisés sur une thermobalance non symétrique SETARAM SETSYS Evolution 1750 °C.

#### 3.1. Procédures expérimentales

La première température d'étude choisie a été 850 °C, en raison du rôle important de l'azote sur la vitesse d'oxydation et des précipités de nitrures de zirconium bien visible en microscopie optique. Une fois les conditions isothermes et isobares atteintes, le temps pour oxyder complètement l'échantillon est de quelques heures. Cela permet de bénéficier d'un temps suffisant pour l'étude des différents régimes cinétiques mais aussi la réalisation de décrochements en pressions partielles et en température.

Le protocole retenu, exposé à la figure 2.9, consiste à introduire l'échantillon à température ambiante dans le milieu gazeux étudié, à la fois pour des raisons pratiques : éviter l'initiation du processus de dégradation différente à chaque essai et être plus représentatif des conditions accidentelles. Ce même protocole avait été utilisé lors de la thèse de Lasserre (Lasserre-Gagnaire, 2013). Après avoir appliqué un vide ( $10^{-1}$  Pa), l'enceinte du four est balayée sous l'atmosphère sèche désirée et l'échantillon est soumis à une rampe en température de 10 °C.min<sup>-1</sup>. La vapeur d'eau est rajoutée au mélange gazeux une fois la température de 300 °C atteinte, pour éviter les problèmes de condensation dans la balance.

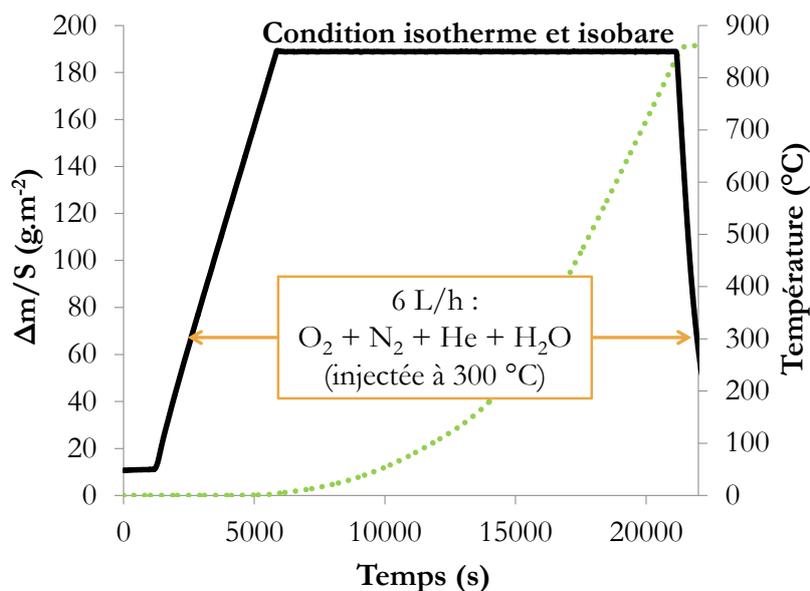


Figure 2.9 : Schéma du protocole expérimental.

A noter que la prise de masse de l'échantillon à cet instant est très faible ( $< 0,1 \text{ g.m}^{-2}$ ). La courbe prise de masse est suivie dans des conditions isothermes et isobares pendant un temps de palier en température qui peut varier selon les essais. L'échantillon est ensuite refroidi à une vitesse de  $50 \text{ °C.min}^{-1}$  toujours dans l'atmosphère choisie (la vapeur d'eau est retirée à  $300 \text{ °C}$ ). La vitesse de prise de masse (dérivée de la prise de masse par rapport au temps) est étudiée pour des mélanges de gaz : oxygène ( $\text{O}_2$ ), azote ( $\text{N}_2$ ), vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et hélium ( $\text{He}$ ) avec un débit de  $3 \text{ L.h}^{-1}$  dans chaque four (soit un débit total de  $6 \text{ L.h}^{-1}$ ). Les pressions partielles des gaz sont fixées à l'aide de débitmètres massiques. Elles ont été calculées de manière à éviter les situations de déficit en espèces réactives, les calculs sont donnés en annexe B. Les mélanges d'air et de vapeur d'eau sont délivrés par un générateur d'humidité contrôlée SETARAM WETSYS. Le gaz sec en entrée est divisé en deux voies : sèche et humide. Ces deux voies sont ensuite combinées et entrent dans la chambre de mesure d'humidité. La sonde d'humidité permet la mesure et la régulation du taux d'humidité relative par rétroaction sur les deux débitmètres massiques, tout en gardant un débit stable et constant.

### 3.2. Couplage spectromètre de masse

La thermobalance est couplée en sortie à un spectromètre de masse HIDEN HPR 20 QIC EGA, ce qui permet de suivre la composition des gaz en sortie de four en même temps que la prise de masse. Un spectromètre de masse mesure l'abondance relative des ions. Pour obtenir une mesure en termes de pressions partielles, il est nécessaire de rapporter le signal d'une espèce donnée à celui d'une espèce injectée en entrée ou en sortie de thermobalance et dont le débit est connu. L'hélium a été choisi (gaz non réactif), il est injecté en entrée de la thermobalance comme les autres gaz. Il est suivi au spectromètre de masse par le Pic 4. Les pics  $m/e$  (masse de l'ion produit/charge) 2, 18, 28, 32 sont suivis au cours du temps, puis sont normalisés par le Pic 4, un exemple est donné à la figure 2.10. De plus un blanc est fait pour chaque type de mélange gazeux

utilisé afin d'être soustrait. Selon la proportion des différentes espèces, deux détecteurs sont utilisés : un multiplicateur d'ions secondaires pour les espèces présentes en faibles quantités et une cage de Faraday pour les autres.

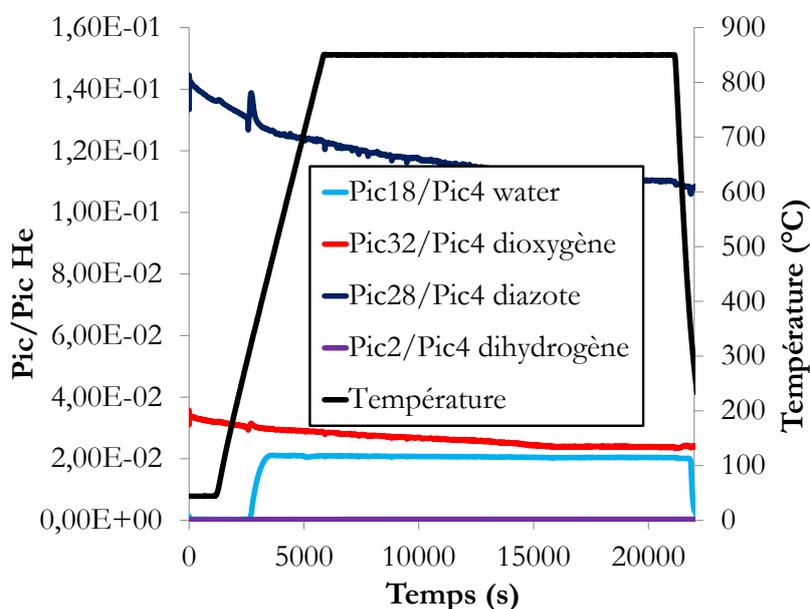


Figure 2.10 : Signaux normalisés par le Pic 4 et température dans le four ATG en fonction du temps.  
Atmosphère 80 hPa oxygène, 320 hPa azote, 50 hPa vapeur d'eau, complément Hélium.

Les incertitudes sont assez importantes, notamment du fait que les gaz ne sont pas détectés avec les mêmes détecteurs selon leur proportion. De plus, dans certaines expériences des fluctuations de pressions à l'intérieur du spectromètre de masse rendent difficile l'exploitation. Enfin, les signaux de fond sont parfois importants et variables avec le temps (dérive). Les mesures seront considérées comme semi-quantitatives.

### 3.3. Analyses des courbes expérimentales

Les données obtenues en thermobalance donnent la prise de masse globale de l'ensemble de l'échantillon. Cette prise de masse est normalisée par rapport aux dimensions initiales de l'échantillon ; une vitesse de prise de masse surfacique globale peut donc être calculée en dérivant par rapport au temps cette prise de masse surfacique globale, un exemple est donné à la figure 2.11. Des paniers en platine sont utilisés afin de récupérer les éventuels morceaux d'échantillons qui peuvent tomber lors d'oxydations prolongées et ainsi ne pas les perdre dans le suivi de la masse. Malgré l'utilisation de ces paniers il peut arriver que de petits morceaux d'échantillon tombent durant l'expérience ce qui donne lieu à des fluctuations rapide et ponctuelle de la vitesse, entouré par un rond rouge sur la figure 2.11.

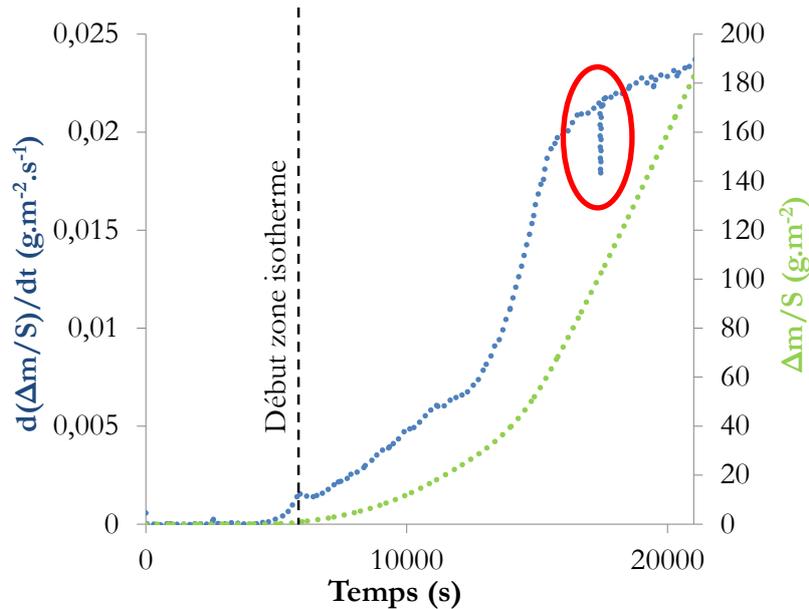


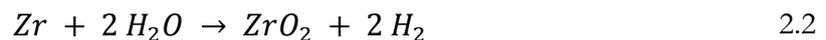
Figure 2.11 : Courbe de prise de masse surfacique en vert et vitesse de prise de masse en fonction du temps en bleu.

Cette vitesse de prise de masse surfacique globale va être par la suite utilisée pour étudier la cinétique (ou vitesse) de corrosion (ou d'oxydation). Le terme de *vitesse d'oxydation* sera réservé à la *vitesse de la réaction d'oxydation* et ne doit pas être confondu avec la *vitesse de prise de masse* qui ne reflète que la vitesse à laquelle des atomes viennent s'ajouter à l'échantillon.

#### 4. Expériences de couplage thermogravimétrie/calorimétrie

Le changement d'état physique ou chimique d'un matériau s'accompagne d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. La calorimétrie permet de mesurer le flux de chaleur entre un échantillon et une référence inerte au cours d'un cycle thermique, et ainsi d'en déduire les différentes évolutions structurales subies par l'échantillon au cours de ce cycle. L'appareil utilisé est une ATG-DSC SENSYS Evo de SETARAM. Il permet un suivi du flux de chaleur de réaction en parallèle de la prise de masse. Les essais ont lieu sous un balayage de gaz azote, oxygène et/ou vapeur d'eau.

Dans le cas de l'oxydation du Zy-4 la réaction est exothermique. Le dégagement de chaleur diffère selon la réaction considérée :



Cette propriété est utilisée afin d'estimer la proportion de chacun des oxydants participant à l'oxydation ainsi que pour valider le test de pseudo-stationnarité qui sera développée un peu plus loin dans ce chapitre et dont les résultats seront donnés au § 1.1 du chapitre 4.

## 5. Expériences en dilatométrie

Cette technique permet de suivre les variations dimensionnelles d'un échantillon en fonction de la température (en conditions anisothermes) ou du temps (en conditions isothermes).

Des mesures de dilatométrie sont conduites en isotherme grâce à un dilatomètre TMA 92 de SETARAM. L'idée étant d'affiner la connaissance de l'évolution de la dimension des échantillons lors de l'oxydation à haute température.

Ces expériences sont réalisées avec des tronçons de gaine en Zircaloy-4 vierge de 0,57 mm d'épaisseur et de 9,5 mm de diamètre externe. Ils sont soigneusement découpés à la scie à fil afin d'obtenir des cylindres de quelques mm de hauteur avec deux extrémités parallèles. Ils sont nettoyés à l'acétone et placés verticalement dans le dilatomètre. Une plaque en alumine est déposée à plat sur le haut de l'échantillon afin que le palpeur puisse venir mesurer le déplacement de cette plaque et permettre de remonter aux variations globales de la hauteur de l'échantillon, voir figure 2.12. La masse qu'applique le palpeur sur la plaquette en alumine est fixée à 5 g. Cette force appliquée ne semble pas influencer sur le comportement en dilatométrie ou fluage ; cela a également été observé dans la thèse de (Kaddour, 2004).

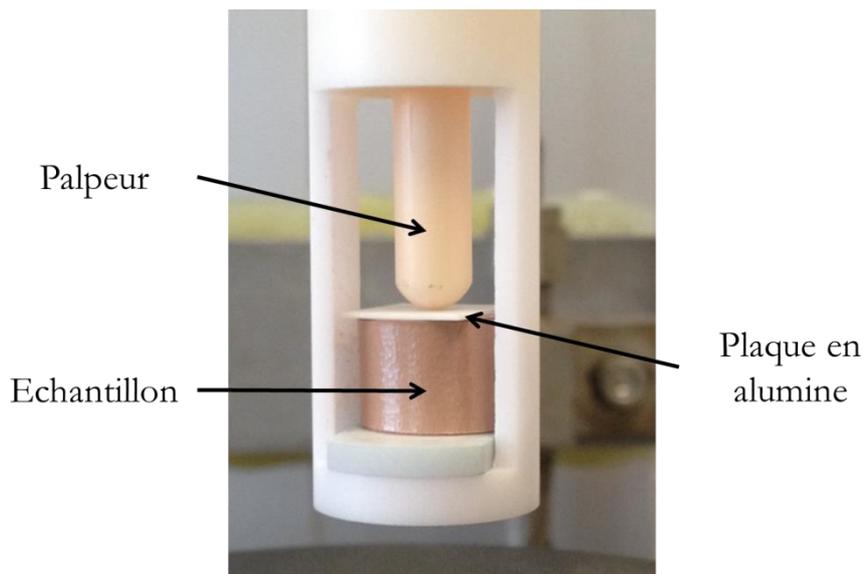


Figure 2.12 : Montage des essais de dilatométrie sur tube.

Après une rampe en température de 10 °C/min, comme pour les essais en thermobalance, l'échantillon est maintenu à la température désirée, sous un flux gazeux. Contrairement aux essais de thermogravimétrie, ces expériences sont réalisées avec une rampe en température effectuée sous He avec un débit d'environ 1 L/h et un palier isotherme sous air synthétique avec un débit de 1 L/h également. Des expériences en thermobalance ont montré que lorsque l'atmosphère oxydante est injectée à l'isotherme et que l'échantillon est vierge, l'ensemble de la surface de l'échantillon transite de manière assez rapide (environ 2h), pour atteindre un plateau de vitesse comme le montre la figure 2.13. En réalité la vitesse dans ce plateau continue lentement d'augmenter. Une légère prise masse a été constatée avant l'injection des gaz (dans le cas d'une injection à l'isotherme) probablement due à des micro fuites dans la thermobalance.

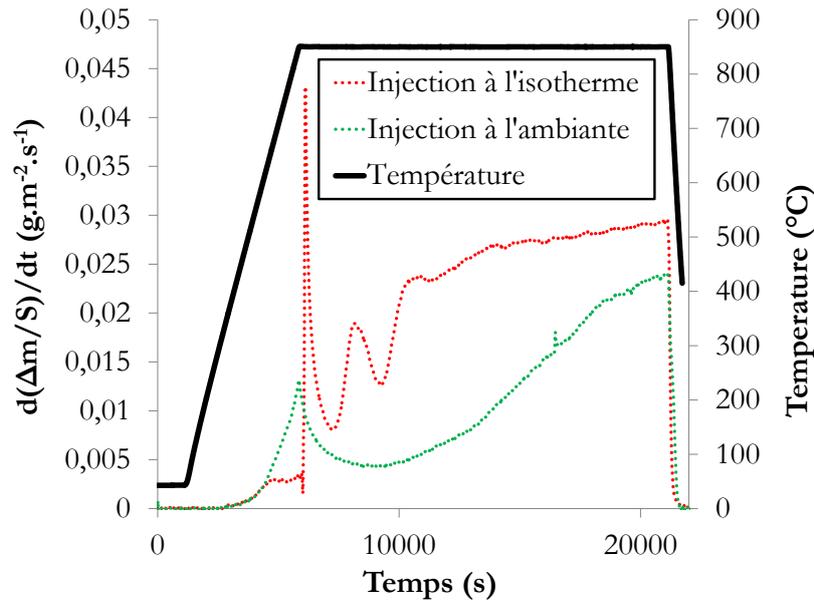


Figure 2.13 : Effet du moment d'injection des gaz sur la forme de la vitesse de prise de masse d'un échantillon vierge, en thermobalance à 850 °C sous air 40% - He 60% ; en rouge injection à l'isotherme, en vert injection à l'ambiante.

Ce protocole expérimental permet donc d'obtenir des échantillons recouverts rapidement et de façon homogène d'une couche d'oxyde, ce qui simplifie l'exploitation des résultats, voir annexe C. Les données ne sont exploitées qu'une fois la vitesse de prise de masse stabilisée, i.e. après ce temps d'homogénéisation d'environ 2 h. La mesure obtenue est le déplacement positif ou négatif du palpeur en fonction du temps. Ces expériences sont utilisées pour déterminer le fluage des échantillons.

## 6. Méthodes de caractérisations

### 6.1. Préparation métallographique des échantillons

Pour caractériser les couches d'oxydes formées sur les échantillons, un protocole standard est appliqué afin d'obtenir des poli-miroirs. Les échantillons sont enrobés à froid dans de la résine époxy. Ils sont ensuite polis mécaniquement à l'aide de l'appareil MECAPOL P320 Presi jusqu'au papier abrasif 4000, suivi d'une finition avec des suspensions diamantées (3 μm, puis 1 μm), et finalement d'un polissage mécano-chimique avec une suspension de silice colloïdale pendant environ 5 minutes. Ils sont abondamment rincés à l'eau, puis à l'éthanol et soigneusement séchés.

### 6.2. Microscopie optique

La microscopie optique a été effectuée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne à l'aide d'un microscope optique métallographique Olympus PMG3 et à l'IRSN Cadarache avec le microscope Keyence VHX-5000. Les modes champ clair et champ sombre permettent d'observer la structure de l'oxyde (poreux ou dense), et ainsi donner une idée de sa stœchiométrie (noir sous-stœchiométrique, blanc stœchiométrique).

### 6.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été réalisée avec un microscope électronique à balayage haute résolution MEB FEG Jeol JSM 6500F et le MEB FEG Zeiss SUPRA 55 VP. Afin d'éviter les effets de charges, les échantillons sont métallisés au moyen d'une couche de quelques nm de carbone ou d'or, déposée à la surface des échantillons avant observation. Les deux dépôts donnant lieu à des résultats comparables, le carbone a été préféré par la suite.

### 6.4. Dosage de la teneur en hydrogène

Les mesures de la teneur en hydrogène incorporé dans le métal après oxydation à haute température sont réalisées par fusion avec un analyseur de gaz Brücker ON/H-mat 286. La moitié de l'échantillon est prélevé, sablé pour retirer la couche d'oxyde et parfois une partie de la couche  $\alpha$ -Zr(O). Il est ensuite découpé en six morceaux pour réaliser six mesures à différents endroits de l'échantillon, puis un morceau est placé dans un creuset en graphite. Ce creuset est monté à haute température jusqu'à la fusion de l'échantillon. L'hydrogène présent dans l'échantillon est libéré sous forme gazeuse et évacué via un balayage argon à débit contrôlé utilisé comme gaz vecteur. Une cellule catharométrique mesure la différence de conductivité thermique entre le mélange Ar + H<sub>2</sub> et l'Ar (gaz de référence), ce qui permet de déterminer la concentration d'hydrogène dans le mélange. Ce signal, intégré sur toute la durée de la phase de relargage, permet de remonter à la quantité d'hydrogène dissout dans l'échantillon. La mesure est systématiquement calibrée par comparaison avec des standards de titane dont la teneur en hydrogène est connue. Une correction pour tenir compte de la concentration en hydrogène due à la consommation du métal est faite systématiquement, selon la formule :

$$\Delta[H]_{HT} = (1 - ECR_{HT}) \cdot [H]_{HT} - [H]_{PO} \quad 2.4$$

Avec :

-  $[H]_{HT} = H_f/m_f$ ,  $H_f$  : la quantité d'hydrogène présente dans le métal et  $m_f$  la masse de métal après oxydation à haute température ;

-  $[H]_{PO} = H_i/m_i$ ,  $H_i$  : la quantité d'hydrogène présente dans le métal et  $m_i$  la masse de métal avant oxydation à haute température ;

-  $ECR_{HT}$  : fraction du métal de l'échantillon pré-oxydé qui a été transformé en oxyde haute température. Il peut se calculer de la manière suivante (en considérant que l'intégralité du gain de masse sert à élaborer la couche d'oxyde, ce qui constitue une approximation car une partie de l'oxygène est dissout dans la couche  $Zr(O)$  :

$$ECR_{HT} = \Delta m_{HT} \cdot \frac{M(Zr)}{2 \cdot M(O) \cdot m_{m\acute{e}tal}} \quad 2.5$$

Avec :

- $\Delta m_{HT}$  : la prise de masse lors de l'oxydation à haute température (g) ;
- $m_{m\acute{e}tal}$  : la masse de métal dans l'échantillon pré-oxydé (g) ;
- $M(Zr)$  et  $M(O)$  : les masses molaires des atomes de zirconium et d'oxygène (g/mol).

La masse de métal  $m_{m\acute{e}tal}$  tient compte de la partie consommée lors de la formation du pré-oxyde.

## 6.5. Tomographie à rayons X

La tomographie à rayons X est une technique non destructive qui permet de générer une image en trois dimensions d'un objet, voir figure 2.14. L'appareil utilisé est un Phoenix Nanotom pour acquérir un ensemble d'images obtenues selon différentes orientations de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X. Un faisceau parallèle de rayons X d'intensité  $I$  est fourni par la source de rayons X, puis rendu monochromatique par le monochromateur. Ensuite, il traverse l'objet, puis est détecté par un détecteur bidimensionnel. L'intensité transmise  $I_x$  est obtenue grâce à la loi de Beer :

$$I_x = I_0 e^{-\int \mu(x) dx} \quad 2.6$$

Avec :

- $I_0$  : l'intensité incidente ;
- $I_x$  : l'intensité transmise ;
- $\mu$  : le coefficient d'atténuation ;
- $x$  : épaisseur de l'échantillon.

La reconstruction tomographique consiste alors à reconstituer la distribution 3D du coefficient d'atténuation  $\mu$ . Les images obtenues par tomographie aux rayons X sont en niveau de gris. Le niveau de gris caractérise le coefficient d'atténuation local et varie du blanc au noir sur une échelle allant de 0 à 255. La résolution est une mesure de la finesse des détails, et détermine la qualité d'une image. Elle est aussi la référence pour convertir le voxel à la dimension réelle. La résolution dépend de la taille de l'échantillon : plus la taille de l'échantillon est petite, plus la résolution est

élevée et les dimensions minimales de l'objet accessibles sont petites. Par exemple, l'image présentée à la figure 2.14 a été obtenue avec une taille de voxel de 7,5  $\mu\text{m}$ .

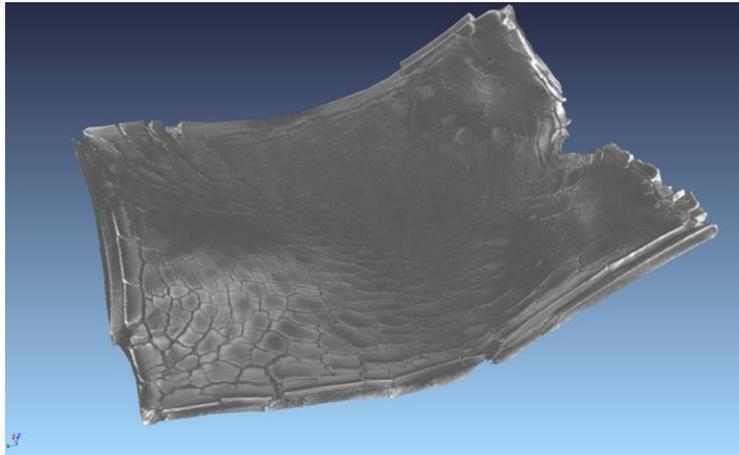


Figure 2.14 : Reconstruction par tomographie à rayons X d'une plaquette oxydée à 870 °C sous air – vapeur d'eau.

#### 6.6. Détermination de la concentration en isotope 18 de l'oxygène par spectrométrie Raman

Les mesures d'imagerie Raman ont été effectuées au LEPMI à Grenoble en utilisant un spectromètre RM1000 Renishaw. Ce spectromètre offre un bon compromis entre résolution spectrale, résolution spatiale et luminosité. Il est équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'air et d'un microscope. Un laser  $\text{Ar}^+$  avec une longueur d'onde excitatrice de 514 nm et une puissance de quelques milliwatts est focalisé sur la surface de l'échantillon à analyser. La lumière réémise par l'échantillon est analysée par un spectromètre optique. Les raies détectées sont la signature de pertes d'énergie (raies Stokes) ou de gains d'énergie (raies anti-Stokes) qui caractérisent l'interaction de la lumière incidente avec les modes de vibration du réseau. Les spectres sont acquis en utilisant un objectif de 50 $\times$ .

La principale composante des couches d'oxyde formées par oxydation thermique des alliages de zirconium est la zircone monoclinique ( $\text{m-ZrO}_2$ ). Le spectre de cette phase est composé de 15 pics sur l'intervalle de fréquences 100 - 900  $\text{cm}^{-1}$ . L'incorporation d'une certaine quantité d' $^{18}\text{O}$  dans cette couche modifie ce spectre. Cette modification est caractérisée par la variation de l'intensité des pics, de leur largeur ainsi que de leur déplacement de quelques  $\text{cm}^{-1}$ , comme le montre la figure 2.15.

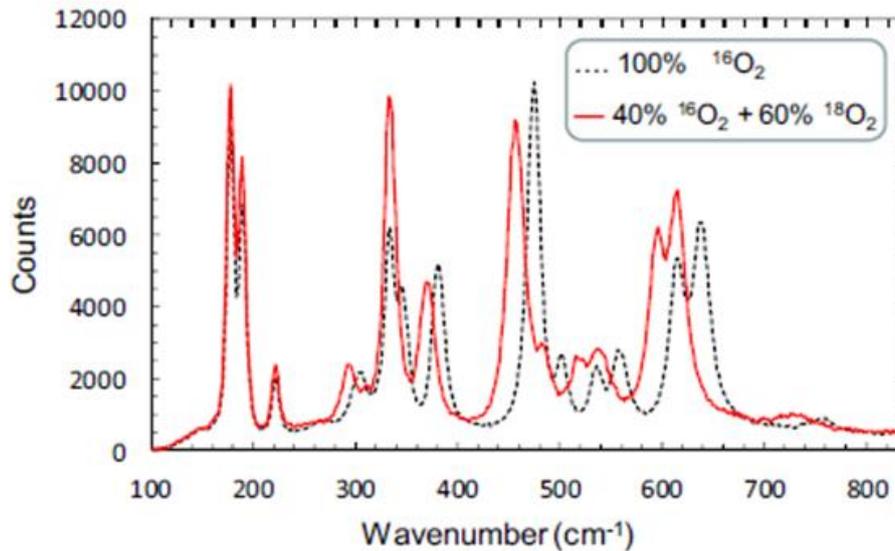


Figure 2.15 : Spectre Raman de poudre de zirconie sous  $^{16}\text{O}$  ou  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , tiré de (Guerain et al., 2015).

Le pic à  $475\text{ cm}^{-1}$  (en l'absence d' $^{18}\text{O}$  et de contraintes) est caractérisé par son intensité élevée et son éloignement des autres pics. Ce mode vibratoire est caractéristique d'un mouvement d'oxygène presque pur. Sa position est fortement décalée par la présence d'oxygène 18 dans le sous-réseau anionique de la zirconie. C'est donc ce pic qui est utilisé pour quantifier la concentration en oxygène 18 dans une couche d'oxyde.

Une étude réalisée sur des poudres standard de zirconie  $m\text{-Zr}(^{16}\text{O}_x^{18}\text{O}_{1-x})_2$  (fabriquées au laboratoire par oxydation totale de morceaux de Zircaloy-4) a permis de tracer le décalage du pic à  $475\text{ cm}^{-1}$  d'une part et la largeur à mi-hauteur de ce même pic d'autre part, en fonction de la teneur en  $^{18}\text{O}$ . Cette largeur est fonction du désordre de masse apporté par l'incorporation de  $^{18}\text{O}$  dans la zirconie. Le maximum de ce désordre est atteint à une teneur de 50%  $^{16}\text{O}$  et 50%  $^{18}\text{O}$ . Comme indiqué dans (Kasperski et al., 2017), ce décalage est estimé à environ  $0,27\text{ cm}^{-1} / ^{18}\text{O at. \%}$ .

Des cartographies sont réalisées à partir des coupes transversales de plaquettes de Zy-4 oxydées dans un mélange gazeux contenant de l' $^{18}\text{O}$ . Le faisceau laser est déplacé point par point sur une zone choisie par l'utilisateur. A chaque point de la zone d'examen correspond un spectre Raman qui peut être interprété en termes de teneur en oxygène 18. (Guerain et al., 2015) ont également montré que les effets de contraintes et d'alliage pouvaient modifier la position de cette raie mais qu'ils étaient faibles par rapport aux effets isotopiques.

## Méthodologie en cinétique hétérogène

Après la description des moyens expérimentaux mise en œuvre, cette deuxième section présente la méthodologie adoptée et la démarche pour étudier la cinétique d'oxydation.

A partir des années 1920, la cinétique hétérogène fait son apparition avec l'étude des réactions de l'air sur les métaux. Elle a ensuite été développée à partir des années 60 avec les travaux Delmon, Barret et Soustelle, notamment grâce à la théorie de la séparation de la réactivité et de la zone réactionnelle. Cette théorie permet de construire des modèles avec plus de sens physique que les modèles élaborés par l'approche classique qui donnent lieu à des lois où les paramètres d'ajustement varient selon la température, l'avancement de la réaction ou encore la géométrie, comme cela a été observé dans la partie étude bibliographique de ce manuscrit. La méthodologie, les grands principes et les lois mathématiques qui vont être utilisées dans cette étude sont tirés des articles (Soustelle et Pijolat, 1997) (Pijolat et al., 2005) (Pijolat et Soustelle, 2008) (Pijolat et al. 2011) (Soustelle, 2013) (Favergeon et al., 2017) et sont résumés dans cette section. Etant donné les nombreuses possibilités de cette méthode, seules les théories utilisées dans cette étude seront mentionnées ici.

### 1. Principe de la cinétique hétérogène

Les réactions hétérogènes mettent en jeu au moins trois phases. Dans le cas de réaction solide/gaz ces trois phases vont être : le solide initial A, le solide final B et l'atmosphère gazeuse en contact avec les phases solides :



Dans le cas de l'oxydation du zirconium par l'oxygène  $A = \text{Zr}$  ;  $B = \text{ZrO}_2$  et gaz =  $\text{O}_2$ . La transformation chimique du solide A en un solide B présente deux processus : la germination de la phase B et sa croissance. Ces deux processus peuvent être simultanés ou consécutifs et se dérouler en plusieurs réactions chimiques successives. Une réaction chimique se décrit selon un mécanisme constitué d'un ensemble d'étapes élémentaires se déroulant dans une seule zone réactionnelle au cours desquelles sont créés et/ou consommés des intermédiaires réactionnels. Une étape est considérée comme élémentaire si aucune espèce intermédiaire susceptible de se former ne peut être détectée par une expérience.

La modélisation des réactions en cinétique hétérogène repose sur plusieurs hypothèses, la pseudo-stationnarité, la décomposition de la vitesse en un produit de deux fonctions à variables séparées et le choix d'un modèle à un ou à deux processus. La validation de ces hypothèses va permettre de simplifier l'écriture du modèle, par exemple en remplaçant les équations différentielles des bilans en intermédiaires par des équations algébriques. Ces hypothèses doivent être vérifiées expérimentalement à partir de quatre tests qui sont présentés dans la suite de cette section.

### 1.1. Test de pseudo-stationnarité

Le premier test consiste à vérifier que le processus est un cas pseudo-stationnaire, l'équivalent de l'approximation de Bodenstein en cinétique homogène.

Les hypothèses de régimes cinétiques stationnaires ou pseudo-stationnaires permettent de simplifier la résolution des équations de bilan de matière sur les intermédiaires réactionnels en supposant constantes les quantités de matière d'espèces intermédiaires.

Dans un système réel, les concentrations en espèces intermédiaires sont égales à zéro en début et fin de réaction et passent par un maximum pendant la réaction.

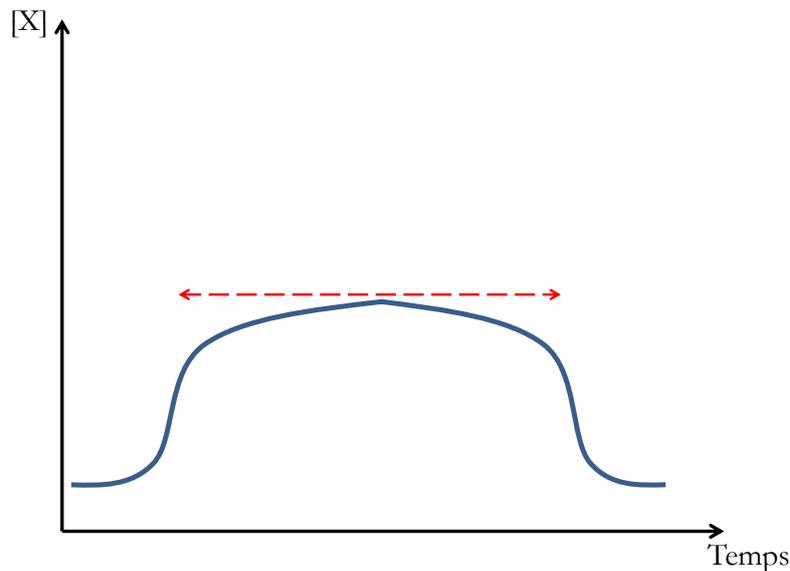


Figure 2.16 : Approximation de la quasi-stationnarité.

Pour pouvoir utiliser l'approximation, il est nécessaire que les concentrations  $[X]$ , soient faibles et que le profil de concentration soit constant en dehors du début et de la fin de réaction comme le montre la figure 2.16. Soit pour une espèce  $X$  :

$$\frac{d[X]}{dt} \cong 0 \quad 2.8$$

Avec  $[X]$  petit.

Le système est alors qualifié de quasi-stationnaire.

La différence avec la cinétique homogène réside dans le fait que dans la plupart des cas de réaction hétérogène, la zone réactionnelle varie. L'approximation sera valable si les dimensions des zones réactionnelles évoluent lentement au cours du temps.

La concentration est dans ce cas liée à la quantité de matière  $\{X\}$  par :

$$[X] = \frac{\{X\}}{V} \quad 2.9$$

Par dérivation :

$$\frac{d\{X\}}{dt} = V \cdot \frac{d[X]}{dt} + [X] \cdot \frac{dV}{dt} \quad 2.10$$

Si le système est pseudo-stationnaire il respecte la condition de l'équation 2.8 et :

$$\frac{dV}{dt} \cong 0 \quad 2.11$$

Pour valider cette hypothèse un test consiste à acquérir des courbes de vitesse par deux moyens expérimentaux indépendants. Dans le cas où le système est pseudo-stationnaire, les courbes doivent pouvoir se superposer via un coefficient de proportionnalité.

Ce test peut être fait en couplant la thermogravimétrie, qui permet d'obtenir la dérivée de la prise de masse par rapport au temps  $\frac{d\Delta m}{dt}$  et la calorimétrie, qui donne le flux de chaleur Q dégagée par la réaction  $\frac{dQ}{dt}$ .

Le flux de chaleur correspond à la somme des produits des vitesses  $v_i$  par la variation d'enthalpie  $\Delta H_i$  de chaque étape élémentaire i de la réaction :

$$\frac{dQ}{dt} = \sum v_i \cdot \Delta H_i \quad 2.12$$

En régime pseudo stationnaire :

$$\frac{dQ}{dt} = v \sum \lambda_i \cdot \Delta H_i = v \cdot \Delta H \quad 2.13$$

Où  $\Delta H$  est la variation d'enthalpie de la réaction bilan et  $\lambda_i$  le coefficient multiplicateur attribué à chaque étape élémentaire i.

La vitesse de prise de masse, quant à elle est proportionnelle à la vitesse de l'étape responsable de la prise de masse, notée  $v$ , dans le cas de l'oxydation du zirconium :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = 2 \cdot M(O) \cdot v \quad 2.14$$

Où M(O) est la masse molaire de l'oxygène (16 g/mol).

De ces deux précédentes relations, 2.13 et 2.14, il est possible d'écrire :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{2 \cdot M(O)}{\Delta H} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad 2.15$$

Ainsi, si le système est pseudo-stationnaire, les deux grandeurs sont reliées par un coefficient de proportionnalité  $\frac{2 \cdot M(O)}{\Delta H}$ . Il sera donc possible par cette expérience de remonter à l'enthalpie de la réaction étudiée.

La validation de ce test permet d'exprimer le degré d'avancement par rapport à n'importe quels constituants principaux de la réaction, il sera identique pour tous les constituants.

## 1.2. Test de séparation des variables, physico-chimiques et morphologiques : $\Phi \cdot S_m$

Le but de ce test est de mettre en évidence la séparation de la réaction chimique et de la zone réactionnelle. Si ce test est validé, une réaction effectuée sur divers échantillons de formes et dimensions différentes mais dans les mêmes conditions physico-chimiques (par exemple pressions partielles et température), a une réactivité équivalente  $\Phi$ , seule la fonction spatiale  $S_m$  est modifiée. La réciproque est également vraie, si les conditions physico-chimiques sont modifiées d'une expérience à l'autre, pour une même géométrie et dimension d'échantillon, la forme de la fonction spatiale  $S_m$  reste la même et seule la réactivité  $\Phi$  change. Si ce test est validé, il permet d'écrire l'équation de vitesse sous la forme :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = B_0 \cdot \Phi(T, P_i) \cdot S_m(t, \gamma) \quad 2.16$$

Cette équation sépare la vitesse (de prise de masse dans cette étude), en un produit des deux fonctions. La fonction de réactivité surfacique de croissance  $\Phi$  ( $T, P_i \dots$ ) ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) qui dépend des variables thermodynamiques et la fonction spatiale  $S_m$  ( $t, \gamma$ ) ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) qui dépend des variables géométriques via le temps. Dans ce cas, le mécanisme de croissance prend une importance particulière car c'est généralement l'une de ses étapes appelée l'étape limitante qui est supposée contrôler la vitesse de la réaction globale. En effet le cas d'une germination lente et d'une croissance instantanée est rare. Cependant, la germination est prise en compte dans la fonction géométrique, via le paramètre  $\gamma$  qui est la fréquence surfacique de germination. Le terme  $B_0$  est un coefficient de proportionnalité dans le cas présent  $B_0$  en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ , s'exprime selon :

$$B_0 = \frac{n_0 \cdot M(O_2)}{S} \quad 2.17$$

Avec  $n_0$  le nombre de mole initiale de métal.

La validation de cette hypothèse nécessite la mise en place d'un test basé sur la méthode des décrochements. Cette méthode a été décrite par Delmon (Delmon, 1969) et Barret (Barret, 1973). Elle consiste à réaliser, au cours de l'expérience, un changement brutal de l'une des variables thermodynamiques du système (pression partielle de gaz ou température). Un exemple de décrochement en température est donné à la figure 2.17.

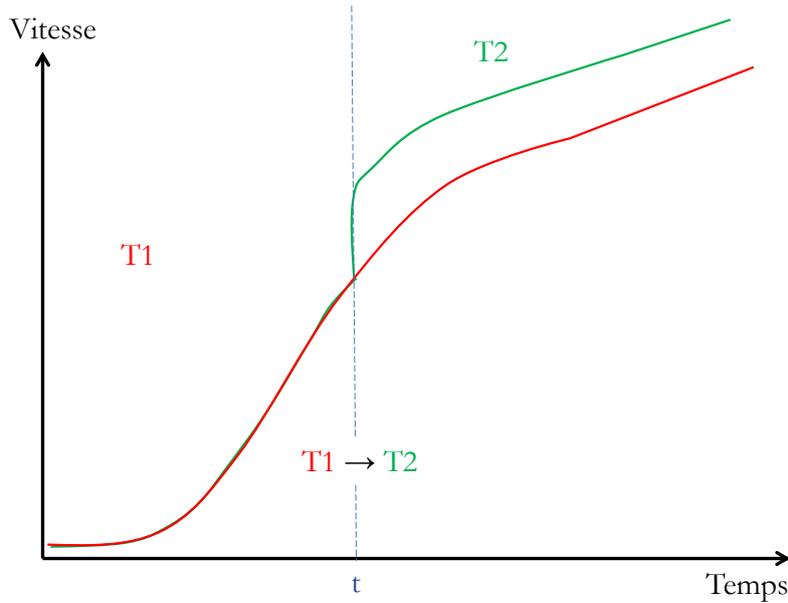


Figure 2.17 : Méthode des décrochements, exemple de la température.

Pour chaque décrochement effectué à un degré d'avancement donné, le rapport ci-dessous est calculé :

$$\frac{\left(\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt}\right)_{\text{après}}}{\left(\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt}\right)_{\text{avant}}} = \frac{\Phi(\text{après}) \cdot S_m(\text{après}) \cdot B_0}{\Phi(\text{avant}) \cdot S_m(\text{avant}) \cdot B_0} \quad 2.18$$

Ces décrochements faits de manière très rapide permettent de s'affranchir de la fonction  $S_m$  en considérant que cette fonction géométrique n'a que très peu évolué au cours du décrochement (hypothèse validée par le test de pseudo-stationnarité qui montre que les zones réactionnelles varient lentement). Si quel que soit ce degré d'avancement, le rapport des vitesses (i.e. le rapport des valeurs prises par la fonction  $\Phi$ ) est inchangé, le test est validé et la vitesse de prise de masse peut effectivement être écrite selon l'équation :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = B_0 \cdot \Phi(T, P_i) \cdot S_m(t, \gamma) \quad 2.19$$

Comme évoqué précédemment, les modèles en cinétique hétérogène reposent sur l'approximation de l'étape limitante c'est-à-dire qu'une des étapes élémentaires du mécanisme, beaucoup plus lente que les autres est supposée « imposer » sa vitesse à la réaction, le plus souvent une étape de croissance. Les autres étapes ont alors des constantes de vitesses infiniment grandes en comparaison. Si le test de pseudo-stationnarité et celui de  $\Phi \cdot S_m$  sont validés, l'hypothèse de l'étape limitante est alors confirmée et la réactivité surfacique de croissance est indépendante du temps en conditions isotherme et isobare.

### 1.3. Test du modèle à un ou deux processus : $f(\alpha)$

Par ce test, il est possible d'étudier si l'histoire de l'échantillon a une influence sur la vitesse. Pour ce test (une fois validé le test du  $\Phi \cdot S_m$ ) deux expériences sont effectuées dans des conditions thermodynamiques initiales différentes. Dans l'une de ces expériences, un décrochement est effectué de manière à revenir dans les mêmes conditions que l'autre expérience. La figure 2.18 montre un exemple de résultat dans le cas d'un modèle à un ou à deux processus.

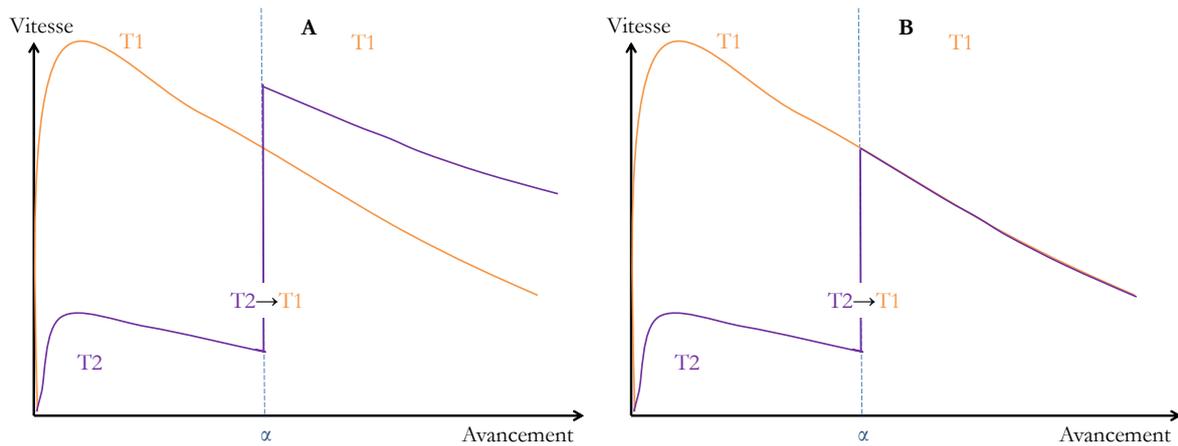


Figure 2.18 : Test  $f(\alpha)$  en pression, (A) modèle à deux processus, (B) modèle à un processus.

Après ce décrochement, les conditions expérimentales de ces deux expériences sont identiques par conséquent la réactivité est la même. En comparant les courbes obtenues après le décrochement, il est possible d'en conclure que :

- Le modèle est à deux processus (germination et croissance) si les courbes ne se superposent pas, c'est-à-dire qu'il y a un effet de l'histoire de l'échantillon sur la fonction d'espace, figure 2.18 (A) ;
- Le modèle est à un processus (germination ou croissance) si les courbes sont confondues, c'est-à-dire qu'il n'y pas d'effet de l'histoire de l'échantillon, et donc la fonction spatiale ne dépend que du degré d'avancement, figure 2.18 (B).

La loi de vitesse peut dans le cas d'un modèle à un processus s'exprimer de cette manière :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = B_0 \cdot \Phi(T, P_i) \cdot S_m(\alpha) \quad 2.20$$

Dans cette expression de vitesse, l'avancement est séparé de la réactivité.

### 1.4. Test d'affinité

Ce test est basé sur la possible existence d'une relation d'affinité entre des courbes cinétiques isothermes et isobares d'expériences effectuées dans des conditions différentes de température et/ou de pressions partielles. Si les vitesses sont proportionnelles entre elles quel que soit le degré

d'avancement, voir figure 2.19, la transformation est compatible avec un modèle à un processus (même principe que le test  $f(\alpha)$ , voir annexe D).

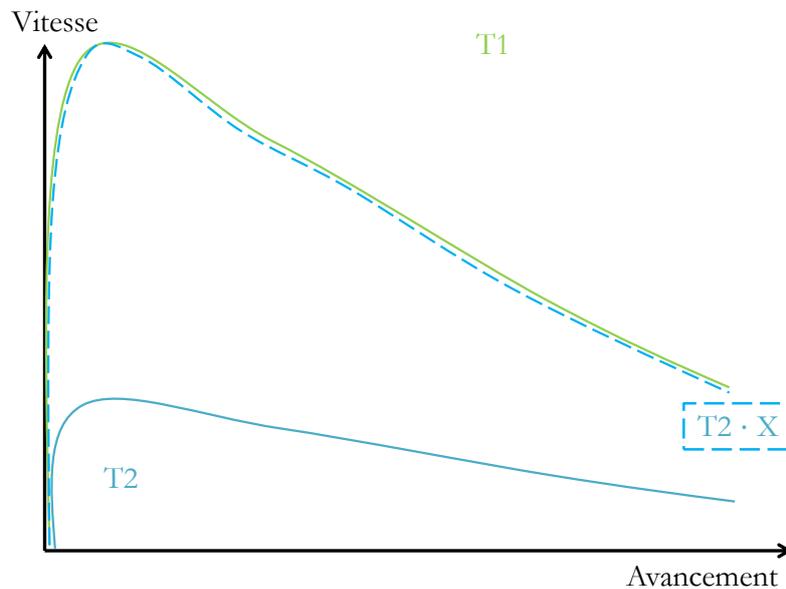


Figure 2.19 : Test d'affinité, exemple de la température avec  $X$  comme coefficient de proportionnalité.

## 2. Mise en œuvre

Le but de cette étude étant de déterminer une loi cinétique de d'oxydation de la gaine de combustible en Zy-4 en conditions accidentelles types dénoyage de piscine ; cela revient à définir une loi cinétique en fonction du temps et des variables comme la température et la pression partielle des différents gaz. En conséquence, l'élaboration de ce modèle cinétique requiert de déterminer l'expression des fonctions  $\Phi$  et  $S_m$ . La démarche mise en œuvre se décompose en deux temps.

Premièrement, il faut établir expérimentalement les paramètres influents sur la vitesse de réaction. Les méthodes expérimentales ont été détaillées dans la première partie de ce chapitre, les résultats sont donnés dans le chapitre 3. Certains paramètres ont été fixés :

- Le matériau du Zircaloy-4, principalement sous forme de plaquette ;
- La gamme de température 750 - 950 °C ; comme vu dans l'analyse bibliographique au chapitre 1, les cinétiques de dégradation et l'effet de la présence de l'azote à ces températures sont importants ;
- Les gaz utilisés oxygène, azote, vapeur d'eau ; gaz susceptibles d'être présents dans le cas d'accident type dénoyage de piscine de stockage.

Deuxièmement, l'objectif est d'expliquer ces dépendances au moyen de mécanismes réactionnels, grâce à différentes réactions et aux étapes élémentaires qui les composent ; à la structure des échantillons, leurs évolutions au cours de la dégradation et la détermination de zones réactionnelles. Ceci est l'objet du chapitre 4 de ce manuscrit.



## Chapitre 3 : Réactivité et zones réactionnelles

Dans ce chapitre, les principaux résultats cinétiques obtenus grâce aux expériences de thermogravimétrie sur des échantillons de Zircaloy-4 vierge et pré-oxydé sont exposés. La morphologie, la composition, la structure et l'évolution des couches d'oxyde et de l'échantillon ont été caractérisées grâce à la microscopie optique et électronique, la dilatométrie, les mesures de la teneur en hydrogène, la spectroscopie Raman et la spectrométrie de masse. Un récapitulatif des différentes conditions expérimentales est donné au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Conditions de débits et de pressions partielles utilisées dans les expériences en thermobalance.

Débits (L/h)					Pressions partielles* (hPa)			
He	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	total	P(H <sub>2</sub> O)	P(O <sub>2</sub> )	P(N <sub>2</sub> )	N° condition
3,60	0	0,48	1,92	6	0	80	320	1
3,42	0,18	0,48	1,92	6	30	80	320	2
<b>3,30</b>	<b>0,30</b>	<b>0,48</b>	<b>1,92</b>	<b>6</b>	<b>50</b>	<b>80</b>	<b>320</b>	<b>3 (référence)</b>
3,12	0,48	0,48	1,92	6	80	80	320	4
3,00	0,60	0,48	1,92	6	100	80	320	5
1,92	1,68	0,48	1,92	6	280	80	320	6
0	0	1,2	4,80	6	0	200	800	7
3,12	0,30	0,66	1,92	6	50	110	320	8
3,48	0,30	0,3	1,92	6	50	50	320	9
3,78	0,30	0	1,92	6	50	0	320	10
4,92	0,30	0,48	0,30	6	50	80	50	11
2,34	0,30	0,48	2,88	6	50	80	480	12
5,7	0,30	0	0	6	50	0	0	13
5,52	0	0,48	0	6	0	80	0	14
4,08	0	0	1,92	6	0	0	320	15
5,22	0,30	0,48	0	6	50	80	0	16

\*pour une pression totale égale à 1000 hPa

### 1. Reproductibilité des courbes en thermogravimétrie

A la suite des premiers essais, une très bonne reproductibilité de la vitesse de prise de masse a été observée sur des échantillons pré-oxydés durant l'intégralité de l'expérience. Un exemple obtenu dans des conditions expérimentales de pressions partielles des différents gaz, de température et d'épaisseur de pré-oxyde identiques est présenté à la figure 3.1 (A).

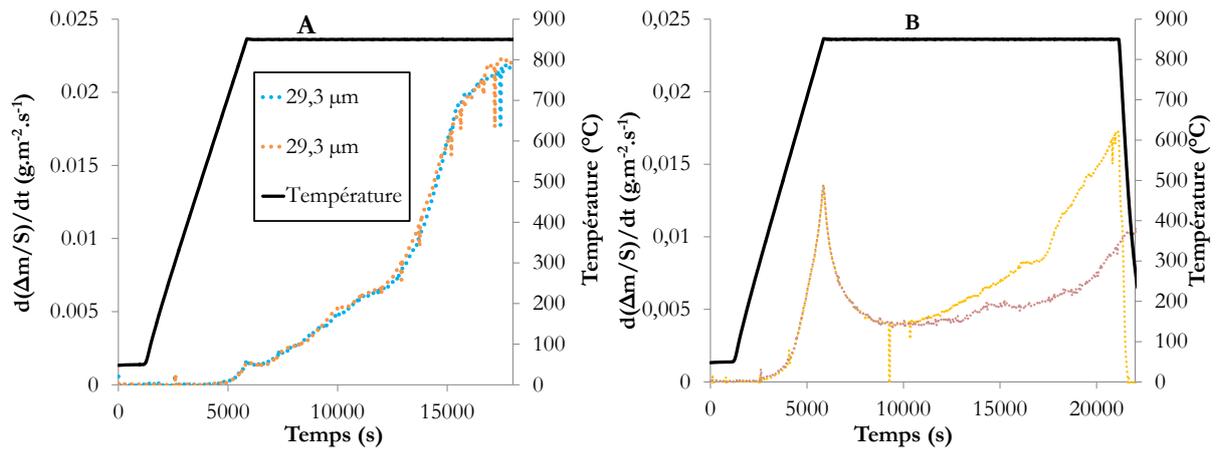


Figure 3.1 : Reproductibilité des courbes de vitesse de prise de masse pour des plaquettes (A) pré-oxydées avec une épaisseur de pré-oxyde de 29,3  $\mu\text{m}$  et (B) vierges, en condition 3 (air et vapeur d'eau) à 850  $^{\circ}\text{C}$ .

Le même type d'essai de reproductibilité a été réalisé sur des plaquettes vierges. La figure 3.1 B présente le résultat de ces essais. Ces derniers sont reproductibles dans le domaine pré-transitoire et non reproductibles dans le domaine post-transitoire, la transition se situant aux environs de 10000 s sur le graphique. Ce résultat, obtenu sous air et vapeur d'eau, est cohérent avec les résultats obtenus sur plaquettes vierges sous air à 850  $^{\circ}\text{C}$ , par Lasserre (Lasserre-Gagnaire, 2013). Le caractère aléatoire de l'apparition des zones dans le domaine post-transitoire, et ce sur un échantillon de petite taille, avait été mis en avant pour expliquer la non reproductibilité de ses essais.

## 2. Effet du pré-oxyde

Afin d'évaluer l'effet de la couche de pré-oxyde, des essais d'oxydation sur des échantillons vierges et pré-oxydés ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales (condition 3, à 850  $^{\circ}\text{C}$ ) et les résultats obtenus sont comparés à la figure 3.2.

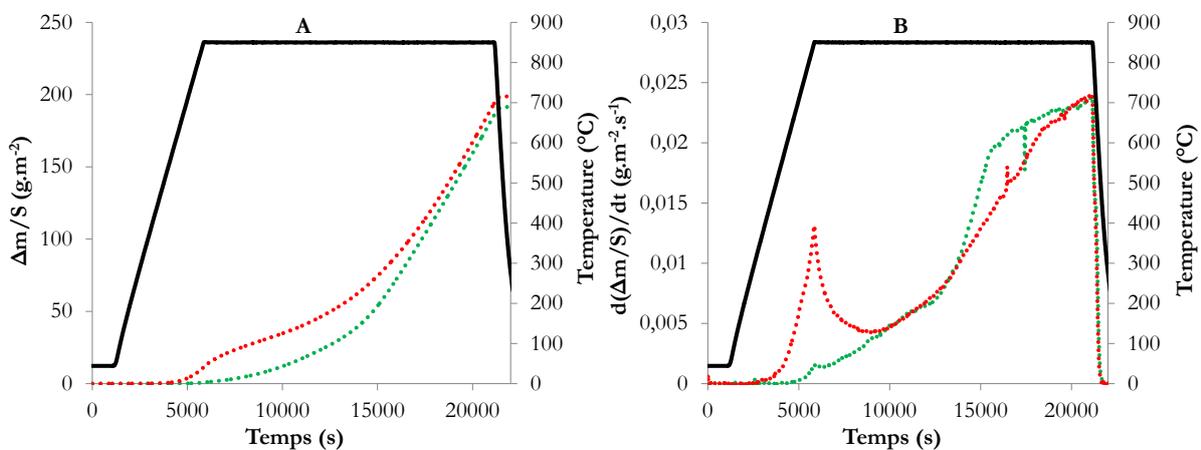


Figure 3.2 : Influence de la pré-oxydation sur (A) la prise de masse, (B) la vitesse de prise de masse à 850  $^{\circ}\text{C}$ , en condition 3 (air et vapeur d'eau). Plaquette vierge en rouge, plaquette pré-oxydée en vert.

L'analyse des courbes obtenues avec des échantillons vierges met en évidence que le gain de masse débute pendant la montée en température et un pic de vitesse est observé en début de palier isotherme. Il correspond à l'oxydation rapide du métal et à la formation d'une couche d'oxyde dense. Après ce pic de vitesse, la vitesse de prise de masse diminue avant d'augmenter à nouveau. La diminution de la vitesse de prise de masse est caractéristique d'un régime contrôlé par la diffusion des lacunes d'oxygène dans la couche d'oxyde (voir chapitre 1 § 3.1.1). L'augmentation de vitesse est quant à elle imputable à l'apparition aléatoire de nodules d'oxyde post-transitoire. Le pic de vitesse au début du palier isotherme est environ dix fois plus faible dans le cas d'échantillons pré-oxydés. Sur ces échantillons, la seule partie de métal « nue » est celle à l'aplomb des fissures formées aux niveaux des arêtes dans le pré-oxyde <sup>3</sup> (cf. figure 2.6). Les deux régimes cinétiques existants sur le Zy-4 vierge ne sont pas retrouvés sur les plaquettes pré-oxydées. L'analyse des courbes obtenues avec des échantillons pré-oxydés montre que la vitesse de prise de masse augmente continuellement et trois domaines se distinguent sur la figure 3.2 (B) :

- Un domaine avec une augmentation de vitesse modérée entre 6000 et environ 12000 s ;
- Une augmentation de vitesse importante entre environ 12000 et 16000 s ;
- Et enfin un dernier domaine après 16000 s où l'augmentation de vitesse est plus faible.

En comparant les courbes de vitesse de prise de masse des échantillons pré-oxydés et des échantillons vierges, un effet protecteur du pré-oxyde est observé en début d'oxydation. La prise de masse d'un échantillon vierge est supérieure pour un même temps d'oxydation à celle d'un échantillon pré-oxydé. A la fin de l'expérience, les deux courbes de prises de masse ainsi que celles de vitesses se confondent. Cet effet protecteur est donc limité dans le temps. Cela a également été observé sur des gaines pré-oxydées puis oxydées à haute température sous vapeur d'eau dans des conditions représentatives d'un accident de type APRP (Le Saux et al., 2011).

## 2.1. Evolution du pré-oxyde dans le temps

Cet effet protecteur limité dans le temps a conduit à s'intéresser à l'évolution des échantillons durant l'oxydation à haute température. Des expériences avec différentes durées de palier isotherme à 850 °C, en condition 3, ont été menées sur des plaquettes pré-oxydées. Des images des deux faces de ces plaquettes sont données à la figure 3.3.

---

<sup>3</sup> Cela représente moins 0,001 % de la surface totale de l'échantillon, si la largeur de l'arête est considérée comme égale à 1 µm.

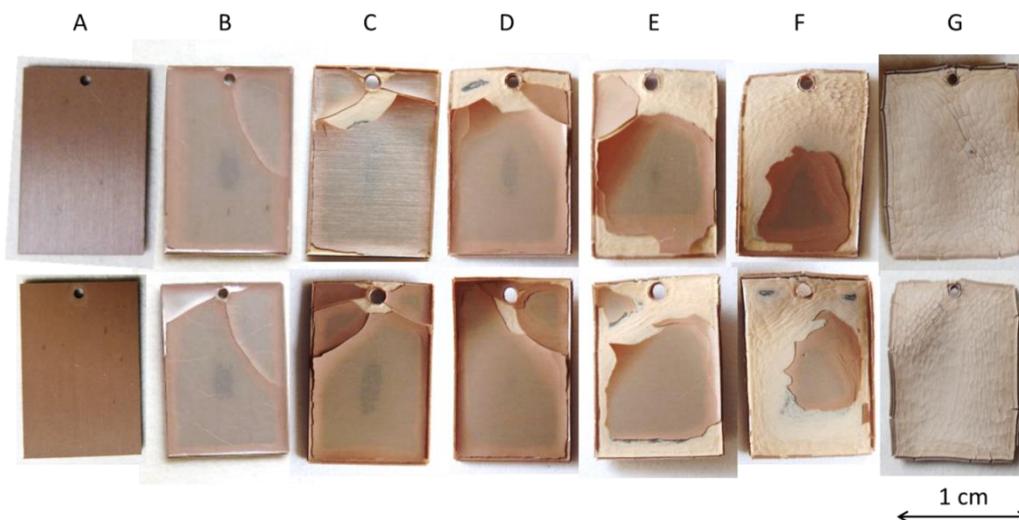


Figure 3.3 : Evolution des plaquettes pré-oxydées (épaisseur de pré-oxyde d'environ  $32,5 \mu m$ ) oxydées en condition 3 (air et vapeur d'eau) à  $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant (A) 0 s ; (B) 7500 s ; (C) 8700 s ; (D) 9600 s ; (E) 11400 s ; (F) 12600 s ; (G) 15300 s.

Ces images permettent de constater le décollement progressif du pré-oxyde. Les échantillons présentent différentes zones :

- Des zones avec du pré-oxyde : au centre des échantillons (B, C, D, E et F) et de l'échantillon (A) non oxydé à haute température ;
- Des zones sans pré-oxyde : bords des échantillons (C, D, E et F) et échantillon (G) qui ne possède plus du tout de pré-oxyde ;
- Des zones de transition avec du pré-oxyde décollé, qui sont localisées entre les deux zones précédemment décrites.

De plus, un changement de couleur du pré-oxyde est observé lorsque ce dernier est amené à haute température. L'échantillon (A) qui n'a pas été oxydé à haute température, est plus clair que le centre des échantillons (B, C, D, E et F) qui apparaît plutôt gris. Ces différences de couleur peuvent être interprétées comme des différences de stœchiométrie, (Duriez et al., 2008) (Negyesi et Amaya, 2017) (Idarraga, 2011) (Le Saux et al., 2011). Il est probable que ce pré-oxyde gris soit effectivement sous-stœchiométrique car une part de l'oxygène s'est dissout à haute température dans le métal pour former la phase  $\alpha\text{-Zr(O)}$ .

Le paragraphe précédent a montré que le pré-oxyde jouait un rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation haute température, tout du moins en début d'oxydation. La figure 3.4 permet de mettre en évidence que l'oxydation s'amorce au niveau de défauts dans cette couche de pré-oxyde (fissures dans le pré-oxyde au niveau des arêtes, du trou réalisé pour suspendre les plaquettes, ...), elle progresse ensuite de manière plus ou moins régulière vers le centre de l'échantillon et est associée au décollement du pré-oxyde.

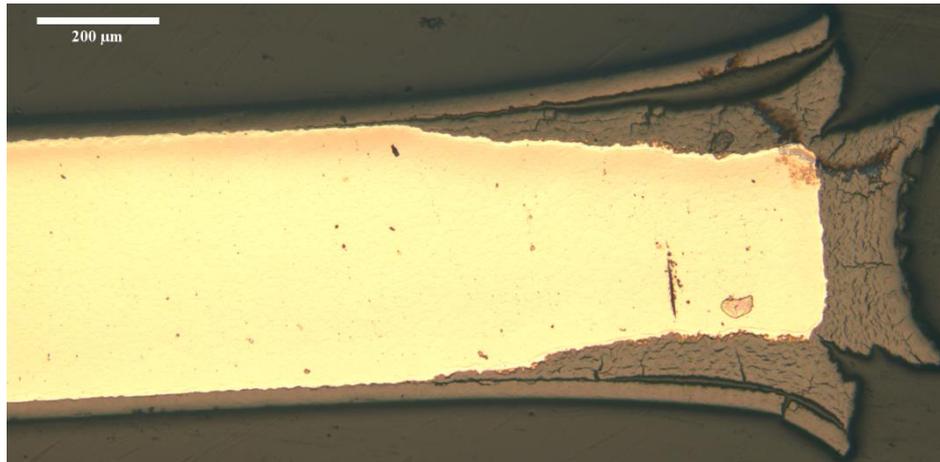


Figure 3.4 : Image en microscopie optique d'un échantillon sous condition 3 (oxygène, azote et vapeur d'eau) à 850 °C pendant 7500 s (échantillon B figure 3.3), zoom sur un bord.

La géométrie des échantillons utilisés, des plaquettes, induit une perte rapide de l'ensemble du pré-oxyde étant donné les nombreuses zones d'initiations possibles par rapport à la taille de la plaquette. Cela signifie que la géométrie des échantillons sera à prendre en compte dans l'exploitation des résultats.

## 2.2. Effet de l'épaisseur du pré-oxyde

Les couches de pré-oxyde formées à 425 °C, sous oxygène et vapeur d'eau, présentent une certaine dispersion d'épaisseur comme cela a déjà été mentionné au chapitre 2 section matériel et méthode § 1. Des expériences réalisées à 850 °C, en condition 3, ont permis de mettre en lumière que cette épaisseur impacte la vitesse de prise de masse. La figure 3.5 montre qu'après un début d'oxydation reproductible, jusqu'à environ 6000 s après le début du palier isotherme (soit 12000 s sur le graphique), la vitesse de prise de masse dépend de l'épaisseur de pré-oxyde présent initialement à la surface de la plaquette.

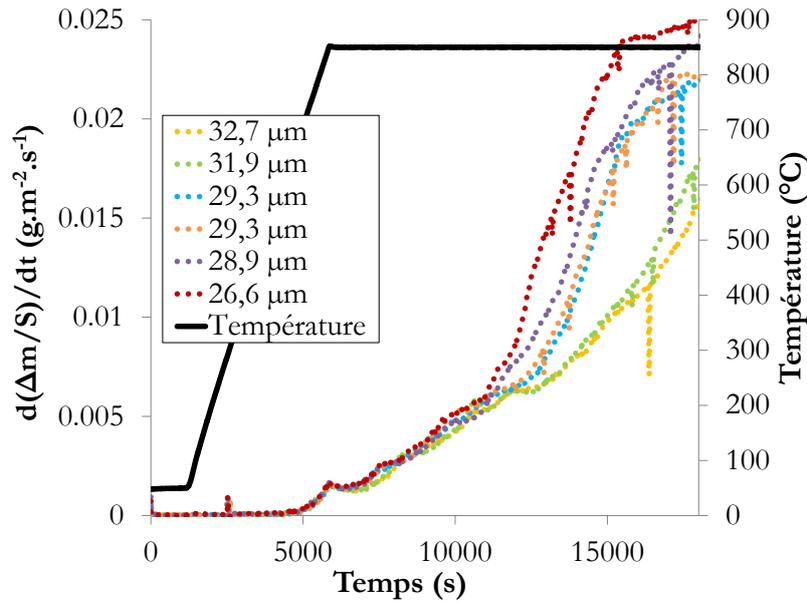


Figure 3.5 : Effet de l'épaisseur de pré-oxyde sur la vitesse de prise de masse, en condition 3 (air et vapeur d'eau) à 850 °C.

Une vitesse de prise de masse plus faible est observée pour des échantillons présentant des épaisseurs de pré-oxyde plus importantes. Dans cette étude, la gamme d'épaisseur disponible était restreinte (entre 25,7 et 35,4  $\mu\text{m}$ ), et les incertitudes sur ces épaisseurs ( $\pm 1,7 \mu\text{m}$ ) sont importantes. Il n'a donc pas été possible d'obtenir une loi corrélant la vitesse de prise de masse à l'épaisseur de pré-oxyde. Néanmoins, lors de l'exploitation des données, une attention particulière a été portée pour déterminer si les différences observées pouvaient être imputables à des différences d'épaisseur de la couche de pré-oxyde. Un essai réalisé dans les mêmes conditions d'oxydation, avec une épaisseur de pré-oxyde beaucoup plus faible (7  $\mu\text{m}$ ), a montré des variations de vitesse de prise de masse très différentes, voir figure 3.6.

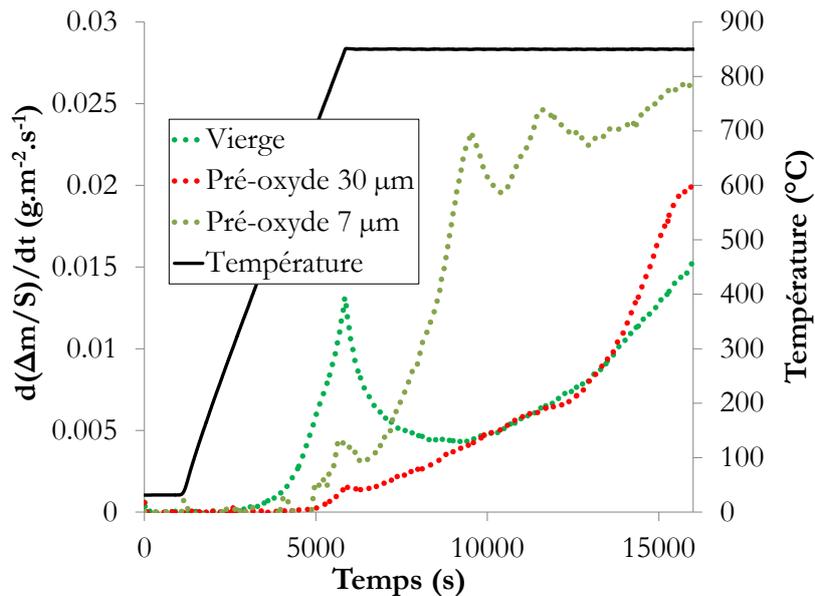


Figure 3.6 : Effet de l'épaisseur de pré-oxyde sur la vitesse de prise de masse, en condition 3 (air et vapeur d'eau) à 850 °C.

### 2.3. Conclusion sur l'effet du pré-oxyde

Dans cette première partie de résultats expérimentaux, il a été démontré qu'un effet protecteur du pré-oxyde existait sur des plaquettes oxydées à haute température en atmosphère air et vapeur d'eau. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par Kasperski et al. (Kasperski et al., 2018) sur des tubes en Zy-4 oxydés sous air à 850 °C.

La comparaison avec des échantillons vierges a permis de mettre en évidence que cet effet est limité dans le temps. Cette perte d'effet protecteur a pu être associée au décollement de la couche de pré-oxyde grâce à des observations macroscopiques d'essais arrêtés à différents temps d'oxydation à haute température.

Les mécanismes de décollement et de perte du pré-oxyde restent pour le moment assez mal compris. Une des hypothèses est la forte contrainte mécanique exercée sur cette couche lors de la transformation de ZrN en zircone (rapport de volume molaire  $ZrO_2/ZrN = 1,47$ ). Ce décollement pourrait également être facilité par la création de vide à l'interface métal/oxyde par le processus de dissolution du pré-oxyde dans le métal lors du maintien à haute température.

L'effet de l'épaisseur sur la vitesse de décollement reste aussi sujet à discussion. Est-ce qu'une couche plus épaisse est plus difficile à décoller d'un point de vue mécanique ? Est-ce que cela se joue plutôt d'un point de vue de la stœchiométrie ? Une couche plus épaisse sera plus longue à « stœchiométrer » de nouveau car la zone de diffusion est plus importante ; par conséquent l'oxydation à l'interface métal/oxyde interviendra plus tardivement.

Ce décollement et cette perte de pré-oxyde lors de l'oxydation à haute température sous air et vapeur d'eau induisent une oxydation hétérogène de l'échantillon. Cette hétérogénéité ainsi que la géométrie de l'échantillon sont par conséquent à prendre en compte pour exploiter les vitesses de prise de masse et comprendre les mécanismes d'oxydation.

## 3. Effet de l'atmosphère lors des essais d'oxydation à haute température

La prise de masse de l'échantillon consécutive à son oxydation a été mesurée au cours de nombreux tests à effets séparés. Ce paragraphe se focalise sur les effets de l'atmosphère. Les influences des différents gaz sur la vitesse de prise de masse sont présentées à la figure 3.7.

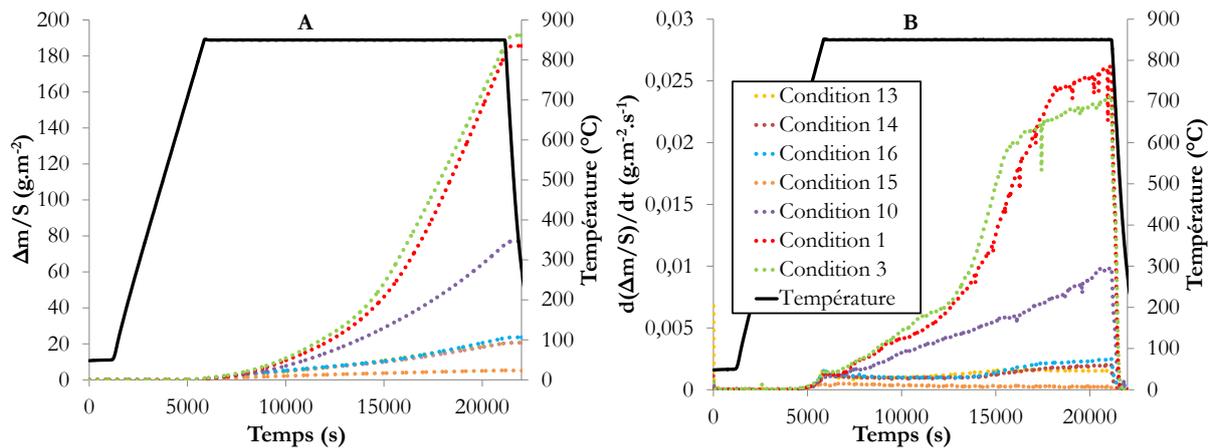


Figure 3.7 : Courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse de prise de masse à 850 °C sous différentes conditions (1, 3, 10, 13, 14, 15 et 16).

Ces sept essais mettent en avant que l'action couplée d'un gaz oxydant, oxygène ou/et vapeur d'eau, et d'azote, (conditions 1, 3 et 10) entraîne une vitesse de prise de masse importante comparée aux atmosphères (conditions 13, 14 et 16). L'étude bibliographique avait révélé l'effet catalyseur de l'azote, quand il est associé à un gaz oxydant ( $H_2O$  ou  $O_2$ ) sur du Zy-4 vierge. Les essais réalisés ici montrent un effet identique pour le Zy-4 pré-oxydé.

Les macrographies et caractéristiques de ces sept échantillons oxydés dans différentes atmosphères pendant 4h15 sont présentées dans le tableau 3.2. Dans ce tableau,  $\Delta m$  représente la masse totale de l'échantillon après le palier isotherme de 4h15 (15300 s),  $ERC_{HT}$  est le « Equivalent Cladding Reacted » tel que défini au § 6.4 du chapitre 2.

Tableau 3.2 : Caractéristiques de plaquettes oxydées sous différents conditions à 850 °C.

Condition	13 ( $H_2O$ )	14 ( $O_2$ )	16 ( $O_2, H_2O$ )	15 ( $N_2$ )	10 ( $H_2O, N_2$ )	1 ( $O_2, N_2$ )	3 ( $O_2, H_2O, N_2$ )
$\Delta m$ ( $g.m^{-2}$ )	19,9	19,8	23,0	5,0	74,8	180,0	185,4
$ERC_{HT}$ (%)	4,2	4,1	4,6	1,0	15,2	36,7	37,1
Photo							

Pour un avancement relativement faible (conditions 13, 14, 16, 15) le pré-oxyde est présent sur toute la surface de l'échantillon. Il a une couleur grise/noire, caractéristique d'une couche de zircon monoclinique sous-stœchiométrique. Une partie de l'oxygène se dissout dans le métal à haute température ; les lacunes créées ne sont qu'en partie comblées par l'arrivée d'oxydant, comme cela a pu être observé dans les travaux de (Le Saux et al., 2011). Au niveau des bords des plaquettes l'échantillon est plus clair, et donc possiblement plus stœchiométrique. Ces zones comportent d'ores et déjà de l'oxyde haute température, comme a pu le montrer la figure 3.4.

Dans le cas de l'atmosphère azote pure, l'échantillon présente un avancement très faible et sa couleur est noire. Pour des avancements importants en présence d'oxygène et/ou de vapeur d'eau et d'azote, le pré-oxyde a tendance à se décoller (condition 10) et à tomber, pour ne plus être présent qu'en toute petite quantité (condition 1) ou à être complètement absent (condition 3).

Des observations microscopiques en coupe transverse de ces différents échantillons sont exposées à la figure 3.8. A gauche, les échantillons ont été oxydés dans des atmosphères contenant de l'azote et à droite dans des atmosphères sans azote.

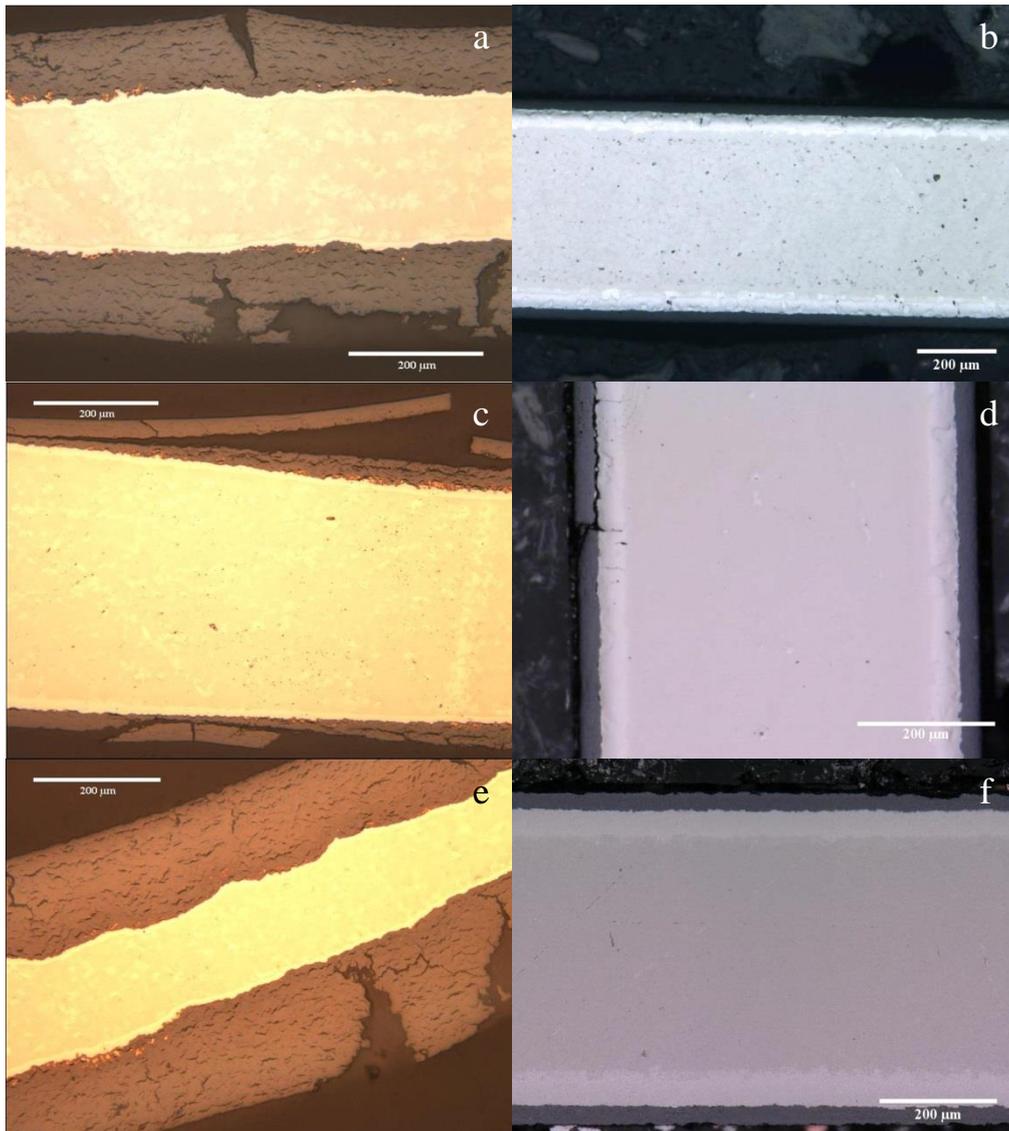


Figure 3.8 : Image en microscopie optique d'échantillons oxydés à 850 °C pendant 15300 s (4h15) (a) en condition 1 (oxygène et azote), (b) en condition 14 (oxygène), (c) en condition 10 (vapeur d'eau et azote), (d) en condition 13 (vapeur d'eau), (e) en condition 3 (vapeur d'eau, oxygène et azote), (f) en condition 16 (vapeur d'eau et oxygène).

Les vitesses de prise de masse plus élevées mesurées en thermogravimétrie dans les atmosphères avec azote sont mises en évidence sur ces images. Les épaisseurs d'oxyde haute température sont plus épaisses pour une même durée d'oxydation que dans des atmosphères sans azote. La morphologie des échantillons oxydés dans des atmosphères sans azote est très similaire. Le pré-

oxyde est encore adhérent sur la majeure partie de l'échantillon excepté sur les bords où un peu d'oxyde haute température peut être observé, voir la figure 3.9. Sous le pré-oxyde en contact avec le métal, une phase  $\alpha$ -Zr(O) d'une épaisseur de  $38,5 \pm 1,5 \mu\text{m}$  s'est formée par dissolution d'une partie de l'oxygène du pré-oxyde dans le métal.

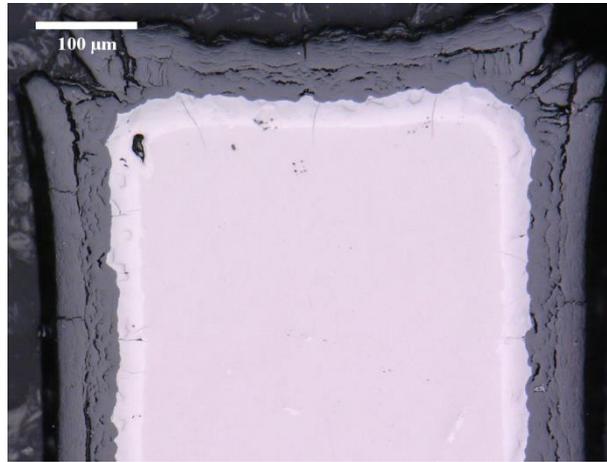


Figure 3.9 : Image en microscopie optique de l'échantillon sous condition 13 (vapeur d'eau) à 850 °C.

Dans le cas d'oxydation en présence d'azote et d'un des deux oxydants (cf figure 3.8 a, c, e), la morphologie est différente. Des couches d'oxyde haute température poreuses plus importantes se sont formées. La formation de cet oxyde haute température est associée au décollement et à la perte d'une partie importante du pré-oxyde. De plus, des précipités de ZrN de couleur dorée sont observés près de l'interface métal/oxyde. Leur présence a pu être confirmée par spectrométrie Raman (Idarraga et al., 2012) (Kasperski et al., 2018). La zone  $\alpha$ -Zr(O) est plus importante ( $12,6 \pm 1,9 \mu\text{m}$ ) sous ces précipités que directement sous l'oxyde haute température ( $6,1 \pm 1,1 \mu\text{m}$ ). Cet oxyde se rapproche fortement de l'oxyde formé en présence d'air après la transition sur du Zy-4 vierge. L'oxyde est poreux et fissuré à la fois parallèlement et transversalement. Les fissures parallèles à l'interface métal/oxyde apparaissent pendant la formation de cet oxyde. Celles transversales apparaissent lorsque l'oxyde a déjà atteint une certaine épaisseur, comme a pu le montrer Al Haj dans sa thèse (Al Haj, 2014). Dans les zones qui possèdent encore du pré-oxyde en contact avec le métal, des précipités de ZrN de plus faibles dimensions se sont formés à l'interface métal/pré-oxyde. La zone  $\alpha$ -Zr(O) est plus importante (environ  $16,6 \pm 1,4 \mu\text{m}$ ) sur la partie de l'échantillon qui présente encore du pré-oxyde que dans la partie avec de l'oxyde haute température.

Les précipités de ZrN sont détectables à l'interface pré-oxyde/métal après des temps d'oxydation courts. Sur la figure 3.10, ces derniers sont déjà visibles au milieu de l'échantillon après seulement 26 min d'isotherme (soit un  $\text{ECR}_{\text{HT}}$  de 0,7 %) lors d'une oxydation à 850 °C en condition 3. Quelques-uns de ces précipités sont entourés en rouge sur la figure 3.10.

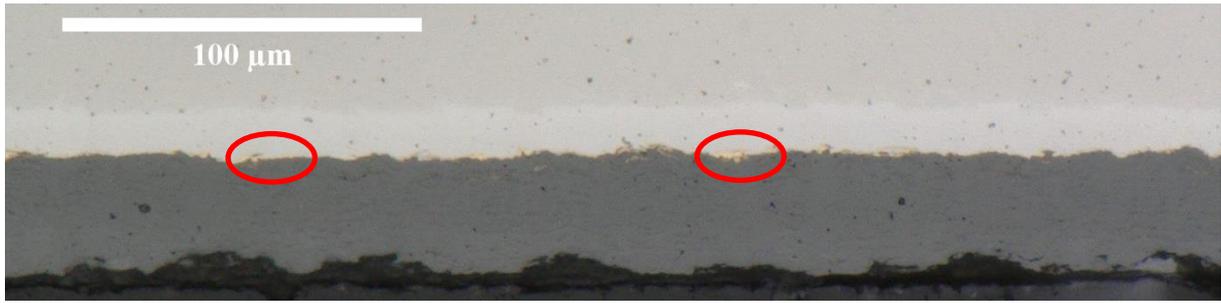


Figure 3.10 : Image en microscopie optique au centre de la plaquette après 26 min sous condition 3 (vapeur d'eau, oxygène, azote) et à 850 °C.

Par conséquent, le transport de l'azote dans la zircone doit se faire de manière très rapide, plus rapidement que le prévoient les coefficients de diffusion dans la littérature (cf. chapitre 1 § 2.3.1). Dans tous les cas, les conditions thermodynamiques locales au niveau de l'interface métal/pré-oxyde doivent être en faveur de la formation des précipités de ZrN. Puisque ces derniers y sont observés les pressions partielles d'oxygène ou de vapeur d'eau à cet interface doivent être faibles (cf. figure 1.6 et 1.7).

### 3.1. Effet de la pression partielle des différents gaz

Des essais ont été réalisés dans différentes conditions de pressions partielles d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau. Ce changement de pression partielle d'un des trois gaz réactifs s'accompagne toujours d'un ajustement en pression partielle d'hélium afin de garder une pression totale constante sans changer les pressions partielles des deux autres gaz réactifs. Les essais présentés aux figures 3.11 et 3.13 ont été réalisés à 850 °C. L'effet de la température sera présenté dans le paragraphe 4 de ce chapitre.

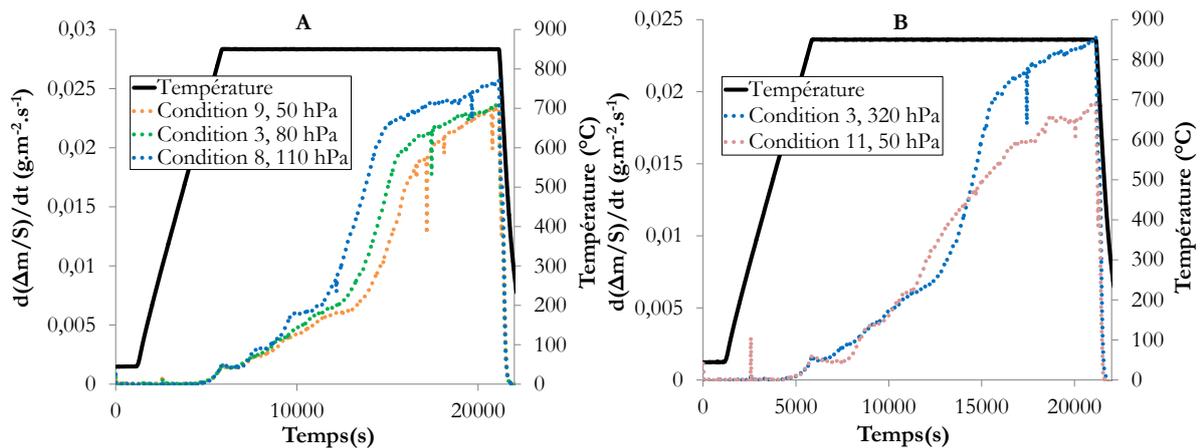


Figure 3.11 : Effet sur la vitesse de prise de masse à 850 °C de la pression partielle, (A) d'oxygène en conditions 9, 3 et 8, soit 50, 80 et 110 hPa d'oxygène ; (B) d'azote en condition 11 et 3, soit 50 et 320 hPa d'azote.

Ces expériences, montrent que la pression partielle d'oxygène influe sur la vitesse de prise de masse (voir figure 3.11 (A)) et ce dès le début du palier isotherme où les essais sont

reproductibles quelle que soit l'épaisseur de pré-oxyde comme cela a été montré au § 2.1. Lorsque la pression partielle d'oxygène augmente, la vitesse de prise de masse augmente également.

L'influence de la pression partielle d'azote est bien visible sur la figure 3.11 (B) : une pression partielle d'azote plus faible entraîne un changement sur la forme de la vitesse de prise de masse et conduit à une vitesse plus faible, particulièrement visible en fin d'essai. Un changement de pression partielle d'azote entraîne également un changement visible sur la morphologie des échantillons, comme le montre la figure 3.12. Ces micrographies optiques de trois plaquettes oxydées en conditions 11, 3 et 12, montrent de manière qualitative, que la proportion en nombre et en taille de précipités de ZrN dépend de la pression partielle d'azote dans l'atmosphère. De plus, un aspect biphasé du métal est visible.

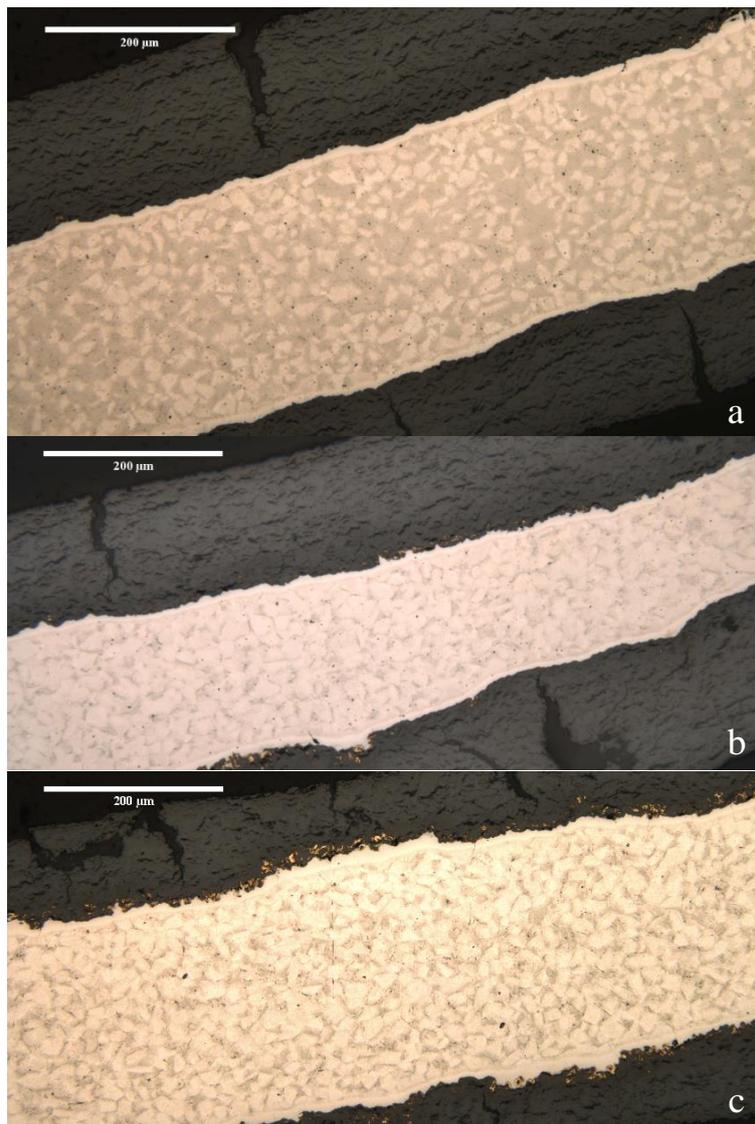


Figure 3.12 : Effet de la pression partielle d'azote, à 850 °C (a) condition 11 (vapeur d'eau, oxygène et azote 50 hPa), (b) condition 3 (vapeur d'eau, oxygène et azote 320 hPa), (c) condition 12 (vapeur d'eau, oxygène et azote 480 hPa).

D'un point de vue thermodynamique, l'existence de ces précipités de ZrN est défavorable en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène, comme le montre le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Enthalpies libres des réactions d'oxydation et de nitruration de Zr (base BANK05 thermodata).

Réaction	$\text{Zr} + \frac{1}{2} \text{N}_2 \rightarrow \text{ZrN}$	$\text{Zr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$	$\text{Zr} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2 \text{H}_2$
$\Delta_r G^\circ$ à 850 °C (kJ/mol)	-260	-888	-516

Leur présence ne s'explique que par la très faible pression partielle d'oxydant à l'interface métal/oxyde,  $5,09 \cdot 10^{-42}$  atm pour l'oxygène et  $9,82 \cdot 10^{-13}$  atm pour la vapeur d'eau, voir les figures 1.6 et 1.7. Pour expliquer la présence de précipités de nitrure de zirconium, il a été envisagé le mécanisme suivant : la pression partielle d'azote fixe la quantité d'azote dissout dans la zircone comme le prévoit la loi de Sievert. La solubilité de l'azote dans le métal étant plus faible que celle de l'oxygène (Anttila et al., 1984), il y a précipitation sous forme de nitrures de zirconium à l'interface métal/oxyde, jusqu'à atteindre un équilibre. Si la pression partielle d'azote dans l'atmosphère évolue, cet équilibre va être déplacé et par conséquent impacter la stabilité des ZrN à l'interface métal/oxyde.

Une des originalités de cette étude est la présence de vapeur d'eau en plus de celle de l'air. Par une limitation d'instrumentation, il n'est pas possible de monter au-delà de 280 hPa de vapeur d'eau ; de plus, au-delà 80 hPa, les expériences ont été faites dans une thermobalance non symétrique (conditions 5 et 6). Un essai à 50 hPa a également été réalisé dans la thermobalance non symétrique afin de comparer et d'exclure une trop grande influence du montage expérimental. Les prises de masse et vitesses de prise de masse de ces expériences sont données à la figure 3.13. Une légère différence est observée entre les deux thermobalances ; néanmoins les courbes sont incluses dans un faisceau restreint. La pression partielle de vapeur d'eau semble avoir une influence faible sur la vitesse de prise de masse dans la gamme étudiée. Cette vitesse augmente légèrement avec l'augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau.

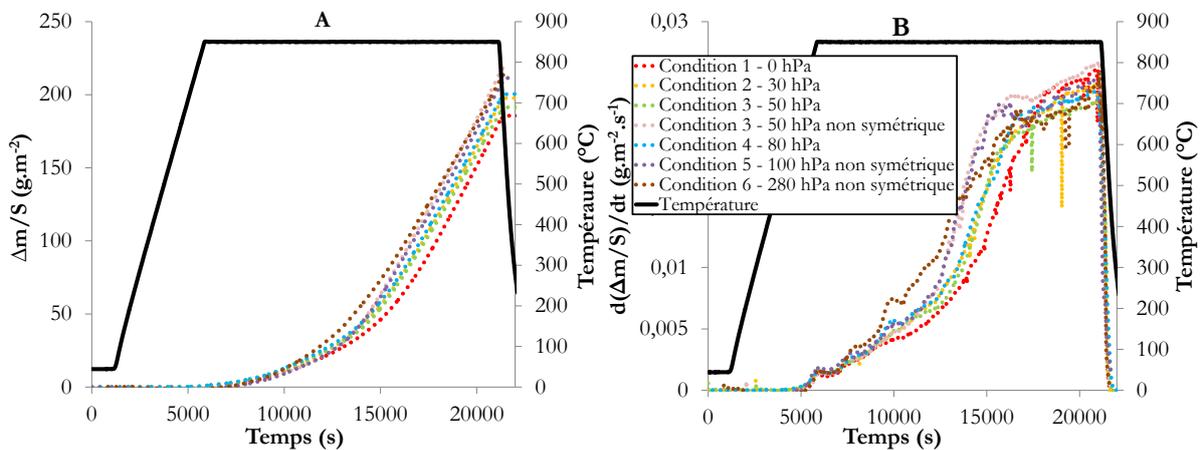


Figure 3.13 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau à 850 °C sur (A) la prise de masse, (B) la vitesse de prise de masse, en conditions 1, 2, 3, 4, 5 et 6.

### 3.2. Contribution de la vapeur d'eau à l'oxydation

### 3.2.1. Analyses des teneurs en hydrogène incorporées à 850 °C

Lors de l'oxydation par la vapeur d'eau, il y a prise d'hydrogène dans le métal. La teneur en hydrogène incorporée dans le métal peut donner une idée de la proportion de vapeur d'eau qui contribue à l'oxydation. Dans les différents essais présentés à la figure 3.13, les pressions partielles en azote et oxygène sont fixes et c'est la pression partielle de vapeur d'eau qui varie. Les échantillons provenant de ces essais ont fait l'objet de dosage en hydrogène, selon la méthode décrite dans le chapitre 2 § 6.4 et les résultats qualitatifs obtenus sont donnés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Teneur  $[H]_{HT}$  de plaquettes corrodées à 850 °C sous azote, oxygène et différentes pressions partielles de vapeur d'eau.

Conditions	1 (0 hPa H <sub>2</sub> O)	2 (30 hPa H <sub>2</sub> O)	3 (50 hPa H <sub>2</sub> O)	3 non symétrique (50 hPa H <sub>2</sub> O)	4 (80 hPa H <sub>2</sub> O)	5 non symétrique (100 hPa H <sub>2</sub> O)	6 non symétrique (280 hPa H <sub>2</sub> O)
ECR <sub>HT</sub> %	36,7	38,9	37,1	43,9	39,3	42,0	42,8
$\Delta [H]_{HT}$ ppm	37 ± 50	341 ± 63	475 ± 72	261 ± 60	672 ± 105	449 ± 74	1146 ± 189

Les teneurs en hydrogène incorporées varient avec la pression partielle de vapeur d'eau comme le montre la figure 3.14, bien que les courbes de vitesses de prise de masse soient relativement similaires sur l'ensemble des expériences, comme l'a montré la figure 3.13.

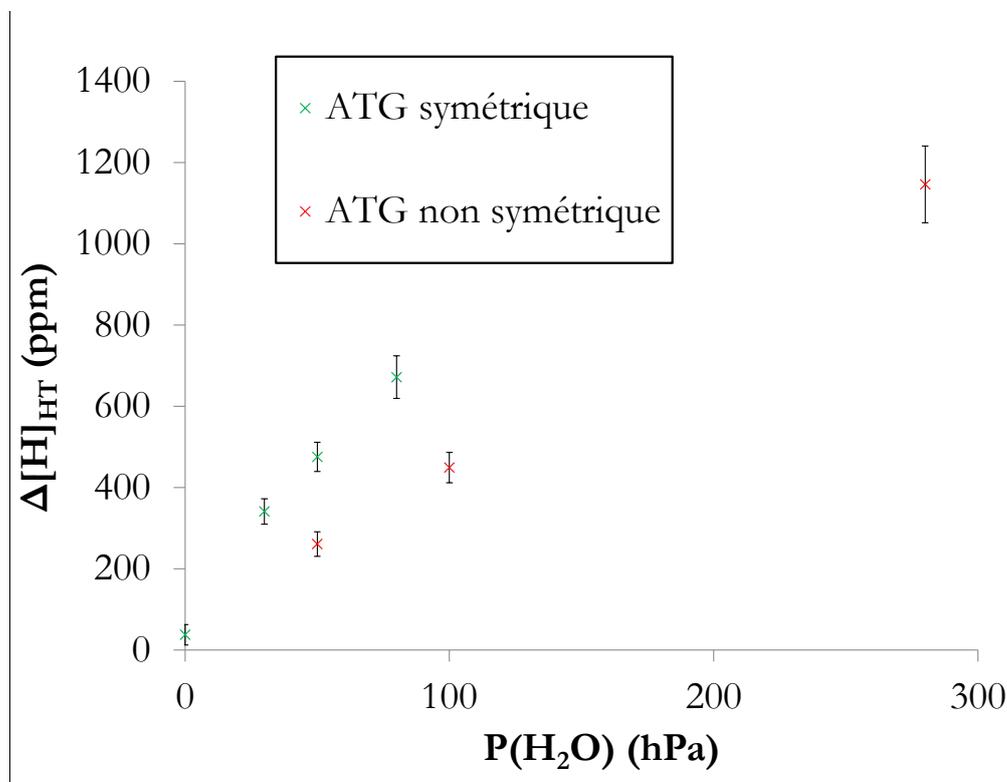


Figure 3.14 : Influence de la pression de vapeur d'eau sur la teneur en hydrogène incorporée dans le métal lors de l'oxydation à 850 °C sous air et vapeur d'eau.

Une dispersion des résultats en teneur en hydrogène est visible à la figure 3.14, principalement entre les deux thermobalances. Cependant, dans les deux cas, une bonne corrélation entre la pression partielle de vapeur d'eau et la teneur en hydrogène incorporée est observée. Ce résultat indique que la proportion de vapeur d'eau qui participe à l'oxydation est corrélée à la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère.

Il a été vu dans la littérature, que le *Pick Up Fraction* (proportion d'hydrogène incorporée) n'était pas forcément constant dans le temps lors de l'oxydation à basse température (Couet et al., 2014). Sur la figure 3.15, la variation de la teneur en hydrogène en fonction de l' $ECR_{HT}$  est représentée pour des échantillons oxydés à 850 °C en condition 3.

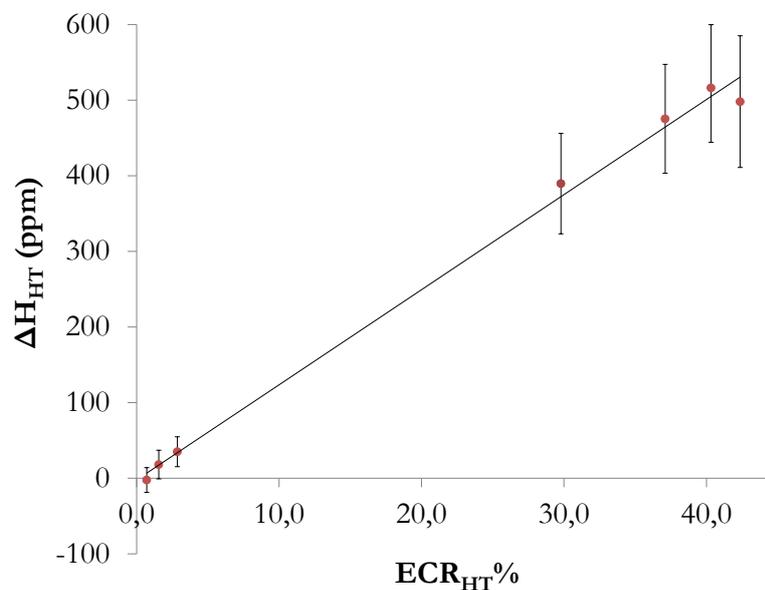
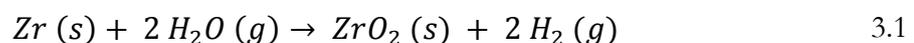


Figure 3.15 : Influence de l'avancement sur la teneur en hydrogène incorporée en condition 3 (50 hPa de vapeur d'eau, 80 hPa d'oxygène et 320 hPa d'azote) à 850 °C.

Il semblerait que dans le cas d'une oxydation à 850 °C sous azote, oxygène et vapeur d'eau, la prise d'hydrogène pourrait suivre une loi linéaire avec l'avancement.

### 3.2.2. Suivi par spectromètre de masse des différents essais

Toujours dans l'idée de quantifier la proportion de vapeur d'eau participant à l'oxydation, les essais de thermogravimétrie ont été couplés à un spectromètre de masse afin de suivre la composition des gaz en sortie de four. Au cours de l'oxydation, la vapeur d'eau injectée dans la thermobalance peut réagir et former de l'hydrogène, selon la réaction :



Les pics  $m/e$  (masse de l'ion produit/charge) sont suivis dans le temps ce qui permet, dans certaines conditions, d'observer ce relâchement d'hydrogène. Ce relâchement de  $H_2$  a pu être

corrélé qualitativement à la vitesse de prise de masse, comme le montre la figure 3.16, lorsque les échantillons sont oxydés sous une atmosphère vapeur d'eau en présence (condition 10) ou non d'azote (condition 13).

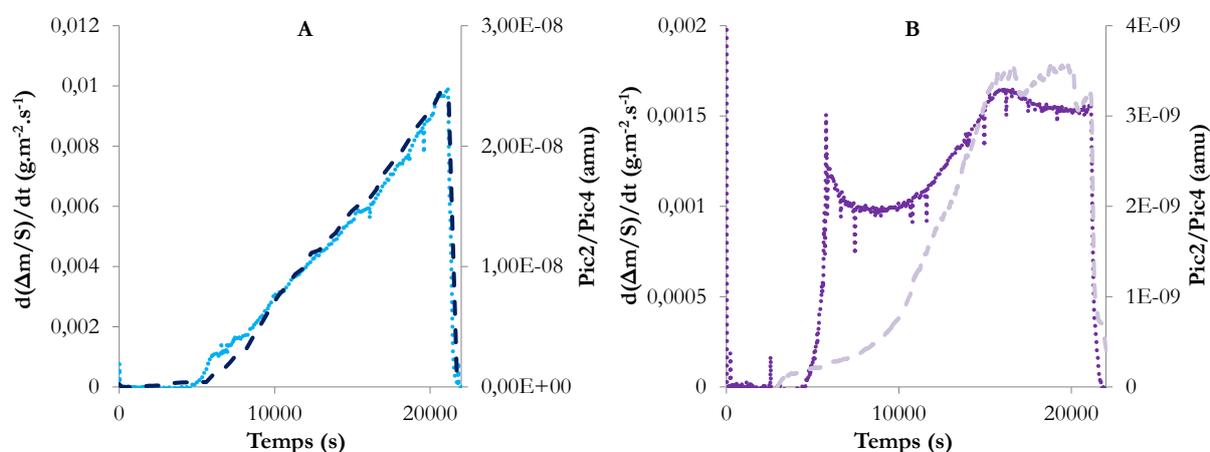


Figure 3.16 : Vitesse de prise de masse (trait) et suivi spectromètre de masse du relâchement d' $H_2$  (pointillé) à  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , (A) en condition 10 (azote et vapeur d'eau), (B) condition 13 (vapeur d'eau).

Avec le suivi spectroscopique, l'idée était de mesurer la quantité de  $H_2$  relâché, pour connaître la proportion de  $H_2O$  utilisée pour former l'oxyde haute température en présence d'oxygène et de vapeur d'eau. La plupart des tests montrent que ce n'est pas possible : l'hydrogène n'a pas été détecté lorsque les échantillons ont été oxydés sous des atmosphères mixtes oxygène-vapeur d'eau. Des tests supplémentaires effectués à  $850\text{ }^\circ\text{C}$  dans la thermobalance avec des atmosphères contenant de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, mais sans échantillons de Zy-4, ont montré que l'hydrogène était consommé en phase gazeuse pour former de la vapeur d'eau, comme le montre la figure 3.17.

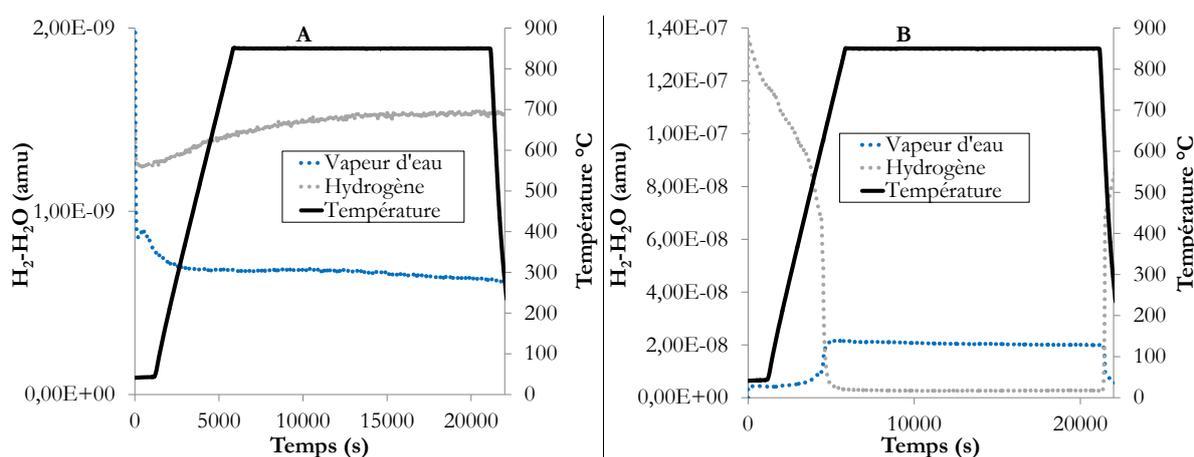


Figure 3.17 : Suivi spectromètre de masse  $H_2$  et  $H_2O$ , sans échantillon à  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , sous (A)  $H_2$  et azote, (B)  $H_2$ , azote et oxygène.

Pour tous les cas examinés, la recombinaison entre l'oxygène et l'hydrogène a conduit à une consommation complète de l'hydrogène. D'un point de vue thermodynamique, cette réaction de formation de vapeur d'eau est favorable puisque l'enthalpie libre de la réaction ( $\Delta_r G^\circ$  à  $850\text{ }^\circ\text{C}$

vaut -371 kJ/mol. Cela explique l'absence de détection d'hydrogène dans les expériences d'oxydation contenant à la fois de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

Ces tests montrent également qu'il n'est pas possible de quantifier facilement et précisément l'hydrogène produit par la réaction d'oxydation par la vapeur d'eau. Les suivis par spectrométrie de masse n'ont donc pas pu être utilisés pour quantifier la participation de la vapeur d'eau au processus d'oxydation dans des atmosphères contenant simultanément de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

### 3.2.3. Marquage isotopique $^{18}\text{O}$ et analyses par spectroscopie Raman

N'ayant pas pu mettre en évidence la contribution de la vapeur d'eau par le relâchement d'hydrogène, il a été choisi de se focaliser sur les couches d'oxyde et leur composition. Dans cette partie, sont présentés les résultats de la caractérisation par spectroscopie Raman des différentes couches d'oxyde formées sur du Zircaloy-4 vierge et pré-oxydé en atmosphère vapeur d'eau et air avec de l'isotope  $^{18}\text{O}$ . Pour discriminer la contribution de l'oxygène et de la vapeur d'eau, des échantillons vierge ou pré-oxydé ont été oxydés à haute température sous un mélange  $^{18}\text{O}_2$  et  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  avec le pourcentage atomique suivant : 76 %  $^{18}\text{O}$  et 24 %  $^{16}\text{O}$ . Les paramètres expérimentaux sont donnés dans le tableau 3.6. Le principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman et la méthode de détermination de la proportion d' $^{18}\text{O}$  ont été détaillés au chapitre 2 § 6.6.

Tableau 3.6 : Paramètres expérimentaux des essais en  $^{18}\text{O}$ .

Echantillon	Débit (L/h)	Rapport $^{18}\text{O}/(^{18}\text{O}+^{16}\text{O})$	Temps palier isotherme (min)	Température (°C)	ECR <sub>HT</sub> (%)
Vierge	0,06 $^{18}\text{O}_2$ 0,24 $\text{N}_2$ 5,66 He 0,0375 $\text{H}_2\text{O}$	76 %	150	850	14,3
Pré-oxydé	0,06 $^{18}\text{O}_2$ 0,24 $\text{N}_2$ 5,66 He 0,0375 $\text{H}_2\text{O}$	76 %	125	850	4,2

Pour des raisons de coûts expérimentaux, de faibles débits ont dû être utilisés. Le suivi des gaz en sortie par spectrométrie de masse montre un faible échange isotopique, et une contamination résiduelle par  $^{16}\text{O}_2$ . Le rapport réel :

$$^{18}\text{O}_2 / (^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2) \quad 3.2$$

pour le test sur l'échantillon vierge était de 96 % et de 87 % pour le test sur l'échantillon pré-oxydé. De plus, une quantité importante de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  a été détectée, probablement formée par la recombinaison dans la phase gazeuse de :



comme cela a pu être mis en évidence au § 3.2.1 de ce chapitre. Le ratio  $\text{H}_2 {}^{18}\text{O}/(\text{H}_2 {}^{16}\text{O} + \text{H}_2 {}^{18}\text{O})$  est proche de 50 % en sortie de thermobalance.

Les résultats sur l'échantillon vierge sont probablement les plus simples à interpréter. L'effet d'échange isotopique dans les grains pour ce temps court d'oxydation est faible comme cela a pu être montré dans (Kasperski et al., 2017) qui a également mis en évidence une diffusion préférentielle aux joints de grains. Les cartographies de distribution en  ${}^{18}\text{O}$  dans les couches sont présentées à la figure 3.18 pour l'échantillon vierge. Deux zones différentes d'un même échantillon caractéristique sont présentées, l'une dans le régime pré-transitoire avec de l'oxyde dense et l'autre dans le régime post-transitoire avec de l'oxyde haute température poreux. Des précipités de ZrN sont visibles dans les deux zones. La concentration en  ${}^{18}\text{O}$  dans la partie en post-transition est de l'ordre de 70 – 75 %, c'est-à-dire proche du ratio  ${}^{18}\text{O}/({}^{18}\text{O} + {}^{16}\text{O})$  dans l'atmosphère. Cette première mesure met en avant une contribution de l'oxygène en proportion égale à celle que ces deux espèces ont dans l'atmosphère oxydante. Dans la partie en pré-transition, l'oxyde dense possède une concentration plus faible en  ${}^{18}\text{O}$  de l'ordre de 55 – 60 % avec une valeur légèrement plus élevée proche de l'interface oxyde/gaz. Cela indique que l'oxyde pré-transitoire se forme d'avantage avec la vapeur d'eau qu'avec l'oxygène, cela explique la plus faible concentration en  ${}^{18}\text{O}$  dans cette couche d'oxyde. L'enrichissement en  ${}^{18}\text{O}$  près de l'interface oxyde/gaz, est dû à de l'échange isotopique entre la phase gazeuse et la couche d'oxyde qui tend à se mettre en équilibre avec l'atmosphère. Dans ce cas, ces expériences en isotope marqué permettent de confirmer que l'étape limitante est différente entre les régimes pré et post-transitoire.

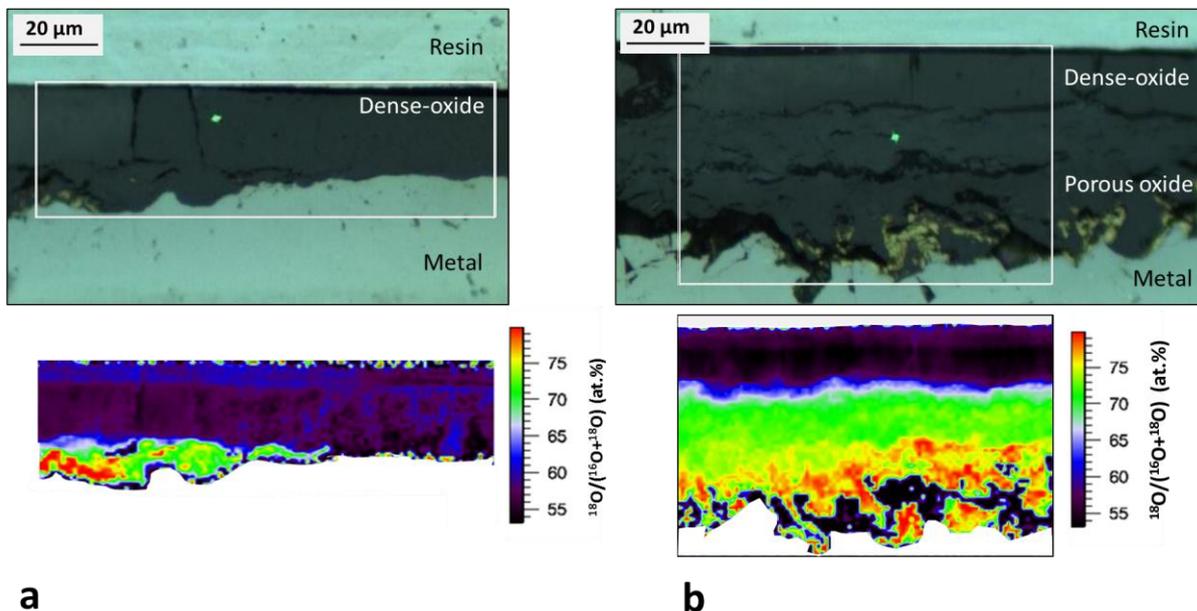


Figure 3.18 : Zy-4 vierge oxydé 150 min sous  ${}^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2 {}^{16}\text{O}$  et  $\text{N}_2$  à 850 °C avec  ${}^{18}\text{O}/({}^{18}\text{O} + {}^{16}\text{O}) = 76$  %. Image en microscopie optique et cartographie Raman de la distribution en  ${}^{18}\text{O}$  (a) oxyde dense pré-transition à droite de l'image, (B) oxyde poreux post-transition.

Deux cartographies d'un échantillon pré-oxydé ayant subi la même oxydation haute température que l'échantillon vierge présenté dans le paragraphe précédent, sont exposées à la figure 3.19. La figure 3.19 (A) présente une zone où le pré-oxyde est encore adhérent et où l'oxyde haute température n'est pas détecté. Il est possible de voir la diffusion de l'oxygène dans la couche de pré-oxyde. En effet, l'oxygène  $^{18}\text{O}$  ne pénètre pas jusqu'à l'interface pré-oxyde/métal et les 20 premiers  $\mu\text{m}$  en partant de cet interface sont exempt d' $^{18}\text{O}$ . La distribution en  $^{18}\text{O}$  proche de l'interface gazeuse varie selon la profondeur de pénétration, les plus fortes concentrations sont les plus proches de la surface, et diminuent en allant vers le métal, ce qui est compatible avec la diffusion. Cette cartographie indique également que ce pré-oxyde joue un rôle de barrière entre le métal et l'atmosphère. La deuxième image (voir figure 3.19 (B)) a été prise dans une région de l'échantillon possédant déjà de l'oxyde haute température. De la même manière que cela a pu être observé sur l'échantillon vierge en régime post-transitoire, la proportion  $^{18}\text{O}/(^{18}\text{O}+^{16}\text{O})$  est proche de 70 – 75 %, soit celle de l'atmosphère. Ces analyses en concentration d' $^{18}\text{O}$  montrent que lors de la formation de l'oxyde haute température, aucun des deux gaz n'est favorisé et cet oxyde possède une distribution en isotope équivalente à celle de l'atmosphère.

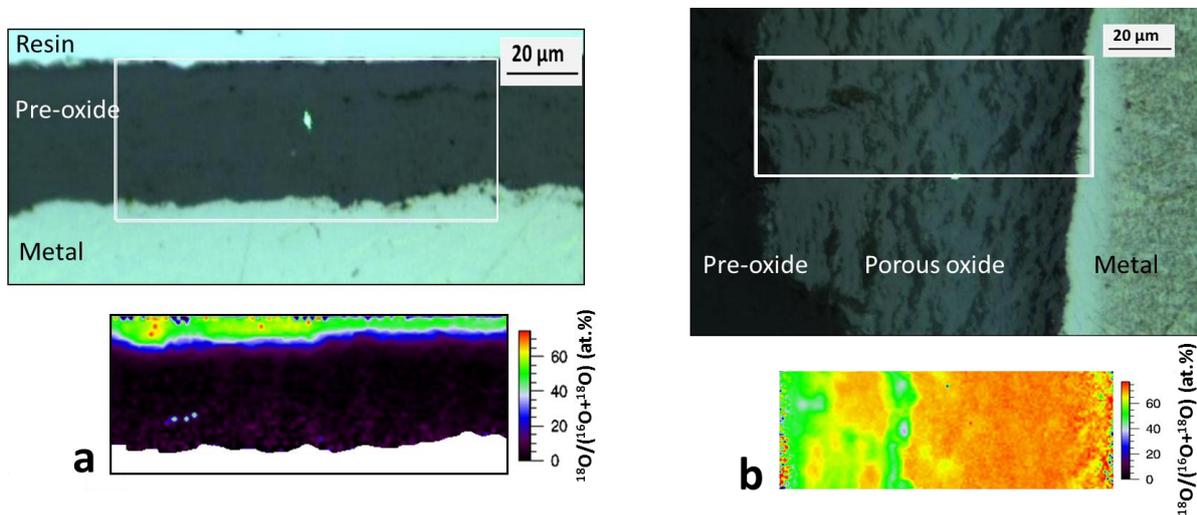


Figure 3.19 : Zy-4 pré-oxydé oxydé 125 min sous  $^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  et  $\text{N}_2$  à 850 °C avec  $^{18}\text{O}/(^{18}\text{O}+^{16}\text{O}) = 76\%$ . Image en microscopie optique et cartographie Raman de la distribution en  $^{18}\text{O}$  (A) pré-oxyde protecteur, (B) oxyde poreux non protecteur.

La plus faible concentration en  $^{18}\text{O}$  dans l'oxyde haute température proche du pré-oxyde peut s'expliquer de la façon suivante : le zirconium peut dissoudre une grande quantité d'oxygène. Au début de l'oxydation haute température, une petite fraction de pré-oxyde ( $\text{Zr}^{16}\text{O}_2$ ) est dissoute dans le métal. Cette phase  $\text{Zr}^{16}\text{O}$  est ensuite utilisée pour former la première couche d'oxyde haute température. Cela va aussi dans le sens de la répartition de  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  due à la réaction d'oxydation et non à la mise en équilibre avec l'atmosphère gazeuse.

### 3.3. Conclusion sur l'effet de l'atmosphère

Dans ce paragraphe l'effet de l'atmosphère a été étudié. Les principaux points à retenir sont :

- L'effet catalyseur de l'azote, lorsqu'il est associé à un gaz oxydant, observé dans la littérature sur de Zy-4 vierge est également retrouvé sur de Zy-4 pré-oxydé ;
- Les vitesses de prise de masse lors de l'oxydation sans azote par la vapeur d'eau ou l'oxygène sont du même ordre de grandeur. Par ailleurs, les observations macro et micrographiques montrent que ces échantillons possèdent encore la couche de pré-oxyde sur la quasi-totalité de leur surface. Le fait que les vitesses sont similaires peut être dû à une étape limitante de type diffusion dans le pré-oxyde, (la diffusion dans la couche d'oxyde haute température est également l'étape limitante lors de la phase pré-transitoire de l'oxydation de Zy-4 vierge). Dans ce cas précis, une étape limitante de diffusion de lacunes anioniques, la vitesse de la prise de masse ne dépend pas de la pression partielle en gaz oxydant dans l'atmosphère (Arima et al., 1998) (Dali et al., 2012) ;
- En observant les échantillons, il apparaît que le pré-oxyde est davantage décollé quand les  $ECR_{HT}$  sont importants ;
- L'oxyde haute température et le pré-oxyde ont des couleurs différentes. L'oxyde haute température est plutôt clair ainsi que le pré-oxyde quand ce dernier est décollé. Le pré-oxyde en contact avec le métal est plutôt foncé et probablement sous stœchiométrique car une partie de l'oxygène qu'il contient est happé par le métal pour former la phase  $\alpha$ -Zr(O) ;
- Dans des atmosphères contenant de l'azote et un gaz oxydant, cette phase  $\alpha$ -Zr(O) est plus importante sous le pré-oxyde adhérent que sous la zone contenant de l'oxyde haute température. Plus en détail, au niveau de l'oxyde haute température,  $\alpha$ -Zr(O) est plus importante sous les précipités de ZrN que directement sous l'oxyde haute température ;
- Enfin, dans des atmosphères contenant de l'azote et un gaz oxydant, des précipités de ZrN se retrouvent rapidement à l'interface pré-oxyde/métal.

Les expériences en pressions partielles des différents gaz réactifs ont permis de mettre en lumière que :

- Une augmentation de pression partielle d'oxygène augmente la vitesse de prise de masse ;
- Une variation de pression partielle d'azote influe également sur la vitesse de prise de masse, mais de manière différée par rapport à l'oxygène. En fin d'expérience, pour une pression partielle d'azote plus faible, la vitesse de prise de masse est aussi plus faible ;
- Une faible augmentation de vitesse de prise de masse est observée lors d'une augmentation de pression partielle de vapeur d'eau. La prise d'hydrogène quant à elle est bien corrélée aux variations de pression partielle de vapeur d'eau et varie linéairement avec l' $ECR_{HT}$ .

Enfin, les analyses en spectroscopies Raman d'expériences effectuées avec de l'isotope  $^{18}\text{O}$  ont mis en évidence que la contribution de l'oxygène et la vapeur d'eau lors de la formation de l'oxyde haute température poreux était égale aux proportions dans l'atmosphère, et ce que ce soit sur du Zy-4 pré-oxydé ou vierge. Sur l'échantillon vierge en régime pré-transitoire, la proportion de vapeur d'eau participant à la formation de l'oxyde dense semble être plus importante que sa proportion dans l'atmosphère ; la vapeur d'eau serait donc favorisée au détriment de l'oxygène lors de la formation de l'oxyde dense pré-transitoire.

#### 4. Effet de la température

L'effet de la température a été étudié à l'aide d'une série d'expériences dans une gamme de températures allant de 750 à 950 °C. Celles-ci sont effectuées en condition 3 et sont représentées par les courbes de vitesse de prise de masse en fonction du temps sur la figure 3.20.

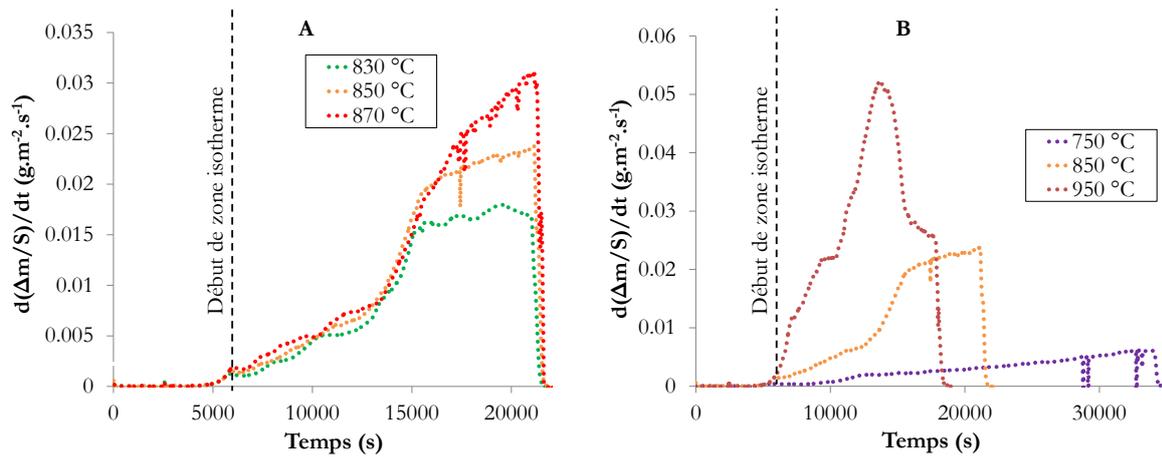


Figure 3.20 : Vitesse de prise de masse de plaquettes pré-oxydées en condition 3 (oxygène, vapeur d'eau et azote) à (A) 830, 850 et 870 °C, (B) 750, 850 et 950 °C.

L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de prise de masse. Dans la gamme de température réduite, sur la figure 3.20 (A), la forme de la vitesse reste globalement inchangée. Pour une plage plus étendue, figure 3.20 (B), ce n'est plus le cas. La courbe à 950 °C présente une variation de vitesse très rapide et ce dès le début de l'isotherme, avant d'atteindre un maximum et de diminuer de manière rapide également. Au contraire, à 750 °C, la courbe présente une accélération vers 10000 s sur le graphique puis suit une augmentation qui semble linéaire.

Pour se comparer plus facilement aux autres données de la littérature, ces expériences ont également été tracées à la figure 3.21 en prise de masse en fonction du temps.

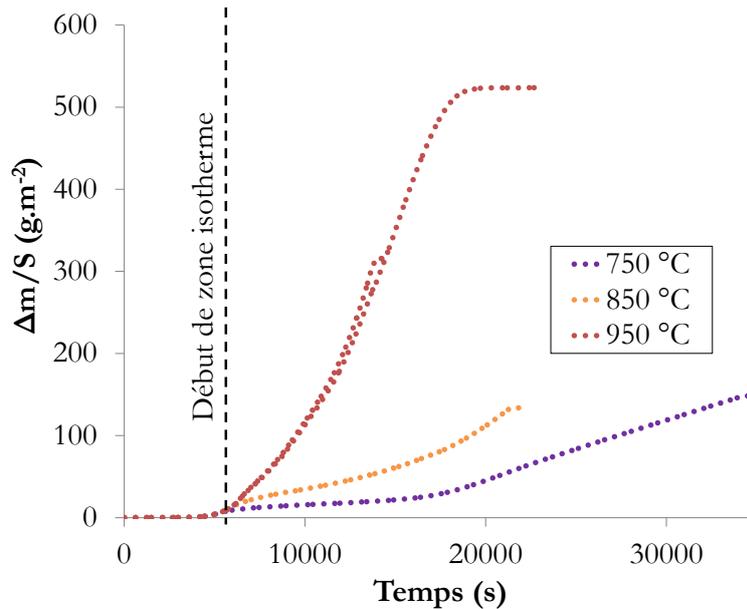


Figure 3.21 : Prise de masse de plaquettes pré-oxydées en condition 3 (oxygène, vapeur d'eau et azote) à 950, 850 et 750 °C.

Une transition est bien observée sur la courbe à 750 °C et une bonne reproductibilité des courbes a aussi pu être mise en avant à 950 °C comme le montre les deux courbes à cette température à la figure 3.21.

#### 4.1. Caractérisation des échantillons

La morphologie générale de ces échantillons oxydés à 950 °C ou 750 °C, présente des similitudes avec ceux oxydés à 850 °C. L'oxydation à ces températures commence également par les bords et se propage vers le centre des échantillons. La vitesse de prise de masse étant plus élevée à 950 °C qu'à 850 °C, les bords de ces échantillons sont complètement oxydés avant que l'effet de bords n'ait eu le temps de se propager jusqu'au centre de l'échantillon. En revanche, l'observation en microscopie optique met également en évidence des différences de morphologie de la couche d'oxyde haute température : à 950 °C, une quantité importante de nitrures est observée à l'interface oxyde haute température/métal (voir figure 3.22 (a)) alors qu'à 750 °C, seuls de petits précipités sont visibles à l'interface oxyde haute température/métal (voir figure 3.22 (b)). L'épaisseur de la zone  $\alpha$ -Zr(O) est moins importante ( $43,0 \pm 6,4 \mu\text{m}$  à 950°C,  $3,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$  à 750°C) sous l'oxyde haute température que sous le pré-oxyde directement ( $65,4 \pm 3,3 \mu\text{m}$  à 950 °C,  $13,5 \pm 1,5 \mu\text{m}$  à 750 °C, voir images en annexe E).

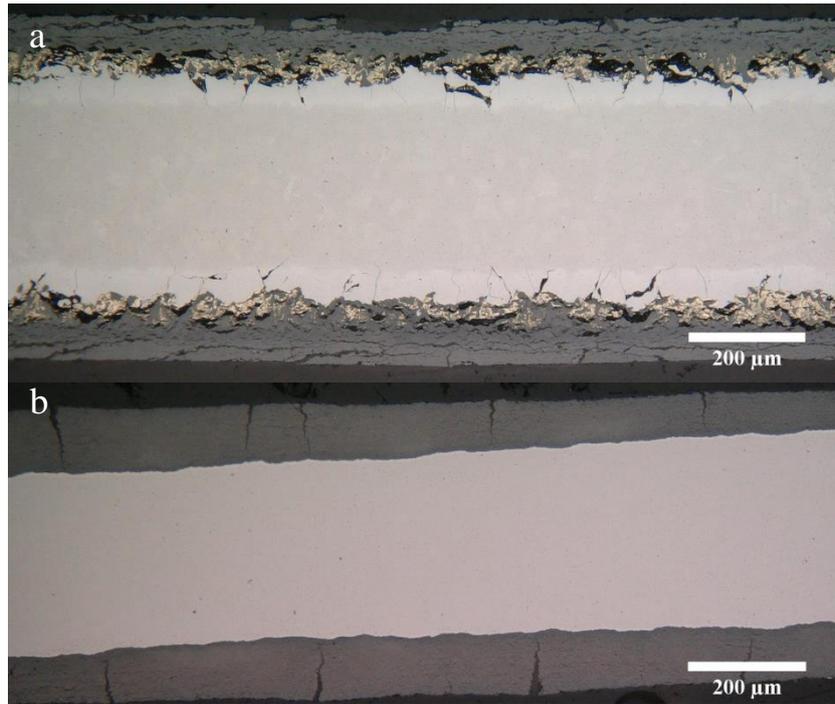


Figure 3.22 : Image en microscopie optique de l'échantillon sous condition 3 (vapeur d'eau, oxygène et azote) (a) à 950 °C pendant 3h 10 , (b) 750 °C pendant 8h.

L'effet de la température sur la morphologie des échantillons est loin d'être anecdotique. Pour des avancements proches, la configuration des échantillons peut être bien différente, notamment en ce qui concerne la quantité de précipités de ZrN et la proportion de pré-oxyde décollé. Cela peut permettre d'expliquer des formes de courbes de vitesse de prise de masse différentes qui ne sont pas uniquement dues à un effet de la température sur la vitesse d'oxydation.

#### 4.2. Analyses des teneurs en hydrogène incorporées à haute température

En ce qui concerne les prises d'hydrogène à 750 et 950 °C, les tableaux 3.8 et 3.9, donnent quelques éléments de réponse. A 950 °C en condition 3, avec un  $ECR_{HT}$  de 40,8 % la valeur de  $\Delta[H]_{HT}$  se situe dans la gamme déterminée pour les mêmes conditions d'oxydation à 850 °C et un  $ECR_{HT}$  similaire.

Tableau 3.8 : Teneur  $[H]_{HT}$  de plaquettes corrodées à 850 ou 950 °C sous azote, oxygène et vapeur d'eau.

Température	950 °C	850 °C	850 °C
Conditions	3	3	3
$ECR_{HT}$ (%)	40,8	38,9	43,9
$\Delta [H]_{HT}$ (ppm)	$293 \pm 78$	$341 \pm 63$	$261 \pm 60$

A 750 °C la comparaison ne peut pas être aussi directe étant donné que les  $ECR$  sont assez éloignés (8,2 ou 16,5 % contre environ 40 %). Pour cela il a été choisi de comparer ces échantillons aux valeurs interpolées d'un échantillon avec cet  $ECR_{HT}$  à 850 °C. Ces valeurs

interpolées ont été déduites de la figure 3.15, où la prise d'hydrogène est considérée comme variant linéairement avec l'avancement et sont données dans le tableau 3.9. Pour cette température également, il y a un bon accord entre les valeurs à 750 °C et les valeurs interpolées à 850 °C.

Tableau 3.9 : Teneur  $[H]_{HT}$  de plaquettes corrodées à 750 ou 850 °C.

Température	750 °C	850 °C	750 °C	850 °C
Conditions	3 (vapeur d'eau, oxygène et azote)			
ECR <sub>HT</sub> (%)	16,5	16,5	8,2	8,2
$\Delta [H]_{HT}$ (ppm)	$184 \pm 54$	valeur interpolée : 205	$77 \pm 29$	valeur interpolée : 101

Pour cette gamme de température 750 – 950 °C, une même prise d'hydrogène pour un même avancement peut être interprétée comme une contribution de la vapeur d'eau à l'oxydation peu impactée par la température.

#### 4.3. Conclusion sur l'effet de la température

Ces expériences et analyses à différentes températures ont permis de faire ressortir plusieurs points :

- Tout d'abord la température a bien une influence sur la vitesse de prise de masse, cette dernière augmente quand la température augmente ;
- Un changement de température induit également une modification sur la forme de la vitesse de prise de masse ;
- La morphologie des échantillons change, le décollement du pré-oxyde ainsi que la taille des précipités de ZrN à l'interface oxyde haute température/métal sont impactées lors d'une modification de température ;
- La prise d'hydrogène à haute température reste sensiblement similaire dans cette gamme 750 – 950 °C. Cela peut indiquer que la contribution des différents oxydants (oxygène ou vapeur d'eau) est peu affectée par la température.

### 5. Effet du temps sur la variation des dimensions de l'échantillon

Dans un premier temps, grâce à des mesures post-mortem, il a été noté que les dimensions de l'échantillon au cours du processus d'oxydation variaient. Pour aller plus loin, des essais en dilatométrie sur des échantillons vierges ont été menés afin d'avoir un suivi dans le temps de la variation des dimensions des échantillons. Le dispositif expérimental et le protocole ont été exposés au chapitre 2 § 5.

Le début d'une expérience à 850 °C est donné à la figure 3.23. La rétractation observée avant l'injection de l'air aux alentours de 5000 s sur le graphique est due au changement de phase d'une partie du métal (de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$ ), ce qui entraîne une diminution du paramètre de maille comme évoqué au § 1.1 du chapitre 1. La variation de dimension entre la température ambiante et le début du palier isotherme et avant l'injection de l'air, permet de remonter au coefficient de dilatation thermique de l'alliage.

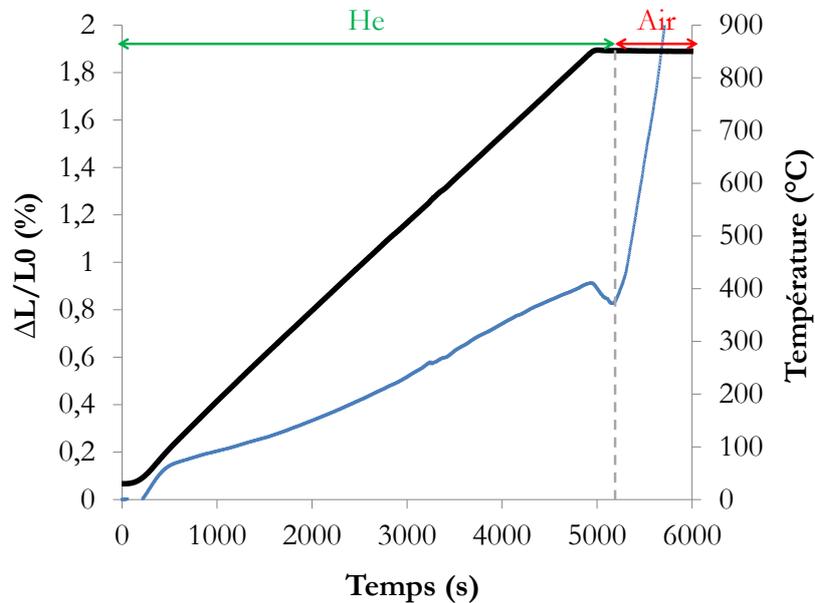


Figure 3.23 : Résultat de dilatométrie pendant la montée en température et début isotherme sous Ar à 850 °C.

Le coefficient de dilatation est donné par la formule :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad 3.4$$

Avec :

- $\alpha$  : le coefficient de dilatation thermique ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) ;
- $\Delta L$  : la variation de longueur de l'échantillon (m) ;
- $L_0$  : la longueur initiale de l'échantillon (m) ;
- $\Delta T$  : la variation de température ( $^{\circ}\text{C}$ ).

L'essai réalisé a permis de déterminer une valeur de  $5 - 6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$  pour le coefficient de dilatation thermique à 850 °C, ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature (Charquet, 1985).

Le fluage des échantillons a été étudié dans le régime de fluage stationnaire (ou secondaire), soit entre 10000 s et 15000 s environ dans l'essai présenté à la figure 3.24. En effet, au début de l'oxydation l'échantillon n'est pas forcément oxydé de manière homogène ce qui rend difficile les interprétations. De plus, le fluage a été déterminé comme prépondérant dans le régime post-transitoire comme l'a montré l'étude bibliographique au chapitre 1 § 3.3. Aussi, il n'a pas été observé de fissuration transverse dans le pré-oxyde adhérent (zone protectrice), ce qui tend a

montré que le fluage peut être considéré comme négligeable dans cette zone. Les courbes obtenues à 750 et 950 °C sont données en annexe F.

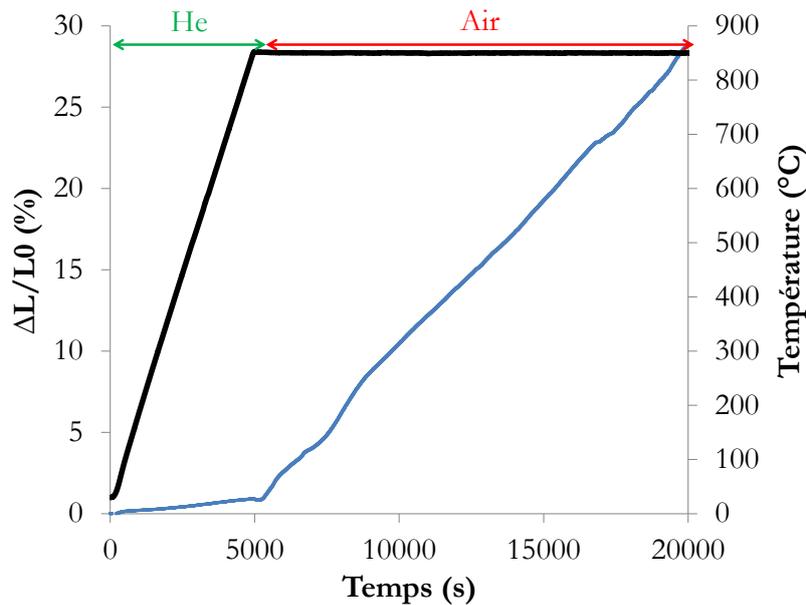


Figure 3.24 : Résultat de dilatométrie sous air à 850 °C.

Dans ce régime la vitesse de déformation est couramment décrite par une loi puissance :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 3.5$$

Avec :

- $n$  : le coefficient de sensibilité à la contrainte, appelé exposant de Norton ;
- $E_a$  : l'énergie d'activation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;
- $R$  : la constante des gaz parfaits ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ;
- $T$  : la température (K) ;
- $\sigma$  : la contrainte exercée (MPa) ;
- $A$  : le facteur pré-exponentiel.

Dans la majorité des cas, lors des études de fluage, la contrainte imposée est connue (pression interne ou traction). Cela permet de remonter aux coefficients  $n$ ,  $E_a$  et  $A$  et d'en déduire des lois de fluage. Ici, n'ayant pas accès à ces contraintes, des lois établies dans des domaines de températures et contraintes proches des expériences sont utilisées pour regarder la cohérence et avoir une idée des contraintes imposées au métal lors de la croissance de l'oxyde haute température. Parmi les nombreuses lois proposées dans la littérature, celles de Rosinger et al. (Rosinger et al., 1979) vont être utilisées car elles se rapprochent le plus des conditions de cette étude et tous les paramètres y sont détaillés. Ils sont donnés dans le tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Paramètres de la loi de fluage, tiré de (Rosinger et al., 1979).

Loi	Conditions	A	n	E <sub>a</sub> (kJ/mol <sup>-1</sup> )
1	667-822 °C	2000	5,32	285
2	822-972 °C	6,8 10 <sup>-3</sup>	1,8	57

Des tests à 750, 850 et 950 °C ont été réalisés. Les valeurs de vitesses de fluage et les contraintes déduites sont présentées dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11 : Vitesse de déformation mesurée à partir des expériences de dilatométrie et contraintes calculées à partir de l'équation de Rosinger et al. et des paramètres du tableau 3.10.

Température (°C)	Vitesse de déformation (s <sup>-1</sup> )	Contrainte (MPa)
750	1,1E-06	36,3 loi 1
850	1,6E-05 ± 2,6E-06	47,2 ± 4,7 loi 2
950	7,8E-05	95,6 loi 2

Les valeurs de contraintes ainsi déterminées paraissent être d'un ordre de grandeur compatible avec ce qui est observé dans la littérature. Barberis (Barberis et al., 2008) les ont déterminés comme étant autour de 15 - 50 MPa à 500 °C avec le code CASTA DIVA™, (Busser, 2009) retrouve des résultats comparables avec le code MECOX. Comme supposé, les vitesses de déformation augmentent avec l'augmentation de température. Il faut néanmoins garder en tête que le moteur du fluage étant la formation d'oxyde haute température en surface du métal, l'augmentation de la vitesse de fluage avec la température est à la fois due à l'effet de la température sur le métal (effet thermique) et à l'effet de la température sur la vitesse de réaction (effet chimique). L'effet de l'oxydation sur le fluage est considéré comme négligeable dans la plupart des études reportées dans la littérature (Evans et al., 1972) (Busser, 2009) (Burton, 1983) (Chosson et al., 2016) principalement car les gaines sont oxydées avant de faire les essais de fluage ou que les contraintes imposées par l'oxyde en formation sont inférieures aux contraintes imposées dans les essais de fluage.

## 6. Conclusion sur les résultats expérimentaux

Dans les paragraphes précédents, l'influence de différents paramètres sur la vitesse de prise de masse a été mise en évidence. Le tableau 3.12 synthétise les différents paramètres qui seront à prendre en compte dans la modélisation cinétique de l'oxydation du Zy-4 en atmosphère air – vapeur d'eau à haute température.

Tableau 3.12 : Paramètres influents sur la vitesse de prise de masse lors de l'oxydation du Zy-4 pré-oxydé sous air, vapeur d'eau entre 750 – 950 °C.

Paramètre	P(O <sub>2</sub> )	P(H <sub>2</sub> O)	P(N <sub>2</sub> )	Température	Pré-oxyde	Temps
Effet	Oui	Oui (*)	Oui	Oui	Oui	Oui

(\*) faible en présence d'oxygène

Les résultats obtenus dans ce chapitre mettent en lumière des effets couplés sur la morphologie des échantillons et sur la vitesse qui seront à prendre en compte dans le développement du modèle.

Un autre résultat a priori surprenant est la formation rapide de ZrN à l'interface métal/oxyde. Très peu de données sont disponibles dans la littérature sur les coefficients de diffusion de l'azote dans la zircone, ce dernier est censé être plus faible que celui de l'oxygène, comme l'ont montré Chung et al. (Chung et al., 2009). Or d'après les résultats présentés ici, il se retrouve à l'interface avant 26 min d'isotherme, alors que l'oxygène est encore en train de diffuser dans le pré-oxyde au bout de 2 h.

Enfin, il a été vu dans la troisième partie de ce chapitre, que l'atmosphère joue un rôle sur la vitesse globale de prise de masse. Cet effet de l'atmosphère se traduit aussi par des morphologies qui diffèrent selon les conditions expérimentales. Dans des atmosphères sans azote, seul les bords des échantillons semblent affectés par l'oxydation après 4h15 d'oxydation contre l'ensemble de la plaquette pour des oxydations en mélange azote-oxygène-vapeur d'eau. Sur ces dernières, le pré-oxyde qui retarde l'oxydation est perdu et par conséquent, la vitesse de prise de masse est importante. Les variations de vitesses au sein d'une même expérience semblent être corrélées à une augmentation de la surface de la zone attaquée par cet effet de perte progressive de pré-oxyde dans le temps. De plus, une fois l'intégralité du pré-oxyde perdue, la vitesse continue de croître lentement, cela peut être dû à l'augmentation de la surface réactionnelle due au fluage de l'échantillon qui a été quantifiée grâce aux expériences en dilatométrie. Un modèle visant à quantifier et prédire ces effets sera développé dans le chapitre 4. La figure 3.25 résume les observations expérimentales lors de l'oxydation à 850 °C sous air/vapeur d'eau d'un échantillon pré-oxydé.

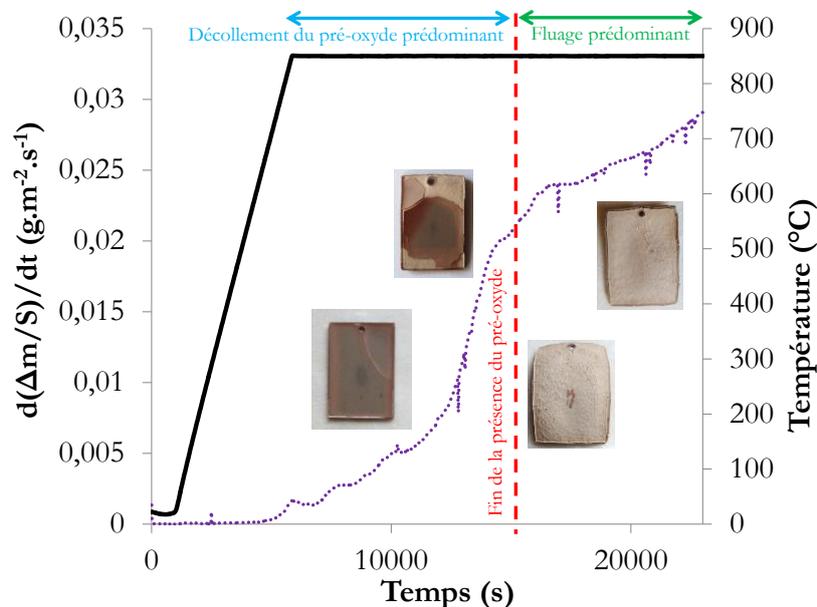


Figure 3.25 : Evolution de l'échantillon pendant l'oxydation à 850 °C en condition 3 (air – vapeur d'eau).

La cinétique de prise de masse mesurée en thermobalance est donc le résultat de plusieurs contributions : celle du processus réactionnel d'oxydation lui-même, qui est complexe et rapide dans les zones ne présentant plus de pré-oxyde adhérent ; celle résultant de la propagation latérale

du décollement du pré-oxyde ; et enfin celle due à l'augmentation de la surface exposée du fait du fluage.

## 7. Schéma réactionnel

Pour finir ce chapitre, un chemin réactionnel s'appuyant sur l'ensemble des résultats thermogravimétriques, des observations des échantillons et des données de la littérature est proposé.

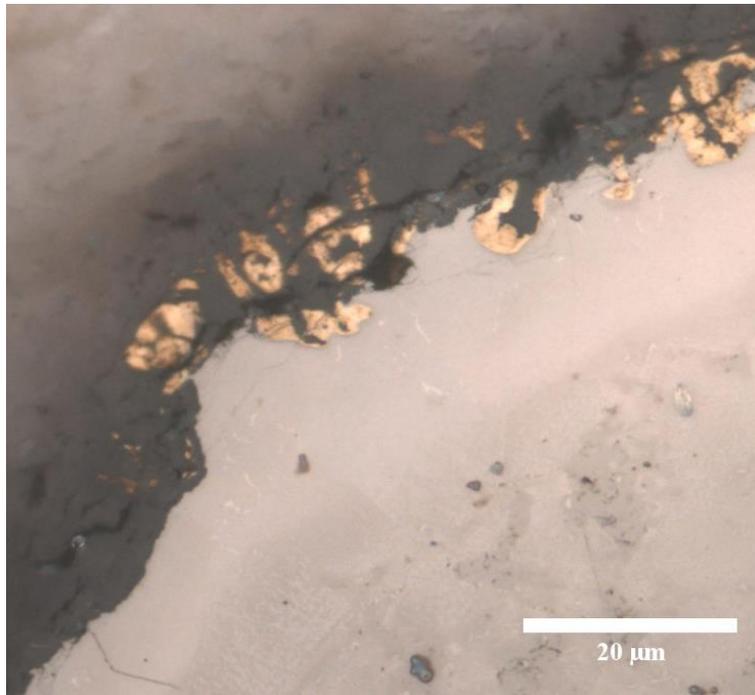
Dans le cas du Zy-4 pré-oxydé, le gain de masse résulte à la fois de la formation d'oxyde haute température, de la dissolution d'oxygène lors de la formation de  $\alpha$ -Zr(O), de la formation des nitrures ZrN et de la prise d'hydrogène. Pour simplifier, il va être considéré qu'après les premiers instants du palier isotherme, la prise de masse imputable à la formation d'oxyde haute température est bien supérieure à toutes les autres, hypothèse justifiée par la faible masse molaire de l'hydrogène, la dimension quasiment constante de la phase  $\alpha$ -Zr(O) et des précipités de ZrN.

Les zones qui contiennent de l'oxyde haute température commencent à apparaître à partir des défauts du pré-oxyde. La croissance de ces zones se traduit par l'avancée du front d'oxydation associé au décollement du pré-oxyde. La formation d'oxyde haute température est associée à l'oxydation des précipités de ZrN formé à l'interface métal/pré-oxyde. Cela se rapproche de l'hypothèse de Evans (Evans et al., 1972) pour le Zy-4 vierge, qui considérait que l'apparition des zones attaquées était due à l'oxydation des précipités de ZrN formés dans la couche d'oxyde dense au cours du régime pré-transitoire. Un mécanisme d'autocatalyse par ZrN est donc à envisager comme cela avait été vu dans le cas de l'oxydation d'échantillons vierges sous air (Lasserre et al., 2015). En effet, la phase ZrN apparaît quand les conditions thermodynamiques sont favorables puis elle est consommée et recrée dans une zone proche, dans un processus d'équilibre dynamique. De nombreuses réactions peuvent être envisagées compte tenu de la complexité du système, mettant par exemple en jeu des oxynitrures de zirconium. Cependant, au vue des observations expérimentales, seules les phases oxyde, métal et nitrure de zirconium sont considérées.

D'après les observations de l'interface métal/oxyde haute température au cours de l'oxydation, voir figure 3.26, quelques hypothèses sont proposées :

- Les précipités de ZrN se situent dans l'oxyde proche de l'interface mais forment également des avancées dans la phase  $\alpha$ -Zr(O). L'hypothèse faite est qu'ils se formeraient à partir de la phase  $\alpha$ -Zr(O) comme l'a proposé Steinbrück (Steinbrück, 2009). Les précipités dans l'oxyde proche de l'interface seraient plus anciens que ceux dans la phase  $\alpha$ -Zr(O), ils se retrouveraient donc entourés d'oxyde haute température fraîchement formé ;
- La phase  $\alpha$ -Zr(O) est plus importante dans les zones présentant des nitrures que dans les zones en contact direct avec de l'oxyde. Si les précipités de ZrN se forment à partir de la phase  $\alpha$ -Zr(O), des atomes d'azote se substituent aux atomes d'oxygène présents dans

- cette zone ; une partie de ces atomes d'oxygène diffusent dans le métal pour reformer de la phase  $\alpha$ -Zr(O) dans une zone un peu plus loin augmentant ainsi la taille de cette zone ;
- De l'oxyde haute température dense est visible aux abords des précipités de ZrN. Cet oxyde peut se former par une augmentation locale de la concentration en oxygène dû à la formation de ZrN à partir de la phase  $\alpha$ -Zr(O) comme exposé au point précédent.



*Figure 3.26 : Interface métal/ oxyde haute température.*

Ces faits expérimentaux ainsi que les données de la littérature, conduisent à proposer la séquence réactionnelle, schématisée à la figure 3.27, qui rend compte de l'effet catalytique des précipités de ZrN, mécanisme proposé par Lasserre dans sa thèse (Lasserre-Gagnaire, 2013) et de la contribution de la vapeur d'eau à l'oxydation.

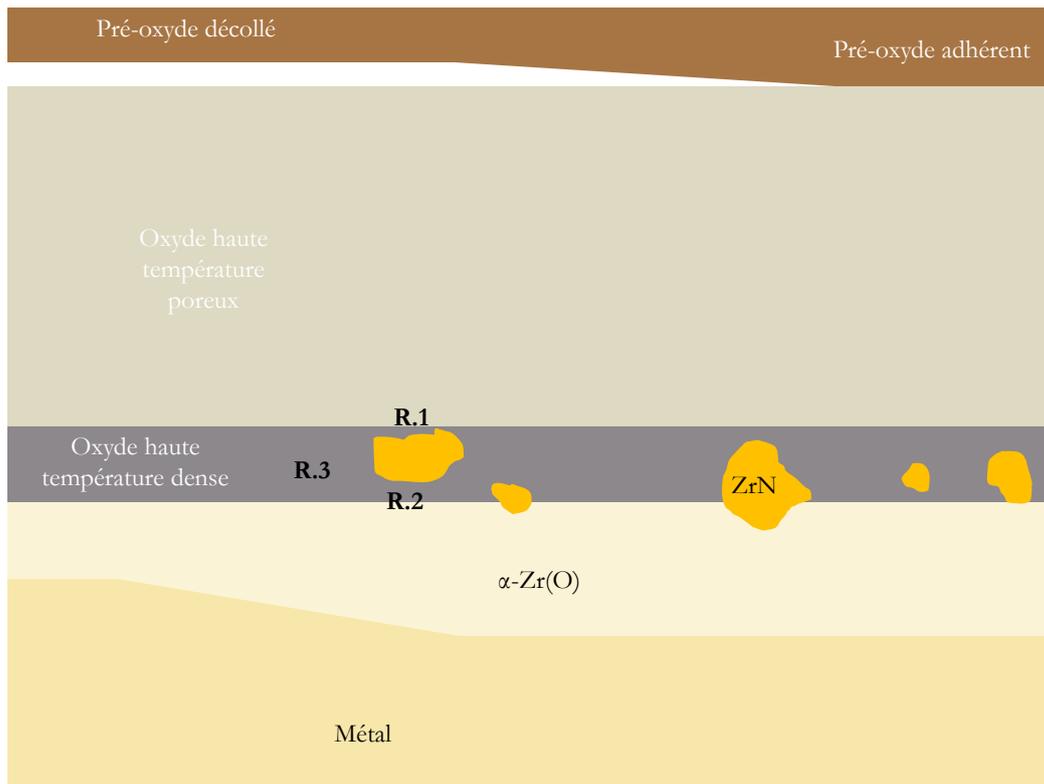
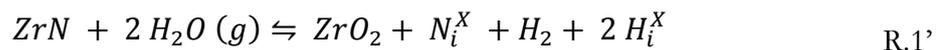
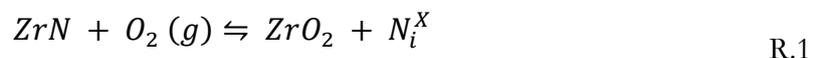


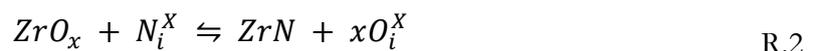
Figure 3.27 : Schéma de la zone réactionnelle et de la localisation des réactions proposées.

Réaction 1, Oxydation de ZrN par l'oxygène (R.1) et la vapeur d'eau (R.1') :



Cette réaction d'oxydation de ZrN peut se faire en parallèle par de l'oxygène et par la vapeur d'eau. Elle libère de l'azote, cet azote va pouvoir diffuser rapidement pour aller réagir avec la phase  $\alpha\text{-Zr(O)}$  selon la réaction 2. De l'hydrogène peut également être libéré lors de cette réaction, une partie de cet hydrogène va pouvoir s'insérer dans le métal pendant que l'autre va repartir dans l'atmosphère comme l'ont prouvé les expériences en azote et vapeur d'eau couplés avec le suivi en spectrométrie de masse au § 3.2.2.

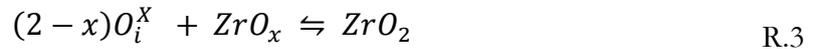
Réaction 2, Nitruration du métal :



Cette réaction permet d'expliquer la localisation des précipités de nitrure de zirconium lors de leur formation à partir de la phase  $\alpha$ , cela est bien visible à l'interface métal/pré-oxyde, à la figure 3.26. Les précipités présents dans l'oxyde haute température seraient dus à des retards d'oxydation ou à la reformation de ZrN due à une pression partielle locale en azote importante et une pression partielle d'oxygène faible due à la réaction 1. De plus, cette réaction explique

l'épaisseur plus importante de  $\alpha$ -Zr(O) à l'aplomb des précipités de ZrN, de l'oxygène étant repoussé plus loin dans le métal lors de la formation des nitrures.

Réaction 3, Oxydation du métal en périphérie des ZrN :



L'oxygène relâché lors de la réaction 2 peut également réagir avec la phase  $\alpha$ -Zr(O) ou de la zircone sous-stœchiométrique aux abords des précipités de ZrN et, si la pression partielle en oxygène est suffisante, former de la zircone.

A partir de cette séquence réactionnelle et des observations de l'évolution des échantillons au cours du temps, un modèle cinétique d'oxydation est développé et est présenté au chapitre 4.





# Chapitre 4 : Modélisation cinétique et confrontation aux résultats expérimentaux

Dans le chapitre précédent, les résultats expérimentaux ont conduit à proposer un schéma réactionnel pour l'oxydation sous un mélange de trois gaz, azote, oxygène et vapeur d'eau, dans une gamme de température de 750 à 950 °C. Dans ce chapitre, une modélisation de la vitesse de prise de masse est proposée. Pour y parvenir, les résultats des tests cinétiques sont présentés dans la partie 1. Ils ont permis de trouver une équation exprimant la vitesse de prise de masse sous la forme d'un produit de deux fonctions : la fonction de réactivité surfacique de croissance ( $\Phi$ ) qui dépend uniquement des variables thermodynamiques et la fonction d'espace ( $S_m$ ). La recherche d'une expression pour chacune de ces fonctions fait l'objet des parties 2 et 3. La confrontation de la loi obtenue avec les résultats expérimentaux, ainsi qu'une étude de sensibilité aux paramètres du modèle, est présentée dans la partie 4.

## 1. Résultats des tests cinétiques

Dans ce paragraphe, les tests cinétiques effectués en vue de valider les hypothèses de modélisation sont présentés. Ils font entre autres intervenir la méthode des décrochements dont les concepts ont été expliqués au chapitre 2 § section méthodologie en cinétique hétérogène. La mise en œuvre expérimentale ainsi que la méthode de calcul du rapport de vitesses sont données en annexe G.

### 1.1. Test de pseudo-stationnarité

L'étude expérimentale de la pseudo-stationnarité (mentionné au § 1.1 section méthodologie en cinétique hétérogène du chapitre 2) du système réactionnel a été effectuée grâce au couplage de la thermogravimétrie et de la calorimétrie, cf. chapitre 2 § 4. Pour des raisons pratiques de limitation en température et de taille d'échantillon, le test a été fait sur du Zy-4 vierge sous 800 hPa et 200 hPa vapeur d'eau à 750 °C. Les résultats sont donnés à la figure 4.1. Lorsque le système est pseudo-stationnaire, il y a proportionnalité entre la vitesse de prise de masse et le flux de chaleur :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta_r H}{2 \cdot M(O)} \cdot \frac{d\Delta m}{dt} \quad 4.1$$

Avec :

- $\Delta_r H$  : la variation d'enthalpie de la réaction d'oxydation ( $J \cdot mol^{-1}$ );
- $\frac{d\Delta m}{dt}$  : la dérivée de la prise de masse par rapport au temps ( $g \cdot s^{-1}$ );
- $\frac{dQ}{dt}$  : le flux de chaleur Q dégagée par la réaction (W) ;
- $M(O)$  : la masse molaire de l'oxygène ( $g \cdot mol^{-1}$ ).

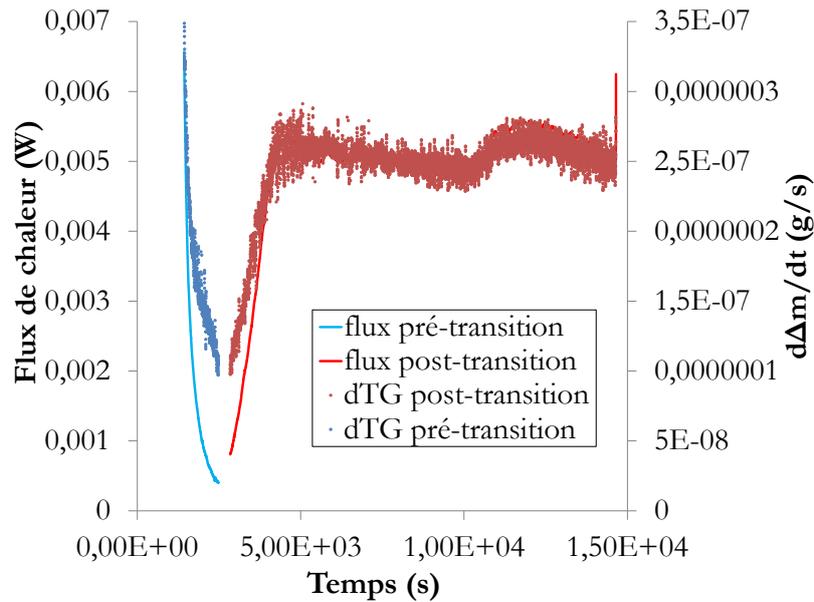


Figure 4.1 : Evolution avec le temps du flux de chaleur et de la vitesse de prise de masse sous air humide à 750 °C pour une plaquette de Zircaloy-4 vierge.

Le flux de chaleur est tracé en fonction de la vitesse de prise de masse dans le domaine pré-transitoire (figure 4.2 (A)) et dans le domaine post-transitoire (figure 4.2 (B)). La relation affine obtenue entre le flux de chaleur et la vitesse de prise de masse permet de conclure que le test de pseudo-stationnarité est bien validé dans les deux domaines (le pré-transitoire et le post-transitoire). En outre, la pente de la droite, qui correspond à la variation d'enthalpie de la réaction, a été calculée et est donnée dans le tableau 4.1.

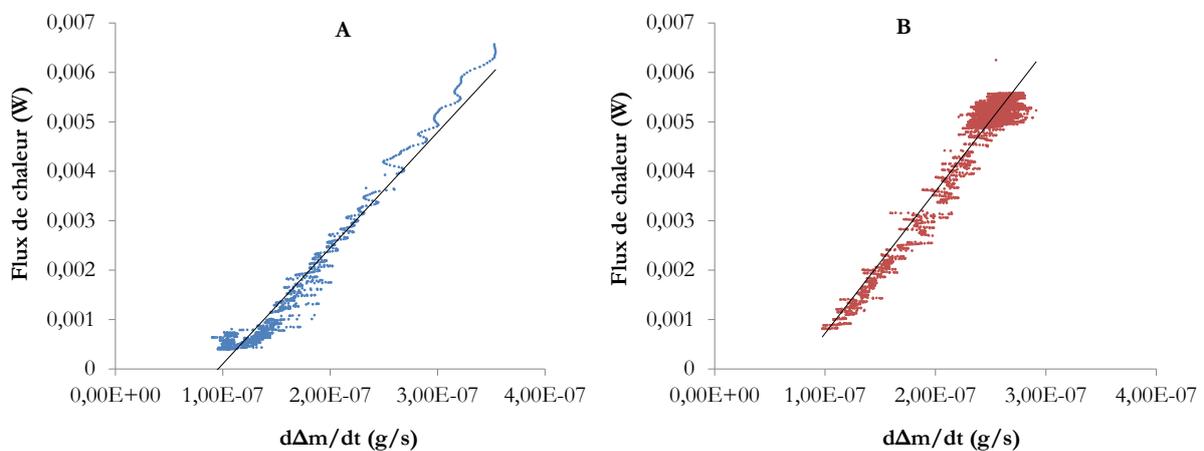


Figure 4.2 : Test de pseudo stationnarité en mélange air 800 hPa et vapeur d'eau 200 hPa à 750 °C, (A) pré-transition et (B) post-transition.

Les résultats mettent en évidence que la variation d'enthalpie de réaction est plus importante dans le domaine post-transitoire que dans le domaine pré-transitoire.

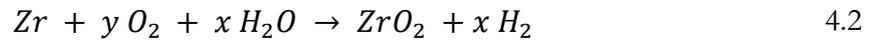
Des tests ont aussi été conduits en atmosphères vapeur d'eau/azote et oxygène/azote pour déterminer les enthalpies de réaction pour des oxydations sous un seul gaz oxydant, vapeur d'eau ou oxygène. Dans ce cas, les variations d'enthalpie de réaction sont identiques dans les domaines pré et post-transitoire et sont proches des valeurs théoriques de  $\Delta_r H$  à 750 °C données par le

logiciel thermodata (base BANK05) : -1095 kJ/mol pour la réaction d'oxydation par l'oxygène ( $Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$ ) et -599 kJ/mol pour la réaction d'oxydation par la vapeur d'eau ( $Zr + 2 H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2 H_2$ ).

Tableau 4.1 : Valeurs d'enthalpies calculées à partir des données expérimentales, dans le cas d'oxydation avec un oxydant (oxygène ou vapeur d'eau) ou deux oxydants (oxygène et vapeur d'eau).

Atmosphère oxydante	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	
	Pré-transition	Post-transition
H <sub>2</sub> O	-618	-618
O <sub>2</sub>	-1121	-1121
200 hPa H <sub>2</sub> O et 160 hPa O <sub>2</sub>	-750	-920

Dans le cas de deux oxydants, la réaction globale peut s'écrire :



Avec :

- $x$  : le nombre de moles de vapeur d'eau contribuant à la formation d'une mole de zircon ;
- $y$  : le nombre de moles de dioxygène contribuant à la formation d'une mole de zircon ;
- $y + \frac{x}{2} = 1$ .  $x/2$  correspond donc à la fraction molaire de zircon formée à partir de vapeur d'eau et  $y$  à la fraction molaire de zircon formée à partir de dioxygène.

L'enthalpie de cette réaction est la combinaison linéaire des variations d'enthalpie de réaction d'oxydation par l'oxygène et la vapeur d'eau, soit :

$$\Delta_r H = \frac{x}{2} \Delta_r H_{H_2O} + y \Delta_r H_{O_2} \quad 4.3$$

Il est donc possible de déduire de la variation d'enthalpie de la réaction, la contribution respective de la vapeur d'eau et de l'oxygène. La figure 4.3 présente les valeurs théoriques de  $\Delta_r H$  en fonction de la fraction molaire de zircon formée à partir de O<sub>2</sub> (en considérant les valeurs théoriques de  $\Delta_r H_{O_2}$  et  $\Delta_r H_{H_2O}$  données par le logiciel thermodata). Les valeurs expérimentales obtenues en pré et en post-transition pour une expérience réalisée sous 200 hPa de vapeur d'eau et 800 hPa d'air sont également indiquées.

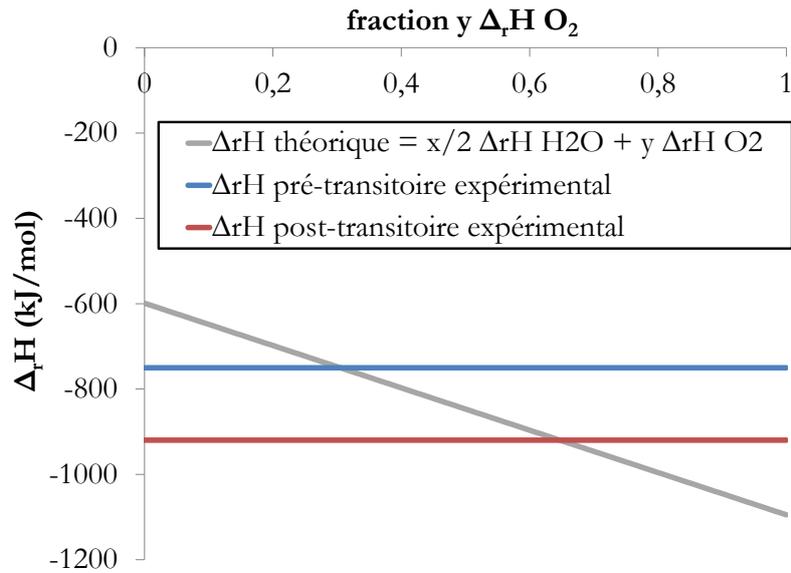


Figure 4.3 : Enthalpie de la réaction d'oxydation du Zr dans un mélange  $O_2/H_2O$  en fonction de la fraction molaire de  $O_2$  participant à la réaction (courbe grise). L'enthalpie mesurée dans le domaine pré-transitoire pour la réaction d'oxydation sous air du Zy-4 est indiquée en bleu, celle mesurée dans le domaine post-transitoire en rouge.

Il est ainsi possible de déterminer la proportion des gaz oxydants qui participent à l'oxydation pour les deux domaines, voir tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Contribution de l'oxygène et de la vapeur d'eau à la réaction d'oxydation dans les domaines pré et post-transitoire.

	Fraction molaire d'oxygène dans l'atmosphère oxydante	Fraction molaire de la zircone formée en pré-transition à partir d' $O_2$ ou de $H_2O$	Fraction molaire de la zircone formée en post-transition à partir d' $O_2$ ou de $H_2O$
$O_2$	0,61 calculé $\frac{2 \cdot P(O_2)}{2 \cdot P(O_2) + P(H_2O)}$	0,30	0,65
$H_2O$	0,39 calculé $\frac{P(H_2O)}{2 \cdot P(O_2) + P(H_2O)}$	0,70	0,35

Cela permet de déduire qu'avec les pressions partielles de gaz utilisées pour ces tests, l'oxydation en post-transition se fait avec des proportions de gaz oxydant proches de celles présentes dans l'atmosphère gazeuse. Ce résultat est cohérent avec les résultats en  $^{18}O$  obtenus au § 3.2.3 du chapitre 3 qui montrent que la proportion des différents oxydants dans la zircone formée dans le domaine post-transitoire est proche de celle de l'atmosphère tandis que la vapeur d'eau contribue d'avantage à l'élaboration de l'oxyde dans le domaine pré-transitoire.

## 1.2. Test de la séparation des variables, $(\Phi.S_m)$

Ce test vise à déterminer s'il est possible de séparer la vitesse de prise de masse en deux fonctions, une fonction de réactivité surfacique de croissance et une fonction d'espace. Sa réalisation consiste à effectuer des décrochements d'une variable intensive du système à différents

avancements et à comparer les variations de vitesses avant et après décrochement. La validation de ce test va permettre d'exprimer la loi de vitesse sous la forme :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = B_0 \cdot \Phi(T, P_i) \cdot S_m(t, \text{géométrie}, \gamma) \quad 4.4$$

Où  $\Phi$  représente la réactivité surfacique de croissance, qui repose sur un modèle physico-chimique de mécanisme de croissance de l'oxyde, et  $S_m$  la fonction d'espace qui décrit l'évolution de la zone réactionnelle au cours du temps.

Ce test a été réalisé à 750 °C, 850 °C et 950 °C en faisant des décrochements en température et à 850°C en faisant des décrochements en pression partielle d'O<sub>2</sub>. Les rapports de vitesses obtenus pour ces 4 tests sont consignés dans les tableaux 4.3, 4.4, 4.5, 4.6. Le calcul des incertitudes associées à la reproductibilité et à la détermination des rapports de vitesse est donné en annexe G.

Tableau 4.3 : Rapport de vitesses  $\Phi(970 \text{ °C})/\Phi(950 \text{ °C})$  à différents advancements, en condition 3.

Prise de masse (g.m <sup>-2</sup> )	57,6	113,4	117,6	177,8	Incertitude rapport
Rapport	1,24	1,21	1,21	1,18	± 0,001

Tableau 4.4 : Rapport de vitesses  $\Phi(870 \text{ °C})/\Phi(850 \text{ °C})$  à différents advancements, en condition 3.

Prise de masse (g.m <sup>-2</sup> )	4,5	11,9	22,7	23,0	52,9	135,2	253,6	Incertitude rapport
Rapport	1,20	1,10	1,12	1,15	1,10	1,08	1,14	± 0,036

Tableau 4.5 : Rapport de vitesses  $\Phi(770 \text{ °C})/\Phi(750 \text{ °C})$  à différents advancements, en condition 3.

Prise de masse (g.m <sup>-2</sup> )	119,1	262,1	Incertitude rapport
Rapport	1,16	1,16	± 0,007

Tableau 4.6 : Rapport de vitesses  $\Phi(50 \text{ hPa O}_2)/\Phi(80 \text{ hPa O}_2)$  à différents advancements, à 850 °C.

Prise de masse (g.m <sup>-2</sup> )	11,1	146,9	148,4	263,7	Incertitude rapport
Rapport	0,86	0,82	0,82	0,84	± 0,003

A titre d'exemple, les données du tableau 4.4, obtenues en réalisant des décrochements en température à 850 °C (850 °C → 870 °C), sont présentées à la figure 4.4. Le décrochement réalisé pour un gain de masse de 4,5 g.m<sup>-2</sup> donne lieu à un rapport légèrement supérieur à ceux obtenus par la suite. Cette différence peut s'expliquer par la contribution importante de l'oxygène à la formation de la phase  $\alpha$ -Zr(O) en début d'expérience à haute température. Hormis pour ce point, les rapports de vitesses sont quasiment constants.

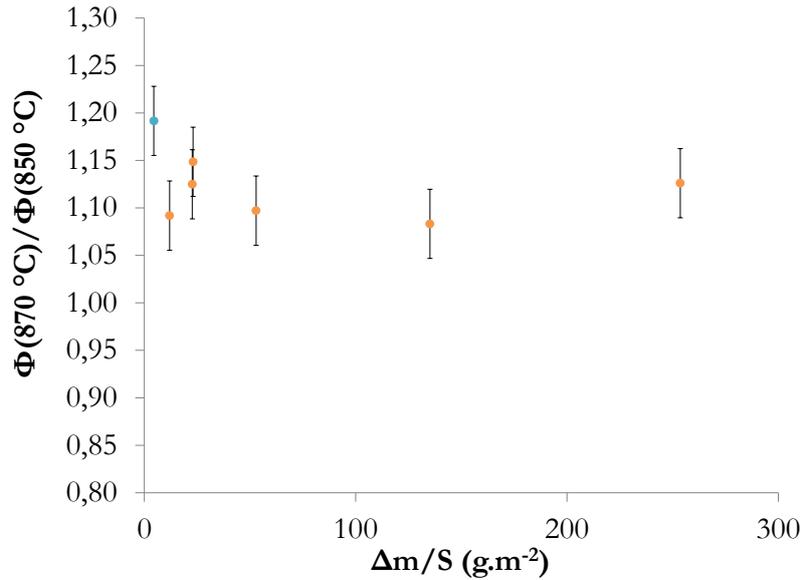


Figure 4.4 : Test du  $\Phi.S_m$  en température  $\Phi(870^\circ\text{C})/\Phi(850^\circ\text{C})$ , en condition 3.

Cela permet de conclure que le test est validé et d'en déduire que pour cette réaction d'oxydation il existe un régime cinétique limitant sur l'ensemble du domaine étudié. Cela signifie que dans une même zone réactionnelle, une seule étape du mécanisme de croissance est limitante (i.e. régime pur) ou, deux étapes (ou plus) se déroulant dans la même zone réactionnelle (i.e. régime mixte). Les tests suivants ont pour but d'aider à déterminer si le modèle est à un processus (croissance pure) ou à deux processus (germination/croissance).

### 1.3. Test du modèle à un ou deux processus, $f(\alpha)$

Ce test, décrit dans le chapitre 2 § 1.3, permet de distinguer si la réaction correspond à un cas de germination-croissance en observant l'influence du passé du système sur la réaction.

Pour cela, des expériences ont été réalisées par thermogravimétrie en faisant varier tour à tour la pression partielle d'azote, d'oxygène et la température. Pour chacune des variables intensives testées, une première expérience est effectuée selon le protocole expérimental décrit au chapitre 2, pour obtenir des courbes cinétiques expérimentales en condition 3, à 850 °C. Une deuxième expérience, dans des conditions différentes (température ou pression partielle) est ensuite menée. Enfin, une troisième et dernière expérience, commençant dans les conditions expérimentales de la première et se terminant dans les conditions de la seconde, est réalisée<sup>4</sup>. Les vitesses de prise de masse mesurées au cours de ces expériences sont tracées en fonction de la prise de masse à la figure 4.5.

<sup>4</sup> La comparaison est directement possible car les expériences sont reproductibles comme cela a pu être attesté au chapitre 3 § 1.

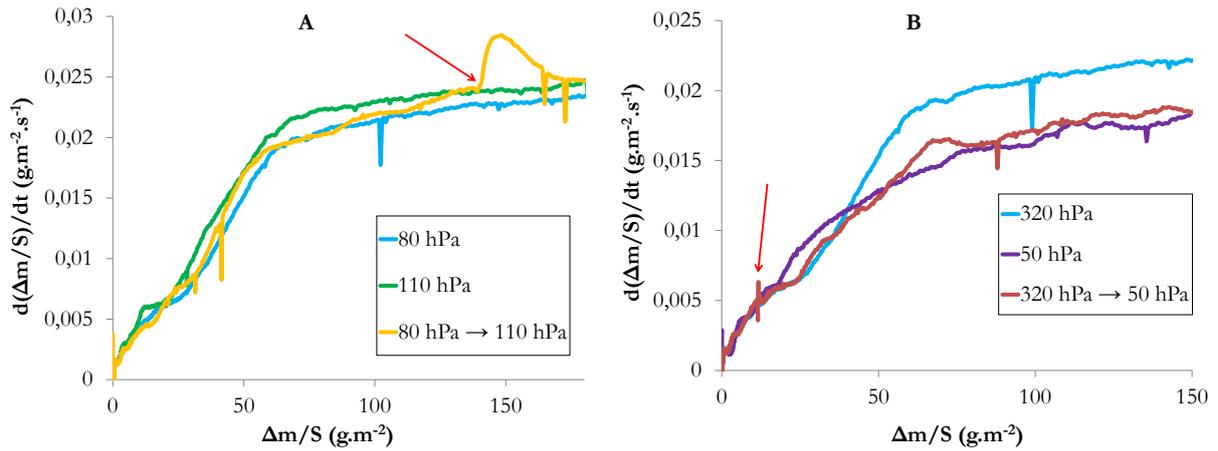


Figure 4.5 : Test du modèle à un ou deux processus en (A)  $P(O_2)$  et (B)  $P(N_2)$  à  $850\text{ °C}$ . Décrochement indiqué par une flèche rouge.

Le test  $f(\alpha)$  n'est vérifié pour aucun des tests en pression partielle. La vitesse juste après décrochement est différente de la vitesse de l'expérience 2, pour les deux expériences. A noter, dans le cas de décrochement en azote, la vitesse finit après un certain temps par rejoindre celle de l'expérience 2. Le modèle de transformation semble donc être un cas de germination-croissance. Ce test a pareillement été effectué en température. Le résultat pour un décrochement de  $850\text{ °C}$  à  $870\text{ °C}$  est présenté à la figure 4.6.

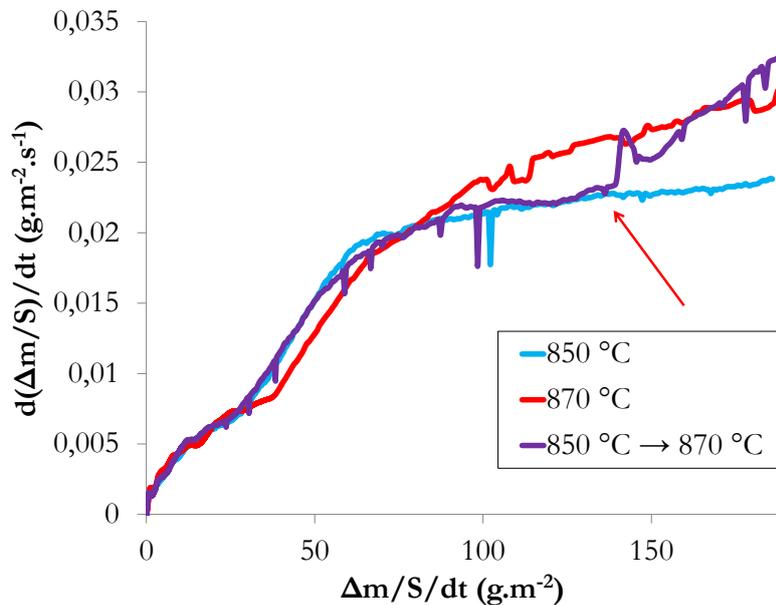


Figure 4.6 : Test du modèle à un ou deux processus en température.

La vitesse directement après décrochement est identique à la vitesse à  $870\text{ °C}$ . Le modèle de transformation pourrait donc être un cas simple de germination ou croissance. Cependant il faut noter que la vitesse après décrochement ne reste pas identique à la vitesse à  $870\text{ °C}$  et diminue avant d'augmenter de nouveau par la suite.

Plusieurs phénomènes physico-chimiques sont probablement influencés par ces décrochements en pressions partielles et en température et seront discutés plus tard dans ce chapitre. Les deux

séries de tests donnent des résultats contraires, validé en température mais pas en pressions partielles d'oxygène et d'azote, pour cette dernière, un effet retard semble exister. Ces tests ne permettent pas, à ce stade, de trancher pour un cas à un ou à deux processus.

#### 1.4. Test d'affinité

L'idée de ce test est de faire apparaître si les variables influant sur la vitesse de prise de masse, a priori la température, les pressions partielles et le degré d'avancement, sont séparés. Pour cela, différents essais ont été menés en faisant varier les variables intensives une à une et sont présentés à la figure 4.7. Grâce aux différentes courbes obtenues, des relations d'affinité ont été recherchées.

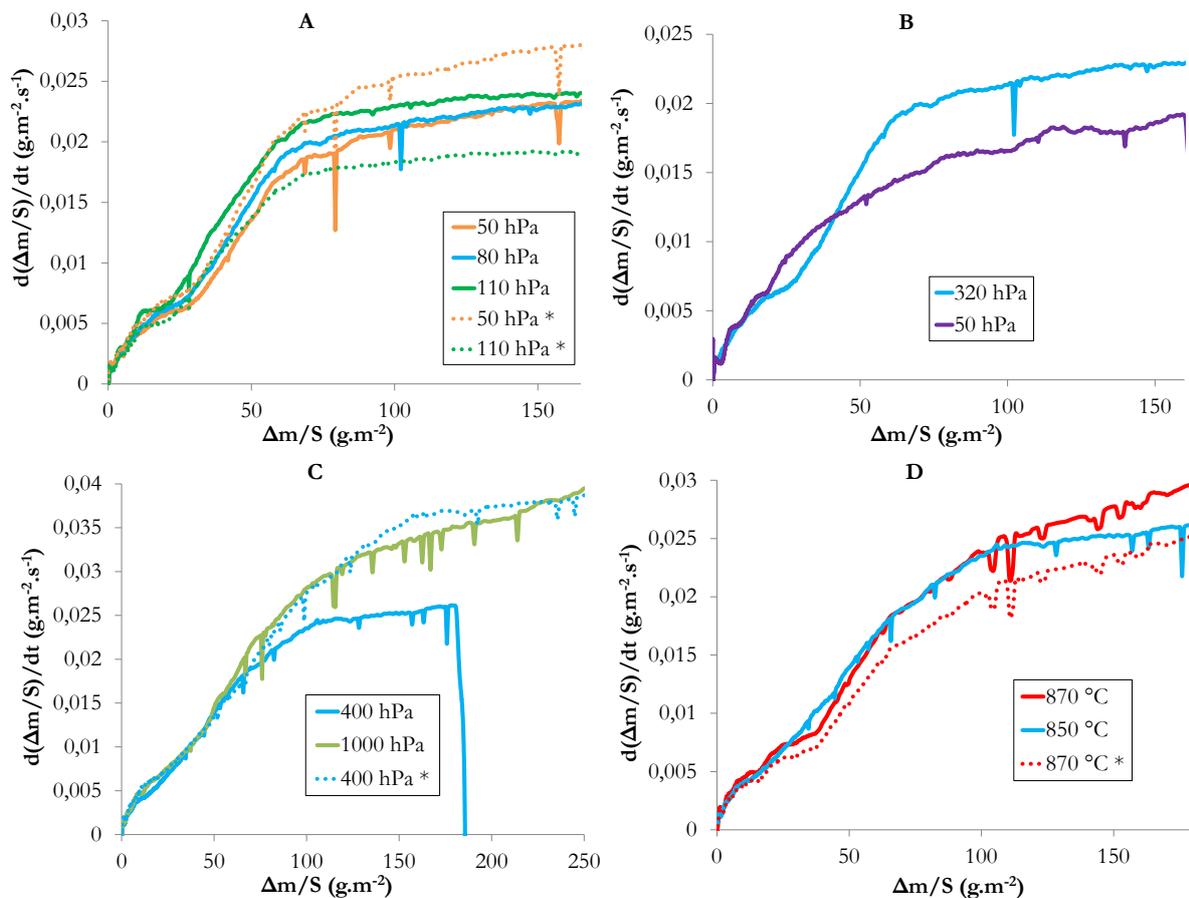


Figure 4.7 : Test affinité, A : en oxygène (à  $850^\circ\text{C}$  et  $320\text{ hPa}$   $\text{N}_2$ ,  $50\text{ hPa}$   $\text{H}_2\text{O}$  et  $X\text{ hPa}$   $\text{O}_2$ ) ; B : azote (à  $850^\circ\text{C}$  et  $X\text{ hPa}$   $\text{N}_2$ ,  $50\text{ hPa}$   $\text{H}_2\text{O}$  et  $80\text{ hPa}$   $\text{O}_2$ ) C : air, coefficient d'affinité = 1,5, D : température ( $320\text{ hPa}$   $\text{N}_2$ ,  $50\text{ hPa}$   $\text{H}_2\text{O}$  et  $80\text{ hPa}$   $\text{O}_2$ ), coefficient d'affinité = 0,85. Courbes affinité présentées avec \*.

Ce test est validé en cas de changement de pression partielle d'air (c'est-à-dire oxygène et azote en gardant le rapport  $1/4$ , figure 4.7 (C)). En revanche, en faisant varier la température ou les pressions partielles d'oxygène ou d'azote indépendamment l'une de l'autre, ce test n'est pas validé.

De ce test, il est possible de déduire que la température, les pressions partielles oxygène / azote et le degré d'avancement ne sont pas séparés. Il faudra donc rechercher une expression pour la fonction  $S_m$  sous la forme suivante :

$$S_m = f(P(O_2), P(H_2O), T, P(N_2), t, \text{géométrie}) \quad 4.5$$

En revanche, la pression partielle d'air est séparée de la température et du degré d'avancement. Cela peut paraître assez surprenant comme résultat mais les pressions partielles de gaz oxydants et d'azote et leurs proportions vont intervenir dans la fonction d'espace comme cela a pu être exposé au § 3.1 du chapitre 3.

### 1.5. Conclusion sur les tests cinétiques

Les résultats des tests sont récapitulés dans le tableau 4.5. Ils ne permettent pas d'aboutir sur le type de mécanisme mis en jeu, à savoir si ce cas relève d'un cas mixte de croissance/germination ou croissance pure.

Tableau 4.5 : Synthèse des résultats des tests cinétiques.

Type de test	Variable utilisée pour réaliser le test			
	P(O <sub>2</sub> )	P(H <sub>2</sub> O)	P(N <sub>2</sub> )	Température
Test $\Phi \cdot S_m$	Oui	-	-	Oui
Test $f(\alpha)$	Non	-	Non	Oui
Test d'affinité	Non (*)	-	Non (*)	Non

(\*) le test est validé si la P(O<sub>2</sub>) et P(N<sub>2</sub>) sont modifiées en même temps et en gardant un rapport 1/4.

La non séparation des variables (hormis la pression partielle d'air) semble indiquer que la loi de vitesse s'apparente à :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = B_0 \cdot \Phi(P(O_2), P(H_2O), T) \cdot S_m(P(O_2), P(H_2O), T, P(N_2), t, \text{géométrie}) \quad 4.6$$

L'étude des autres données expérimentales est nécessaire pour pouvoir trancher et expliquer ces résultats. D'après les résultats du chapitre 3 et les résultats de ce sous chapitre, il semble que les contradictions observées notamment dans le test  $f(\alpha)$  et le test d'affinité viennent du fait que les pressions partielles des différents gaz et la température interviennent également dans la fonction d'espace. Cela ne rend pas possible la comparaison directe de deux essais pour lesquels une variable thermodynamique a été changée. Cependant, grâce à la validation du test de  $\Phi \cdot S_m$ , il va être possible de déterminer un modèle cinétique prenant en compte l'influence de chaque paramètre sur les deux fonctions.

## 2. Développement du modèle de réactivité

Les résultats des tests cinétiques obtenus au paragraphe précédent ont montré que la vitesse pouvait s'exprimer sous la forme :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = B_0 \cdot \Phi(T, P) \cdot S_m(t, P, T) \quad 4.7$$

Avec  $\Phi$  la réactivité surfacique de croissance ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), fonction des variables physico-chimiques et  $S_m(t)$  la fonction d'espace ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ ), fonction des variables géométriques.

L'objet de ce paragraphe est de déterminer une expression pour la réactivité surfacique de croissance. Il a été mis en évidence au chapitre 3 lors de l'oxydation à haute température d'un échantillon pré-oxydé que celui-ci présente deux zones distinctes : une zone où le pré-oxyde est adhérent et protecteur et une zone où de l'oxyde haute température s'est développé et où le pré-oxyde est décollé donc non protecteur. Cela implique donc de considérer deux réactivités différentes  $\Phi_p$  en zone protectrice et  $\Phi_{np}$  en zone non protectrice. Afin d'avoir une loi de vitesse globale, la vitesse de prise de masse dans la zone protectrice va aussi être considérée même si la majeure partie de la prise de masse est due à la croissance de l'oxyde haute température dans la zone non protectrice.

## 2.1. Modèle de $\Phi_p$ dans la zone protectrice

Pour étudier plus en détail le mécanisme réactionnel dans la zone où le pré-oxyde est adhérent (i.e. zone protectrice), les résultats d'essais d'analyses thermogravimétriques réalisés sur des sphères pré-oxydées par Duriez et al. (Duriez et al., In press) ont été utilisés. L'intérêt de la géométrie sphérique est l'absence de bords et donc de fissures dans le pré-oxyde qui sont, comme il a été vu sur les plaquettes, des points d'initiation pour débiter l'oxydation haute température. Elles ont été pré-oxydées dans les mêmes conditions que les plaquettes et présentent une épaisseur de pré-oxyde d'environ  $30 \mu\text{m}$ . Des essais sous air ont ensuite été conduits en thermobalance à haute température ( $700, 850$  et  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Les courbes de prises de masses sont données à la figure 4.8.

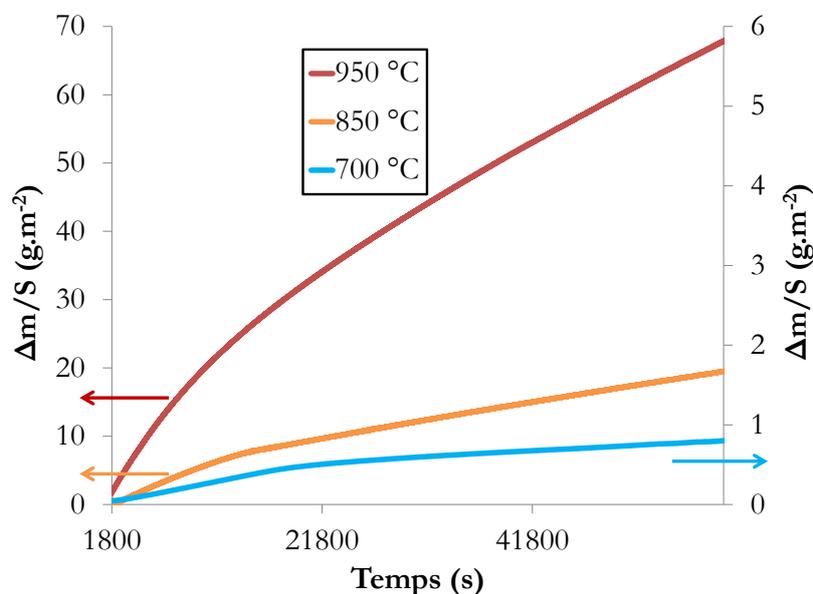


Figure 4.8 : Prise de masse sous air, à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  (seule la zone isotherme est présentée) de billes pré-oxydées.

La forme parabolique de la prise de masse en fonction du temps indique que l'étape limitante est probablement la diffusion des lacunes d'oxygène dans la couche d'oxyde (Huntz, 1992). Cette

hypothèse d'étape limitée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde dans la zone protectrice étant faite, une approche classique de modélisation est adoptée (Monceau et Pieraggi, 1998) en considérant le pré-oxyde et l'oxyde haute température comme protecteur :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 - \left(\frac{\Delta m_0}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad 4.8$$

Avec :

- $k_p$  : la constante parabolique ( $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $\Delta m_0$  : la masse de pré-oxyde plus la masse prise lors de la montée en température (kg) ;
- $\Delta m$  : la prise de masse totale (kg) ;
- $S$  : la surface de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ) ;
- $t$  : le temps d'oxydation pendant le palier isotherme (s).

La détermination de la constante parabolique a été réalisée à 700 °C, 850 °C et 950 °C par régression linéaire entre le gain de masse au carré et le temps d'oxydation. Les constantes paraboliques ont été comparées à celles calculées à partir d'essais sur des tronçons de gaine vierge réalisés à l'IRSN dans le cadre du programme expérimental MOZART (Duriez et al., 2008) (Coindreau et al., 2010) ou encore sur des plaquettes vierges lors de la thèse de Lasserre (Lasserre-Gagnaire, 2013), voir figure 4.9.

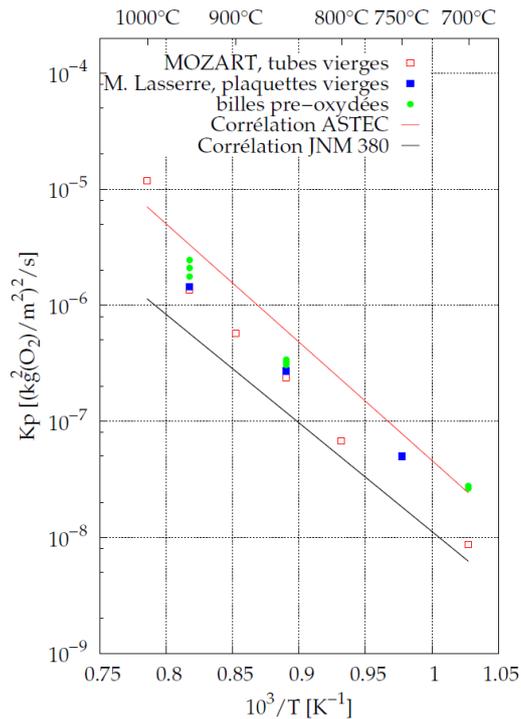


Figure 4.9 : Comparaison des  $k_p$  lors de l'oxydation sous air à haute température du Zy-4, (en vert) les constantes paraboliques déterminées à partir d'essais sur billes Zy-4 pré-oxydées issue des essais (Duriez et al., In press) ; (en points rouges) les constantes paraboliques déterminées à partir des essais MOZART sur des tronçons de Zy-4 vierge (Duriez et al., 2008) ; (en point bleus) les constantes paraboliques déterminées à partir des essais Zy-4 sur des plaquettes de vierge (Lasserre-Gagnaire, 2013). Les corrélations JNM 380 (Duriez et al., 2008) et ASTEC (Coindreau, 2016) sont issues des données MOZART et sont également représentées<sup>5</sup>.

Les valeurs obtenues sur les gaines pré-oxydées sont proches de celles obtenues sur des gaines vierges. En fait, une observation en microscopie électronique de la couche de pré-oxyde formée sur un tronçon de gaine et portée pendant 6 h à 850 °C dans une atmosphère contenant 50 hPa d'oxygène a mis en évidence qu'au niveau de l'interface métal/pré-oxyde deux zones distinctes sont visibles (Duriez et al., In press) : une zone où le pré-oxyde a été dissout (sur quelques microns d'épaisseur) et est transformé en  $\alpha$ -Zr(O) et une zone avec une couche d'oxyde haute température présente sous le pré-oxyde. Néanmoins, la diminution de l'épaisseur de pré-oxyde est considérée comme négligeable et sa porosité comme quasiment inchangée après le séjour à haute température. Il est à mentionner que le comportement est différent lorsque le pré-oxyde est porté à plus haute température (1200 °C) puisque la réduction du pré-oxyde en Zr(O) peut conduire à la délamination du pré-oxyde (Guilbert et al., 2015) et au changement des caractéristiques du pré-oxyde (Mazères, 2013). Entre 750 et 950 °C, les résultats des analyses thermogravimétriques indiquent que le pré-oxyde, lorsqu'il est adhérent, présente les mêmes propriétés vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène que l'oxyde pré-transitoire formé à haute température.

<sup>5</sup> La différence entre les deux corrélations, obtenues à partir des mêmes données, tient à la variable qui a été minimisée pour calculer le  $k_p$ , ainsi qu'à l'hypothèse faite quant au gain de masse pendant la montée en température (Rochat, 2016).

$\Phi_p$  (en mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>), a été défini au paragraphe précédent comme la réactivité surfacique de croissance dans la zone protectrice. Grâce à l'expression de vitesse :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_p}{dt} = \frac{n_0 \cdot M(O_2)}{S} \cdot \Phi_p \cdot S_{mp}(t) \quad 4.9$$

En négligeant la prise de masse à haute température, l'expression de cette réactivité va pouvoir être définie à partir du  $k_p$  (en kg<sup>2</sup>.m<sup>-4</sup>.s<sup>-2</sup>) par dérivation par rapport au temps de l'équation 4.8 :

$$2 \cdot \frac{\Delta m_0}{S} \cdot \frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_p}{dt} = k_p \quad 4.10$$

Dans un cas pur de diffusion normale, pour un échantillon de type plaquette vierge (Favergeon et al., 2017) :

$$S_{mp}(t) = \frac{S}{n_0} \cdot \frac{l_0}{X} \quad 4.11$$

Avec :

$$X = \frac{\Delta m_0}{S} \cdot \frac{V_{m(ZrO_2)}}{M(O_2)} \quad 4.12$$

Avec :

- $V_{m(ZrO_2)}$  : volume molaire de la zircone dense (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>) ;
- $l_0$  : longueur arbitraire (1 m) ;
- $M(O_2)$  : est la masse molaire de l'oxygène (32 g/mol).

Il est possible d'en déduire grâce à 4.9, 4.10, 4.11 et 4.12 que la réactivité surfacique de croissance dans la zone protectrice va être égale à :

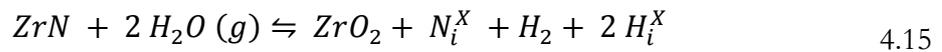
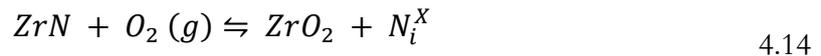
$$\Phi_p = \frac{k_p \cdot V_{m(ZrO_2)}}{2 \cdot M(O_2)^2 \cdot l_0} \quad 4.13$$

Ce calcul ne tient pas compte de la différence entre la prise de masse contribuant à la formation de  $\alpha$ -Zr(O) et celle formant de l'oxyde haute température, en ne considérant que cette dernière.

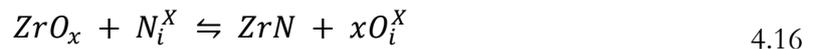
## 2.2. Modèle de $\Phi_{np}$ dans la zone non protectrice

La majeure partie de la prise de masse et de la détérioration de l'échantillon est due à la réaction d'oxydation dans la zone non protectrice, comme cela pu être constaté au chapitre 3 sur les micrographies des différents échantillons. Pour cette réaction, un chemin réactionnel a été proposé à la fin du chapitre 3 § 7 et est rappelé ci-dessous :

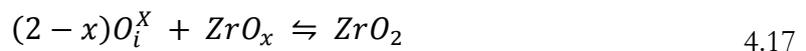
Réaction 1, Oxydation de ZrN par l'oxygène (R.1') et la vapeur d'eau (R.1) :



Réaction 2, Nitruration du métal :



Réaction 3, Oxydation du métal en périphérie des ZrN :



Cet enchaînement de quatre réactions différentes conduit à devoir considérer que quatre mécanismes réactionnels différents ont lieu durant la transformation. Grâce à la validation des différentes hypothèses de cinétique hétérogène, il est maintenant possible de savoir qu'un de ces mécanismes réactionnels possède un régime cinétique limitant la vitesse de la réaction globale.

### 2.2.1. Dépendance en pressions partielles

Afin de déterminer quelle est l'étape limitante dans la zone non protectrice, la variation de la fonction de réactivité surfacique de croissance  $\Phi_{np}$  avec la pression partielle des gaz a été étudiée en utilisant la méthode des décrochements. Les sept figures qui suivent montrent l'évolution des rapports des vitesses, donc des réactivités surfaciques de croissance (cf. 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 et 4.16) en fonction de la pression partielle des différents gaz. Les incertitudes étant faibles, les barres d'erreurs ne sont pas toujours visibles sur les graphiques.

La figure 4.10 montre l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la réactivité en atmosphère azote – oxygène pour trois températures.

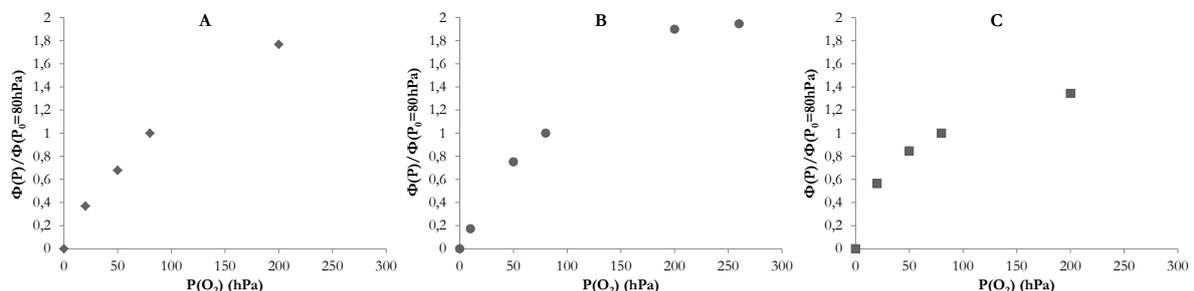


Figure 4.10 : Rapport des réactivités pour des décrochements en pression partielle d'oxygène sous atmosphère azote (320 hPa)-oxygène, (A) 750 °C, (B) 850 °C, (C) 950 °C.

L'effet important de la pression partielle d'oxygène sur la réactivité en atmosphère sèche est retrouvé en atmosphère humide (azote – oxygène – vapeur d'eau), comme le montrent les résultats présentés sur la figure 4.11.

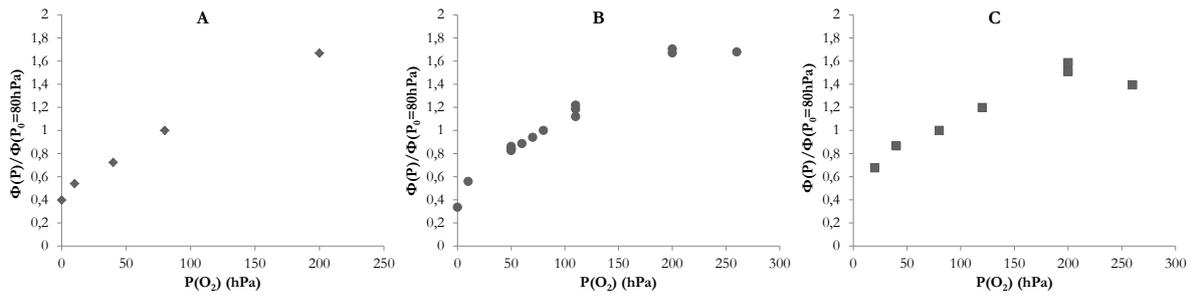


Figure 4.11 : Rapport des réactivités pour des décrochements en pression partielle d'oxygène sous atmosphère azote (320 hPa)-oxygène-vapeur d'eau (50 hPa), (A) 750 °C, (B) 850 °C, (C) 950 °C.

Cet effet avait été vu dans le paragraphe 3.2.1 du chapitre 3. Les variations de réactivité sont relativement semblables pour les trois températures, ce qui fait penser que le mécanisme d'oxydation est le même à 750, 850 et 950 °C.

De la même manière, la dépendance en pression partielle de vapeur d'eau a été étudiée. Les rapports de réactivités obtenus sous azote – vapeur d'eau sont présentés sur la figure 4.12.

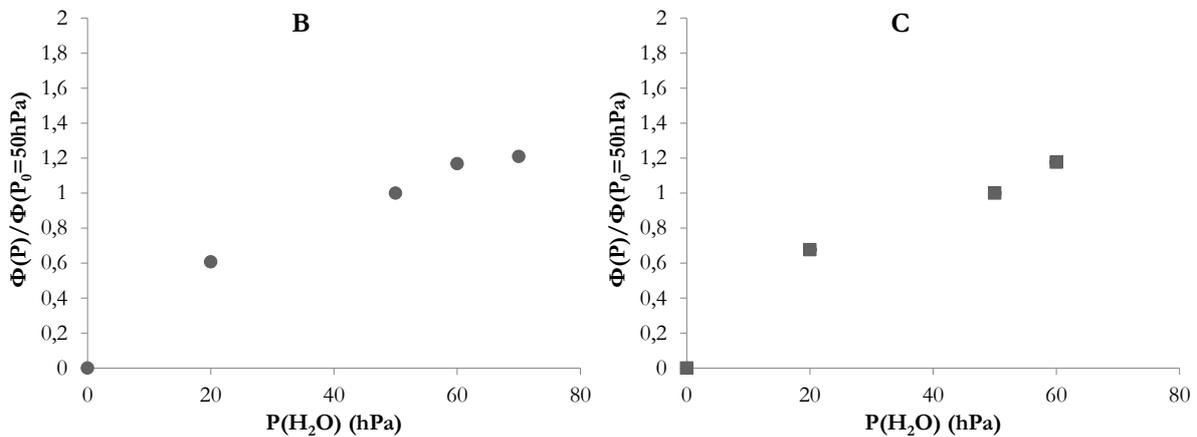


Figure 4.12 : Rapport des réactivités pour des décrochements en pression partielle de vapeur d'eau sous atmosphère azote(320 hPa)-vapeur d'eau, (B) 850 °C, (C) 950 °C.

Comme l'oxygène, la pression partielle de vapeur d'eau a une influence importante sur la réactivité. Cependant, les décrochements en vapeur d'eau sous atmosphère azote – oxygène - vapeur d'eau montrent que l'effet d'un décrochement en pression partielle de vapeur d'eau est bien moins important dans une atmosphère contenant également de l'oxygène, comme cela est visible à la figure 4.13.

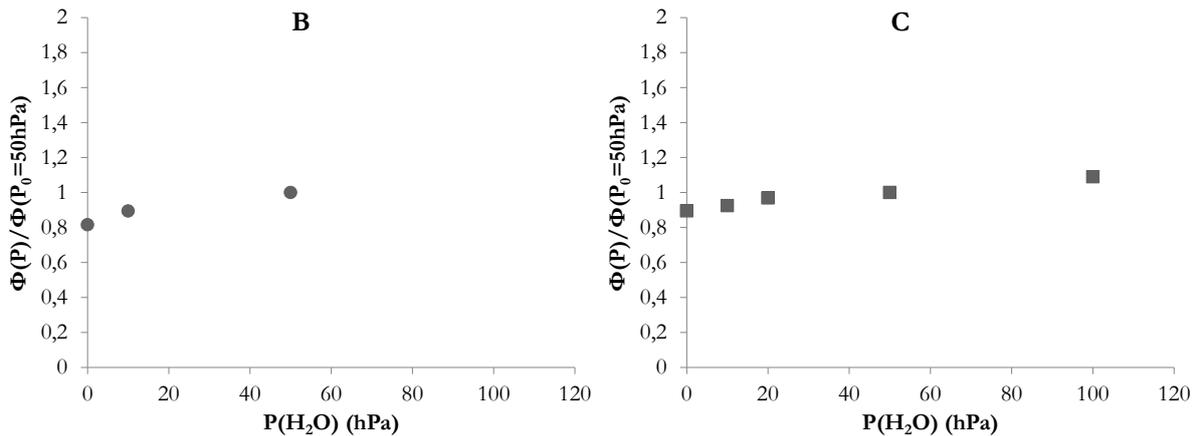


Figure 4.13 : Rapport des réactivités pour des décrochements en pression partielle de vapeur d'eau sous atmosphère azote (320 hPa)- oxygène (80 hPa)- vapeur d'eau, (B) 850 °C, (C) 950 °C.

Ce résultat corrobore ceux du paragraphe 3.1 au chapitre 3, qui montrent que la pression partielle de vapeur d'eau influe peu sur la vitesse de prise de masse en présence d'oxygène.

Le dernier gaz considéré est l'azote. Les rapports présentés à la figure 4.14 ont été faits à 850 °C.

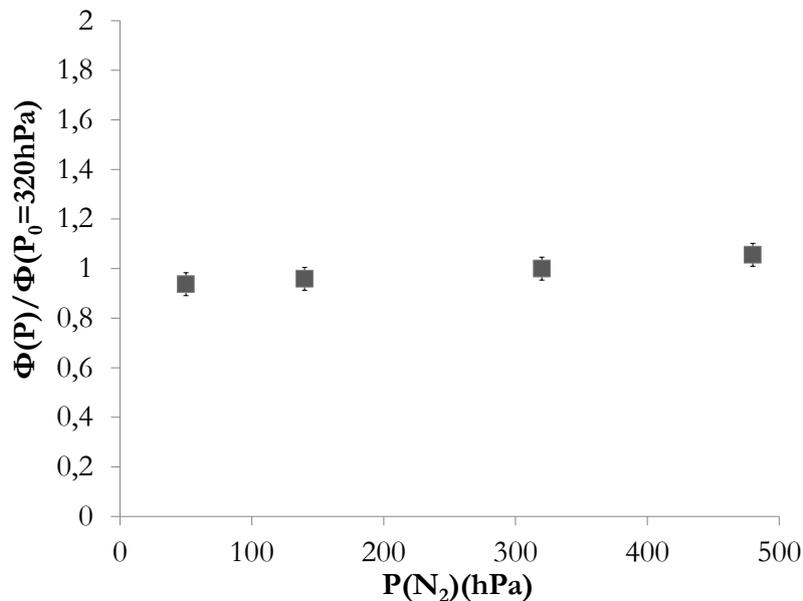


Figure 4.14 : Rapport des réactivités pour des décrochements en pression partielle d'azote sous atmosphère azote-oxygène (80 hPa)-vapeur d'eau (50 hPa), à 850 °C.

Il n'y a pas d'effet direct d'un décrochement en pression partielle d'azote sur la réactivité. La réactivité n'est pas affectée immédiatement par le changement de cette variable. Il a été montré au paragraphe 3.1 du chapitre 3 que la vitesse de prise de masse globale évoluait avec la pression partielle d'azote. Il pourrait s'agir d'un effet retard/différé dû à la mise à l'équilibre thermodynamique de l'interface métal/oxyde. En effet, la pression d'azote à l'interface métal/oxyde influe sur la stabilité des précipités de ZrN comme cela a été montré dans le chapitre précédent. Un changement de pression d'azote peut ainsi affecter la fonction d'espace sans pour autant influencer sur la réactivité, cela se traduira également sur la vitesse de prise de masse.

A noter que ces décrochements en pressions partielles ont également été faits sur du Zy-4 vierge, et ont mené aux mêmes valeurs de rapport, comme montré à la figure 4.15 qui présente un exemple pour un décrochement en oxygène sous azote – oxygène – vapeur d'eau à 850 °C.

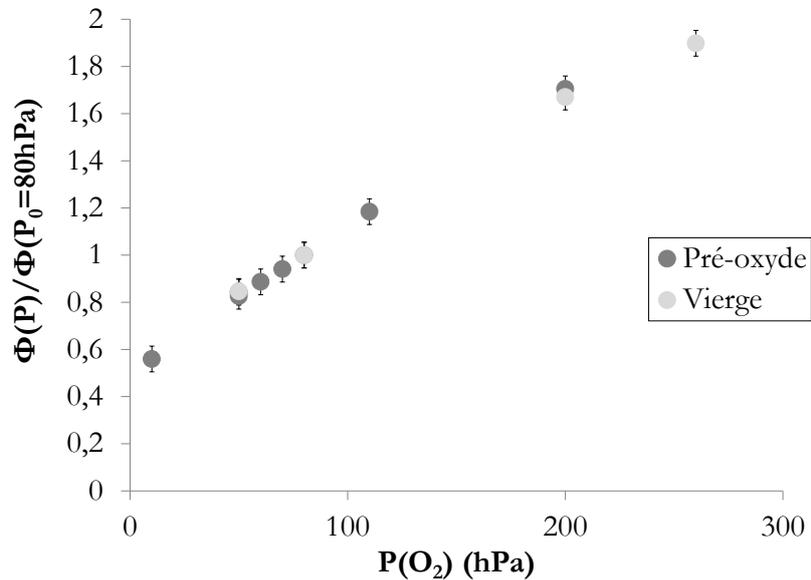


Figure 4.15 : Rapport des réactivités pour des décrochements en pression partielle d'oxygène sous atmosphère azote (320 hPa)-oxygène-vapeur d'eau (50 hPa), sur des échantillons vierges à  $\Delta m = 165 \text{ g/m}^2$  (en clair) et pré-oxydés à  $\Delta m 11 \text{ g/m}^2$  (en foncé), à 850 °C.

En mettant ces résultats en parallèle avec l'oxydation sous air sec, d'échantillons vierges, étudiée par Lasserre (Lasserre-Gagnaire, 2013), cela semble indiquer que le mécanisme d'oxydation des échantillons pré-oxydés après le décollement du pré-oxyde, c'est-à-dire dans la zone non protectrice, est identique à celui d'échantillons vierges dans le domaine post-transitoire.

De plus, pour être sûr que la pression partielle d'azote n'influe pas sur la vitesse de réaction d'oxydation, des décrochements en pressions partielles d'oxygène ont été faits sous un environnement contenant une pression partielle d'azote différente (140 hPa contre 320 hPa précédemment) sur des échantillons pré-oxydés. Les résultats de ces décrochements sont donnés à la figure 4.16.

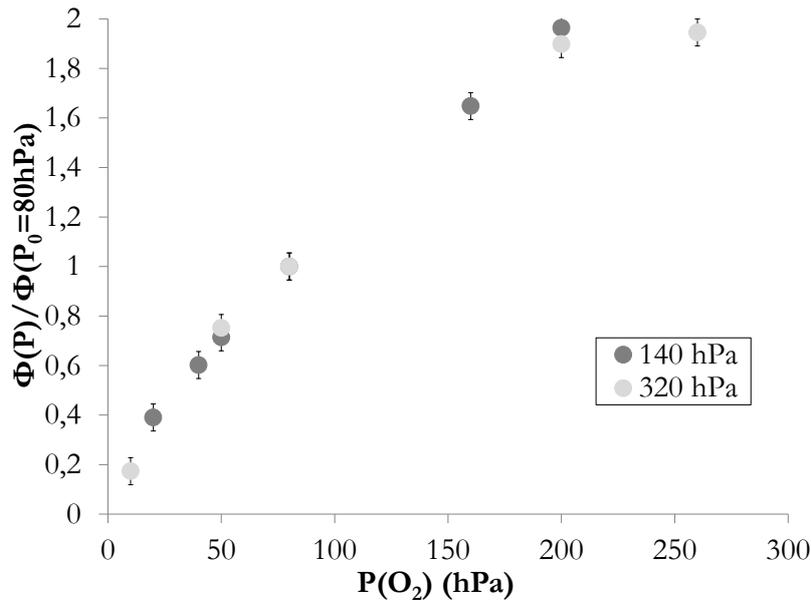


Figure 4.16 : Rapport des réactivités pour des décrochements en pression partielle d'oxygène pour  $\Delta m = 35 \text{ g/m}^2$  sous atmosphère azote (140 hPa en foncé ou 320 hPa en clair) et oxygène, à 850 °C.

Les rapports étant identiques, l'hypothèse d'une influence de la pression partielle d'azote sur la fonction  $\Phi_{\text{np}}$  a pu être écartée.

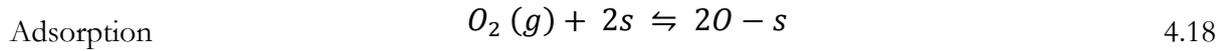
L'étude de la réactivité surfacique de croissance en fonction des pressions partielles de gaz a mis en évidence une influence de la pression partielle d'oxygène et de vapeur d'eau. Parmi les trois réactions considérées et rappelées au début de cette section 2.2, seules les réactions R.1 et R.1' font intervenir ces deux espèces sous la forme gazeuse. Ces réactions, qui correspondent à la réaction d'oxydation des précipités de nitrures de zirconium, sont donc susceptibles de contenir l'étape limitante et vont être détaillées dans le paragraphe suivant. Les expressions des réactivités surfaciques de croissance obtenues pour chacune des étapes considérées comme limitantes vont être déterminées et comparées aux expériences.

### 2.2.2. Mécanisme réactionnel à partir des précipités de ZrN

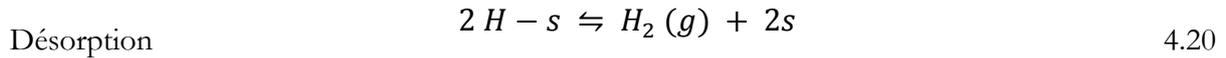
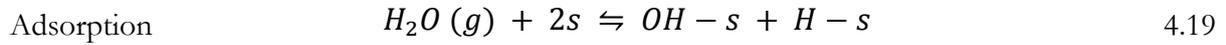
La réaction 1 d'oxydation des précipités de ZrN par l'oxygène (R1) et la vapeur d'eau (R1'), peut être décomposée en plusieurs étapes élémentaires. Pour rappel du chapitre 2, une étape est considérée comme élémentaire si aucune espèce intermédiaire susceptible de se former ne peut être détectée par une expérience.

Étape 1, adsorption/désorption des différents gaz : Une première étape d'adsorption dissociative est considérée, à la surface de la zircone dense, suivie d'une désorption de l'hydrogène pour le cas de l'oxydation par la vapeur d'eau.

Pour l'oxygène :



Pour la vapeur d'eau :



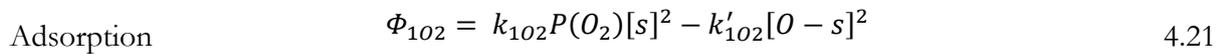
Avec :  $s$  site d'adsorption vacant.

Il est supposé que l'oxygène et la vapeur d'eau se dissocient et s'adsorbent selon les hypothèses de Langmuir, c'est-à-dire que les gaz s'adsorbent en monocouche, que le nombre de sites d'adsorption est limité ( $N_{\max}$ ), qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et que tous les sites sont équivalents.

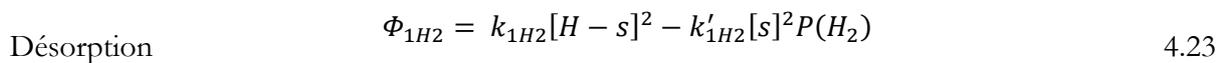
Considérer l'adsorption dissociative de la molécule d'eau en OH et H va permettre de rendre compte de la prise d'hydrogène par le métal, comme cela a pu être observé au § 3.2.1 du chapitre 3. Il faut noter que ce mécanisme prévoit que la fraction d'hydrogène absorbée par le métal par rapport à l'hydrogène total produit est de 50 %.

Les réactivités surfaciques de croissance de ces étapes sont données par les relations :

Pour l'oxygène :



Pour la vapeur d'eau :

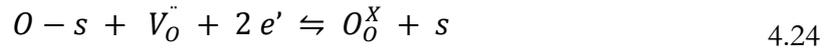


Avec :

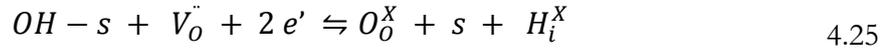
- $[s]$ : nombre de sites libres d'adsorption par  $m^2$ ;
- $[O - s]$ : nombre de sites occupés par O par  $m^2$ ;
- $[OH - s]$ : nombre de sites occupés par OH par  $m^2$ ;
- $[H - s]$ : nombre de sites occupés par H par  $m^2$ ;
- $k_{1j}$ ;  $k'_{1j}$ : constantes cinétiques des demi-réactions, (avec  $j = O_2$  pour l'oxygène,  $H_2O$  pour la vapeur d'eau ou  $H_2$  pour l'hydrogène).

Étape 2, réaction d'interface externe: L'oxygène et les OH adsorbés réagissent avec les lacunes doublement ionisées présentes dans la zircone.

Pour l'oxygène :



Pour la vapeur d'eau :



Avec :

- $V_o^{\cdot\cdot}$ : lacune d'oxygène ;
- $e'$  : électron de la zircone ;
- $O_o^X$  : ion oxygène en position normale dans le réseau de la zircone ;
- $H_i^X$  : hydrogène en position interstitielle dans le réseau de la zircone.

Que l'atome d'oxygène provienne de la vapeur d'eau ou de l'oxygène, ces deux étapes conduisent à la formation d'un même intermédiaire réactionnel  $V_o^{\cdot\cdot}$ .

Les réactivités surfaciques de croissance de ces étapes sont données par les relations :

Pour l'oxygène :

$$\Phi_{2O} = k_{2O}[O - s][V_o^{\cdot\cdot}][e']^2 - k'_{2O}[s] \quad 4.26$$

Pour la vapeur d'eau :

$$\Phi_{2OH} = k_{2OH}[OH - s][V_o^{\cdot\cdot}][e']^2 - k'_{2OH}[s][H_i^X] \quad 4.27$$

Avec :

- $k_{2j}$  ;  $k'_{2j}$ : constantes cinétiques des demi-réactions, (avec  $j = O$  pour l'oxygène et  $OH$  pour la vapeur d'eau).

Étape 3, diffusion : L'oxygène en position normale diffuse par l'intermédiaire des lacunes de l'interface externe (IE) vers l'interface interne (II), ainsi que l'hydrogène en position interstitielle. Les lacunes et les électrons se déplacent en sens inverse. Les intermédiaires réactionnels étant les mêmes pour la vapeur d'eau et l'oxygène, une seule étape élémentaire est maintenant considérée.



La réactivité surfacique de croissance de cette étape est donnée par les relations :

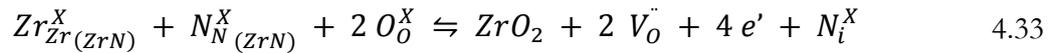
$$\Phi_{3O} = \frac{D_{V_o^{\cdot\cdot}}}{l_0} ([V_o^{\cdot\cdot}]_{II} - [V_o^{\cdot\cdot}]_{IE}) \quad 4.31$$

$$\Phi_{3e} = \frac{D_{e'}}{l_0} ([e']_{II} - [e']_{IE}) \quad 4.32$$

Avec :

- $D$ : coefficients de diffusion pour  $e'$  et  $V_O^{\bullet\bullet}$  ( $m^2.s^{-1}$ ) ;
- $l_0$  : longueur arbitraire de 1 m.

Étape 4, réaction d'interface interne : 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.



Avec :

- $Zr_{Zr(ZrN)}^X$  : ion zirconium en position normale dans le réseau de ZrN ;
- $N_i^X$  : azote en position interstitielle ;
- $N_{N(ZrN)}^X$  : ion azote en position normale dans le réseau de ZrN.

La réactivité surfacique de croissance est donnée par la relation :

$$\Phi_4 = k_4 - k'_4 [V_O^{\bullet\bullet}]^2 [e']^4 [N_i^X] \quad 4.34$$

Avec :

- $k_4$  ;  $k'_4$  : constantes cinétiques des demi-réactions.

Étape 5, réaction de dissolution : de l'hydrogène dans le métal.



Avec :

- $H_{i\text{ métal}}^X$  : hydrogène en position interstitielle dans le métal. Sa limite de solubilité dans le métal étant relativement faible (cf. § 2.4 chapitre 1), des hydrures de zirconium vont se former, l'hypothèse est faite d'une activité dans le métal égale à 1.

La réactivité surfacique de croissance est donnée par la relation :

$$\Phi_5 = k_5 [H_i^X] - k'_5 \quad 4.36$$

Avec :

- $k_5$  ;  $k'_5$  : constantes cinétiques des demi-réactions.

Cet enchaînement d'étapes élémentaires pour l'oxydation par l'oxygène et la vapeur d'eau revient à considérer un mécanisme à étapes parallèles pour les étapes 1 et 2 qui aboutissent à la formation

d'un même intermédiaire réactionnel  $V_O^{\cdot\cdot}$ . Ce mécanisme réactionnel est schématisé à la figure 4.17, les coefficients multiplicateurs des différentes étapes pour retrouver les deux équations bilan des réactions R.1 et R.1' y sont indiqués.

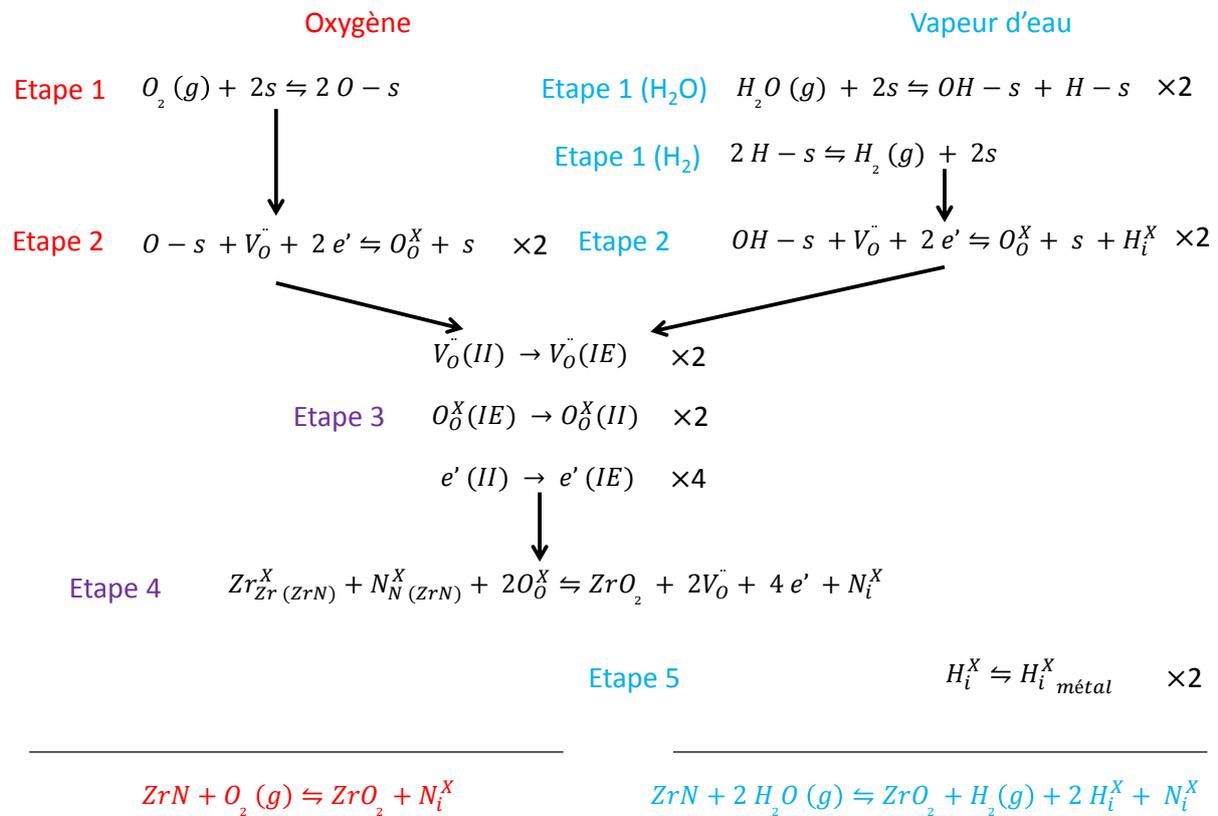
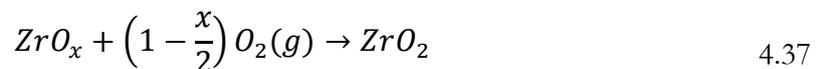


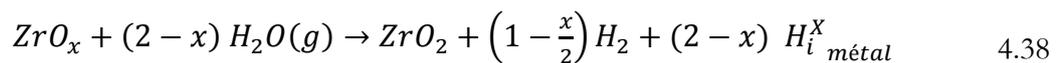
Figure 4.17 : Représentation des étapes élémentaires du mécanisme de croissance de la zirconite à partir des précipités de nitrure de zirconium.

La combinaison linéaire des réactions (R.1) ou (R.1'), (R.2) et (R.3) donne les réactions bilan suivantes :

Pour l'oxygène :



Pour la vapeur d'eau :



Les constantes d'équilibre globales s'écrivent :

Pour l'oxygène :

$$K_{O_2} = \frac{1}{P(O_2)_{eq}^{1-\frac{x}{2}}} \quad 4.39$$

Pour la vapeur d'eau :

$$K_{H_2O} = \frac{P(H_2)_{eq}^{1-\frac{x}{2}}}{P(H_2O)_{eq}^{2-x}} \quad 4.40$$

Les expressions 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.2) et (R.3) conduisent aux expressions :

Pour l'oxygène :

$$K_{O_2} = K_{1O_2}^{1-\frac{x}{2}} \cdot K_{2O}^{(2-x)} \cdot K_4^{1-\frac{x}{2}} \cdot K_{R2}^{1-\frac{x}{2}} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{2}} \quad 4.41$$

Pour la vapeur d'eau :

$$K_{H_2O} = K_{1H_2O}^{(2-x)} \cdot K_{1H_2}^{1-\frac{x}{2}} \cdot K_{2OH}^{(2-x)} \cdot K_4^{1-\frac{x}{2}} \cdot K_{R2}^{1-\frac{x}{2}} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{2}} \cdot K_5^{(2-x)} \quad 4.42$$

Ainsi, il est possible d'exprimer la constante d'équilibre de la réaction globale en fonction de la pression partielle d'oxygène et de vapeur d'eau :

Pour l'oxygène :

$$K_{O_2}^{2-x} = \frac{1}{P(O_2)_{eq}} = K_{1O_2} \cdot K_{2O}^2 \cdot K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{2}} \quad 4.43$$

Pour la vapeur d'eau :

$$K_{H_2O}^{\frac{1}{2-x}} = \frac{\sqrt{P(H_2)_{eq}}}{P(H_2O)_{eq}} = K_{1H_2O} \cdot \sqrt{(K_{1H_2} \cdot K_{2OH} \cdot K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{2}})} \cdot K_5 \quad 4.44$$

### 2.2.3. Expression de la loi de réactivité surfacique de croissance

Ce mécanisme réactionnel conduit à quatre expressions de la réactivité surfacique de croissance selon que l'étape élémentaire limitante est l'adsorption, la réaction d'interface externe, la diffusion ou la réaction d'interface interne. Pour calculer ces expressions, la résolution du système

d'équations suppose que les autres étapes élémentaires que celle considérée comme étant limitante soient à l'équilibre et que la zircone formée soit électriquement neutre. L'hypothèse d'électroneutralité conduit à écrire à l'interface externe et interne :

$$2[V_O] = [e'] \quad 4.45$$

Les réactions qui ne contiennent pas l'étape limitante sont aussi considérées à l'équilibre :

$$K_{R2} = \frac{[O_i^X]^x}{[N_i^X]} \quad 4.46$$

$$K_{R3} = \frac{1}{[O_i^X]^{2-x}} \quad 4.47$$

Le calcul de la réactivité surfacique de croissance est détaillé ci-dessous dans le cas où les réactions d'interface externe sont les étapes limitantes<sup>6</sup>. Les constantes d'équilibre de réaction dans les deux branches sont :

$$K_{O2} = \frac{k_{2O}}{k'_{2O}} \quad 4.48$$

$$K_{H2O} = \frac{k_{2OH}}{k'_{2OH}} \quad 4.49$$

Et les autres étapes élémentaires des réactions R.1 et R.1' sont supposées à l'équilibre :

$$K_{1O2} = \frac{[O - s]^2}{P(O_2) \cdot [s]^2} \quad 4.50$$

$$K_{1H2} = \frac{P(H_2)[s]^2}{[H - s]^2} \quad 4.51$$

$$K_{1H2O} = \frac{[OH - s][H - s]}{P(H_2O)[s]^2} \quad 4.52$$

$$[OH - s] = \frac{K_{1H2O}P(H_2O)\sqrt{K_{1H2}}[s]}{\sqrt{P(H_2)}} \quad 4.53$$

Pour la diffusion il n'y a pas d'accumulation d'intermédiaires réactionnels :

$$[V_O]_{II} = [V_O]_{IE} \quad 4.54$$

$$[e']_{II} = [e']_{IE} \quad 4.55$$

<sup>6</sup> Si les étapes limitantes sont différentes entre la réaction avec l'oxygène et la réaction avec la vapeur d'eau, les expressions déterminées pour les réactivités surfaciques de croissance sont différentes, voir annexe E.

Et :

$$K_4 = [V_o]_{II}^2 [e']_{II}^4 [N_i^X] \quad 4.56$$

$$K_5 = 1/[H_i^X] \quad 4.57$$

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

$$[O - s] + [OH - s] + [H - s] + [s] = N_{\max} \quad 4.58$$

Avec  $N_{\max}$  représentant le nombre de sites par  $m^2$  de surface.

De 4.50, 4.51, 4.52, 4.53 et 4.58, il est possible d'en déduire :

$$[s] \left( \sqrt{K_{1O2}} \sqrt{P(O_2)} + \frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H2}}} + \frac{K_{1H2O} P(H_2O) \sqrt{K_{1H2}}}{\sqrt{P(H_2)}} + 1 \right) = N_{\max} \quad 4.59$$

Et des relations 4.46, 4.47 et 4.56, la relation :

$$[V_o]_{II} [e']_{II}^2 = \sqrt{\frac{K_4}{[N_i^X]}} = \sqrt{K_4 K_{R2} K_{R3}^{\left(\frac{x}{2-x}\right)}} \quad 4.60$$

L'expression de réactivité surfacique de l'étape 2 peut s'écrire, d'après les relations 4.26 et 4.27, de la manière suivante :

$$\Phi_{2O} = k_{2O} [O - s] [V_o] [e']^2 \cdot \left( 1 - \frac{k'_{2O} [s]}{k_{2O} [O - s] [V_o] [e']^2} \right) \quad 4.61$$

$$\Phi_{2OH} = k_{2OH} [OH - s] [V_o] [e']^2 \cdot \left( 1 - \frac{k'_{2OH} [s] [H_i^X]}{k_{2OH} [OH - s] [V_o] [e']^2} \right) \quad 4.62$$

D'après les relations 4.50, 4.53, 4.60, 4.43 et 4.44, il est possible d'en déduire que :

$$\Phi_{2O} = \frac{k_{2O} \sqrt{K_{1O2}} \sqrt{P(O_2)} \sqrt{K_4 K_{R2} K_{R3}^{\left(\frac{x}{2-x}\right)}} \cdot N_{\max}}{1 + \sqrt{K_{1O2}} \sqrt{P(O_2)} + \frac{K_{1H2O} P(H_2O) \sqrt{K_{1H2}}}{\sqrt{P(H_2)}} + \frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H2}}}} \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{P(O_2)_{eq}}{P(O_2)_{exp}}} \right) \quad 4.63$$

$$\Phi_{2OH} = \frac{k_{2OH} \frac{K_{1H2O} P(H_2O) \sqrt{K_{1H2}}}{\sqrt{P(H_2)}} \sqrt{K_4 K_{R2} K_{R3}^{\left(\frac{x}{2-x}\right)}} \cdot N_{\max}}{1 + \sqrt{K_{1O2}} \sqrt{P(O_2)} + \frac{K_{1H2O} P(H_2O) \sqrt{K_{1H2}}}{\sqrt{P(H_2)}} + \frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H2}}}} \cdot \left( 1 - \frac{\frac{P(H_2O)_{eq}}{\sqrt{P(H_2)_{eq}}}}{\frac{P(H_2O)_{exp}}{\sqrt{P(H_2)_{exp}}}} \right) \quad 4.64$$

Les conditions expérimentales permettent de s'affranchir de l'écart à l'équilibre  $\frac{P(H_2O)_{eq}}{\sqrt{\frac{P(H_2)_{eq}}{P(H_2)_{exp}}}} \ll 1$

et  $\sqrt{\frac{P(O_2)_{eq}}{P(O_2)_{exp}}} \ll 1$ . Pour rappel les pressions partielles d'équilibre sont de l'ordre de  $10^{-42}$  atm pour l'oxygène et de  $10^{-13}$  atm pour la vapeur d'eau.

L'oxydation se faisant simultanément par l'oxygène et la vapeur d'eau avec les deux étapes limitantes appartenant chacune à une branche, la loi d'addition de vitesses des deux étapes limitantes est considérée<sup>7</sup>. Cela conduit à une réactivité globale donnée par la relation :

$$\Phi = \frac{k_{2O}\sqrt{K_{1O_2}}\sqrt{P(O_2)} + k_{2OH}\frac{K_{1H_2O}P(H_2O)\sqrt{K_{1H_2}}}{\sqrt{P(H_2)}}}{1 + \sqrt{K_{1O_2}}\sqrt{P(O_2)} + \frac{K_{1H_2O}P(H_2O)\sqrt{K_{1H_2}}}{\sqrt{P(H_2)}} + \frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H_2}}}} \cdot \sqrt{K_4 K_{R2} K_{R3}^{\left(\frac{x}{2-x}\right)}} \cdot N_{max} \quad 4.65$$

Les expressions déterminées dans le cas d'une étape limitante identique dans les deux branches sont répertoriées dans le tableau 4.6. Les résultats des calculs en considérant des étapes limitantes différentes dans les deux branches sont donnés dans l'annexe H.

<sup>7</sup> La validation du test de  $\Phi.S_m$  s'explique car la fonction d'espace est constamment identique dans les deux branches car la même étape limitante est considérée dans les deux branches i.e, même interface réactionnel.

Tableau 4.6 : Expression des réactivités surfaciques de croissance  $\Phi_{np}$  si les étapes limitantes sont les mêmes dans les deux branches.  $k_i$  désigne la constante cinétique de l'étape (i),  $K_i$  la constante d'équilibre de l'étape (i),  $P_{exp}$  la pression dans les essais et  $P_{eq}$  la pression à l'équilibre thermodynamique.

Étape limitante	Réactivité surfacique de croissance $\Phi$
<p style="text-align: center;">1 Adsorption</p>	$\phi_{102} = k_{102} \cdot P(O_2) \cdot \frac{N_{max}^2}{\left(1 + \frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H2}}} + \left(\frac{1}{K_{20}} + \frac{1}{K_5 K_{20H}}\right) \left(\frac{1}{\sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3} \cdot \frac{x}{(2-x)}}}}\right)}\right)^2} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{P(O_2)_{eq}}{P(O_2)_{exp}}}\right)$ $\phi_{1H2O} = k_{1H2O} \cdot P(H_2O) \cdot \frac{N_{max}^2}{\left(1 + \frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H2}}} + \left(\frac{1}{K_{20}} + \frac{1}{K_5 K_{20H}}\right) \left(\frac{1}{\sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3} \cdot \frac{x}{(2-x)}}}\right)}\right)^2} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{P(H_2O)_{eq}}{\sqrt{P(H_2)_{eq}} \cdot \frac{P(H_2O)_{eq}}{P(H_2O)_{exp}}}}}\right)$
<p style="text-align: center;">2 Réaction d'interface externe</p>	$\phi_{20} = \frac{k_{20} \sqrt{K_{102}} \sqrt{P(O_2)}}{1 + \sqrt{K_{102}} \sqrt{P(O_2)} + \frac{K_{1H2O} P(H_2O) \sqrt{K_{1H2}}}{\sqrt{P(H_2)}} + \sqrt{K_{1H2}}} \cdot \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{(2-x)}}} \cdot N_{max} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{P(O_2)_{eq}}{P(O_2)_{exp}}}\right)$ $\phi_{20H} = \frac{k_{20H} \frac{K_{1H2O} P(H_2O) \sqrt{K_{1H2}}}{\sqrt{P(H_2)}}}{1 + \sqrt{K_{102}} \sqrt{P(O_2)} + \frac{K_{1H2O} P(H_2O) \sqrt{K_{1H2}}}{\sqrt{P(H_2)}} + \sqrt{K_{1H2}}} \cdot \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{(2-x)}}} \cdot N_{max} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{P(H_2O)_{eq}}{\sqrt{P(H_2)_{eq}} \cdot \frac{P(H_2O)_{eq}}{P(H_2O)_{exp}}}}}\right)$
<p style="text-align: center;">4 Réaction d'interface interne</p>	$\phi_4 = k_4 \cdot \left(1 - \frac{P(O_2)_{eq}}{P(O_2)_{exp}}\right)$ $\phi_4 = k_4 \cdot \left(1 - \frac{P(H_2O)^2}{P(H_2)}\right)_{eq} \frac{P(H_2O)^2}{P(H_2)_{exp}}$

Comme le montrent ces expressions, quand les termes d'écart à l'équilibre sont négligés, les fonctions de  $\Phi_{np}$  dépendent des pressions partielles d'oxygène et de vapeur d'eau différemment selon l'étape limitante considérée :

- Linéaire pour l'adsorption ;
- Homographique pour la réaction d'interface externe ;
- Indépendant pour la réaction d'interface interne.

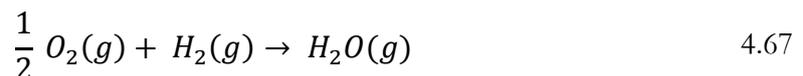
Une rapide comparaison entre les différentes formes des fonctions réactivités et les résultats expérimentaux (cf. figures 4.10, 4.11, 4.12 et 4.13) a conduit à considérer comme étapes limitantes les étapes de réaction d'interface externe donnant lieu à une loi de type homographique rendant compte de l'influence des deux gaz oxydants.

### 2.3. Modèle en température

Assez classiquement, une loi en température type loi d'Arrhenius a été envisagée en première approximation pour représenter la dépendance en température de la fonction  $\Phi_{np}$ , voir annexe I. Cependant, étant donné l'expression de réactivité déterminée, il est fort peu probable qu'une telle loi puisse représenter l'évolution de la fonction  $\Phi_{np}$  en température. En effet dans l'expression simplifiée :

$$\Phi = \frac{a \cdot \sqrt{P(O_2)} + b \cdot \sqrt{P(H_2O)}}{1 + c \cdot \sqrt{P(O_2)} + d \cdot \sqrt{P(H_2O)}} \quad 4.66$$

Les termes a, b, c et d dépendent de la température selon la loi d'Arrhenius pour les constantes de vitesses et la loi Van't Hoff pour les constantes d'équilibres. Dans cette expression simplifiée, le terme  $\frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H_2}}}$  a été considéré comme négligeable devant les autres termes du dénominateur. Cette approximation est justifiée par la recombinaison qui a pu être mise en évidence dans le § 3.2.5 du chapitre 3 :



De plus, dans les atmosphères ne contenant pas d'oxygène, la pression partielle d'hydrogène est dans tous les cas très faible par rapport à la pression de vapeur d'eau.

Une autre approximation a été faite,  $P(H_2)$  étant proportionnelle à la  $P(H_2O)$ ,

$$\sqrt{P(H_2)} \propto \sqrt{P(H_2O)} \quad 4.68$$

Le rapport  $\frac{P(H_2O)}{\sqrt{P(H_2)}}$  va s'exprimer comme  $e \cdot \sqrt{P(H_2O)}$ , avec e une constante.

Un essai de détermination des constantes globales a, b, c et d a été fait. Seul le paramètre c a une signification physique directement exploitable, celle de la racine de la constante d'adsorption de l'oxygène sur la zircone. Les autres sont le produit de plusieurs constantes qui dépendent toutes de la température.

Le rapport des réactivités en fonction des pressions partielles a été défini comme :

$$R_{\Phi} = \frac{\frac{a \cdot \sqrt{P(O_2)} + b \cdot \sqrt{P(H_2O)}}{1 + c \cdot \sqrt{P(O_2)} + d \cdot \sqrt{P(H_2O)}}}{\frac{a \cdot \sqrt{P_0(O_2)} + b \cdot \sqrt{P_0(H_2O)}}{1 + c \cdot \sqrt{P_0(O_2)} + d \cdot \sqrt{P_0(H_2O)}}} = \frac{\Phi(P(O_2)P(H_2O))}{\Phi(P_0(O_2)P_0(H_2O))} \quad 4.69$$

Avec :

- $P_0(X)$  : la pression partielle du gaz X avant décrochement ;
- $a = k_{2O} \sqrt{K_{1O2}} \cdot \sqrt{K_4 K_{R2} K_{R3}^{\left(\frac{x}{2-x}\right)}} \cdot N_{max}$  ;
- $b = k_{2OH} \cdot K_{1H2O} \sqrt{K_{1H2}} \cdot e \cdot \sqrt{K_4 K_{R2} K_{R3}^{\left(\frac{x}{2-x}\right)}} \cdot N_{max}$  ;
- $c = \sqrt{K_{1O2}}$  ;
- $d = K_{1H2O} \sqrt{K_{1H2}} \cdot e$ .

De part ce qu'elles représentent, les constantes a, b, c et d sont forcément positives.

Les paramètres a et c sont déterminés grâce aux rapports de  $\Phi_{np}$  en fonction des pressions en oxygène obtenus en atmosphère oxygène-azote. De la même manière les paramètres b et d sont déterminés sur les rapports de  $\Phi_{np}$  en fonction des pressions en vapeur d'eau obtenus en atmosphère vapeur d'eau-azote.

Soit en atmosphère oxygène-azote :

$$R_{\Phi} = \frac{\frac{a \cdot \sqrt{P(O_2)}}{1 + c \cdot \sqrt{P(O_2)}}}{\frac{a \cdot \sqrt{P_0(O_2)}}{1 + c \cdot \sqrt{P_0(O_2)}}} = \frac{\Phi(P(O_2))}{\Phi(P_0(O_2))} \quad 4.70$$

$$\frac{1}{R_{\Phi}} = \frac{\Phi(P_0(O_2)) \cdot (1 + c \cdot \sqrt{P(O_2)})}{a \cdot \sqrt{P(O_2)}} = \frac{\Phi(P_0(O_2))}{a \cdot \sqrt{P(O_2)}} + \frac{\Phi(P_0(O_2)) \cdot c}{a} \quad 4.71$$

En traçant  $\frac{1}{R_{\Phi}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{P(O_2)}}\right)$  les paramètres  $\frac{\Phi(P_0(O_2))}{a}$  représentant le coefficient directeur et  $\frac{c \cdot \Phi(P_0(O_2))}{a}$  l'ordonnée à l'origine ont été déterminés graphiquement pour les trois températures. La même approche a été faite pour déterminer les paramètres b et d. Ces valeurs sont données dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Paramètres  $a$ ,  $c$  et  $b$ ,  $d$  ; déterminées respectivement en atmosphère oxygène-azote et vapeur d'eau-azote.

Température (°C)	Paramètre $a/\Phi(P_0(O_2))$	Paramètre $b/\Phi(P_0(H_2O))$	Paramètre $c \cdot \Phi(P_0(H_2O))/a$	Paramètre $d \cdot \Phi(P_0(H_2O))/b$
750	2,86	-	0	-
850	3,54	4,44	0	0
950	4,67	4,99	1,16	0,32

Les paramètres  $b$  et  $d$  n'ont pas pu être déterminés à 750 °C, faute de données expérimentales.

La confrontation du modèle, qui suppose les étapes d'interfaces externes comme étapes limitantes, aux résultats expérimentaux permet d'obtenir un bon accord aux trois températures étudiées, comme le montre la figure 4.18.

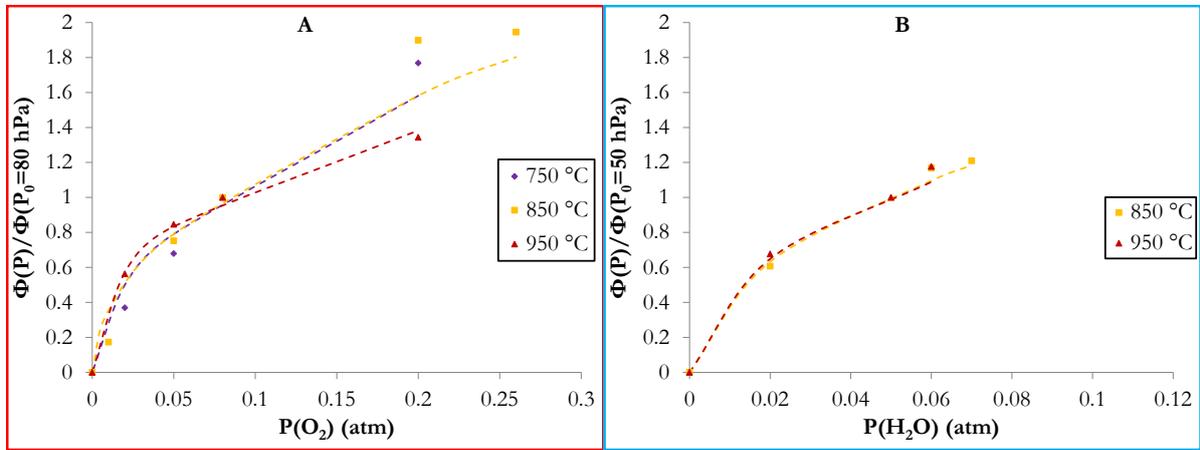


Figure 4.18 : Comparaison modèle (trait pointillé) expérience (trait plein) avec une étape limitante d'interface externe, (A) décrochement en oxygène sous oxygène et azote, (B) décrochement en vapeur d'eau sous vapeur d'eau et azote.

A 850 et 750 °C les paramètres  $c$  et  $d$  valent 0 et il existe des données expérimentales pour les  $R_\Phi$  en atmosphère oxygène-azote, vapeur d'eau-azote et vapeur d'eau-oxygène-azote. Il va être possible d'exprimer  $a$  en fonction  $b$ . En atmosphère mixte, puisque  $c$  et  $d$  valent 0, l'expression 4.69 peut se simplifier en :

$$R_\Phi = \frac{a \cdot \sqrt{P(O_2)} + b \cdot \sqrt{P(H_2O)}}{a \cdot \sqrt{P_0(O_2)} + b \cdot \sqrt{P_0(H_2O)}} = \frac{\Phi(P(O_2)P(H_2O))}{\Phi(P_0(O_2)P_0(H_2O))} \quad 4.72$$

$$R_\Phi = \frac{a \cdot \sqrt{P(O_2)}}{a \cdot \sqrt{P_0(O_2)} + b \cdot \sqrt{P_0(H_2O)}} + \frac{b \cdot \sqrt{P(H_2O)}}{a \cdot \sqrt{P_0(O_2)} + b \cdot \sqrt{P_0(H_2O)}} \quad 4.73$$

En traçant  $R_{\phi} = f(\sqrt{P(O_2)})$  le paramètre  $a$  peut être exprimé en fonction de  $b$  selon l'expression :

$$a = \frac{K \cdot b \cdot \sqrt{P_0(H_2O)}}{1 - K \cdot \sqrt{P_0(O_2)}} \quad 4.74$$

Avec  $K$  le coefficient directeur, valant 2,98 à 850 °C et 2,85 à 750 °C. Le coefficient  $L$ , ordonné à l'origine est de 0,21 à 850 °C et 0,28 à 750 °C.

Cela conduit à une expression de  $a = 4,27 \cdot b$  à 850 °C et  $a = 3,28 \cdot b$  à 750 °C.

Avec ces valeurs relatives, un bon accord entre les données expérimentales et le modèle est obtenu comme le montre la figure 4.19.

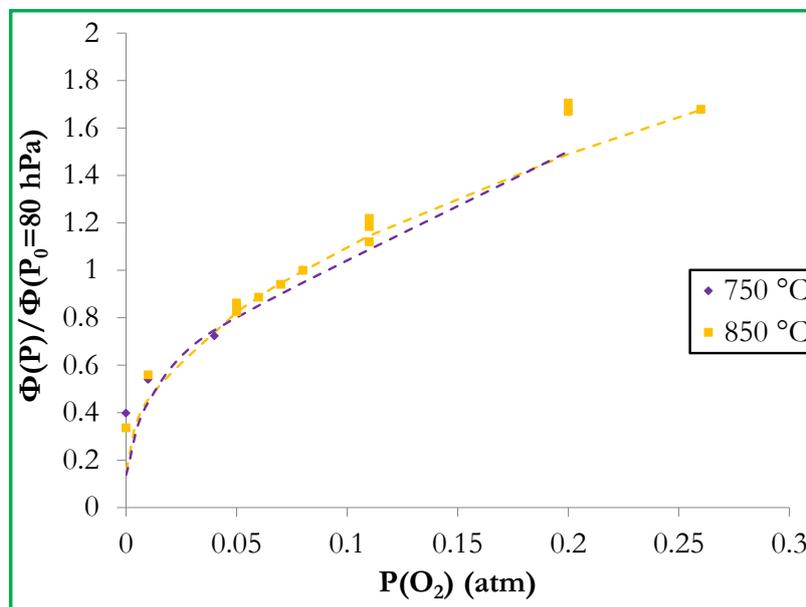


Figure 4.19 : Comparaison modèle (trait pointillé) expérience (trait plein) avec une étape limitante d'interface externe, décrochement en oxygène sous oxygène, vapeur d'eau et azote,

#### 2.4. Conclusion sur le mécanisme en non protecteur

Le mécanisme réactionnel proposé et l'étape limitante choisie dans ce mécanisme permet d'obtenir une modélisation physico-chimique cohérente avec les résultats expérimentaux obtenus. Ce mécanisme semble être correct pour toute la plage de température sondée 750 – 950 °C. De plus, l'hypothèse de l'oxydation simultanée par les deux gaz oxydants permet de représenter ces variations de vitesse en fonction des deux pressions partielles et de rendre compte de la prise d'hydrogène, des mesures d' $^{18}O$  par spectrométrie Raman et des enthalpies calculées grâce aux expériences en ATD-DSC.

### 3. Loi pour la fonction d'espace $S_{mnp}$ pour les plaquettes de Zircaloy-4 pré-oxydées

La réaction contenant l'étape limitante du processus d'oxydation a été déterminée dans le paragraphe précédent comme étant l'oxydation par l'oxygène et la vapeur d'eau des précipités de ZrN. La zone réactionnelle à considérer est donc la surface des précipités de ZrN qui se situent dans la zone non protectrice ; il a été vu précédemment à la figure 3.10 que les précipités de ZrN présents sous le pré-oxyde adhérent n'intervenaient pas dans le processus d'oxydation catalysée. Pour déterminer la fonction d'espace, deux échelles vont être considérées :

- une échelle macroscopique, qui tiendra compte du pré-oxyde et du fluage, cette zone sera noté  $S_{np}$  et sera caractérisée par sa surface  $S_{np}$  en  $m^2$  ;
- une échelle microscopique qui s'intéressera aux précipités de nitrures de zirconium dans la zone non protectrice, cette zone sera noté  $F_{np}$  et correspondra à la surface des précipités rapportée à la surface  $S_{np}$ .

Ces différentes zones sont schématisées à la figure 4.20.

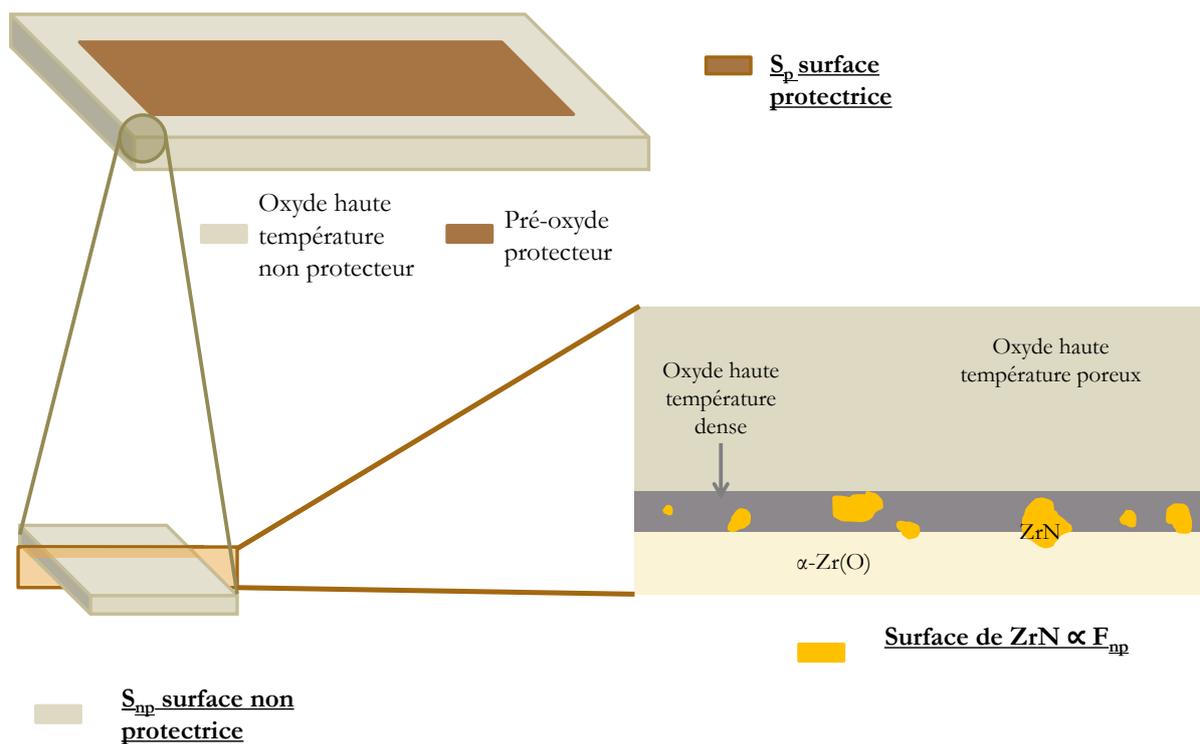


Figure 4.20 : Schéma et localisation des zones  $S_{np}$  et  $F_{np}$ .

La fonction d'espace en domaine non protecteur va être définie comme :

$$S_{mnp}(t) = \frac{1}{n_0} \cdot F_{np}(P, T) \cdot S_{np}(t) \quad 4.75$$

Avec :

- $S_{mnp}$  : la fonction d'espace ( $m^2/mol$ ) ;
- $n_0$  : le nombre de moles initiales de métal ( $mol$ ) ;
- $S_{np}$  : la surface en zone non protectrice ( $m^2$ ) ;
- $S_p$  : la surface en zone protectrice ( $m^2$ ) ;
- $F_{np}$  : la fraction de surface occupée par des ZrN (sans unités) ;

### 3.1. Modèle $S_{np}$ macroscopique

Cette échelle correspond à ce qui est visible à l'œil nu. Les phénomènes visibles sont le décollement du pré-oxyde et le fluage de l'échantillon. Leurs influences sur la vitesse sont prépondérantes à des moments différents de l'oxydation, comme cela a été montré à la figure 3.28. Sur la figure 4.21 trois différents domaines sont proposés. Dans les deux premiers le décollement du pré-oxyde est prépondérant. Deux domaines sont considérés car il a été observé au § 2.2 du chapitre 3 une influence de l'épaisseur de pré-oxyde dans le domaine 2, contrairement au domaine 1.

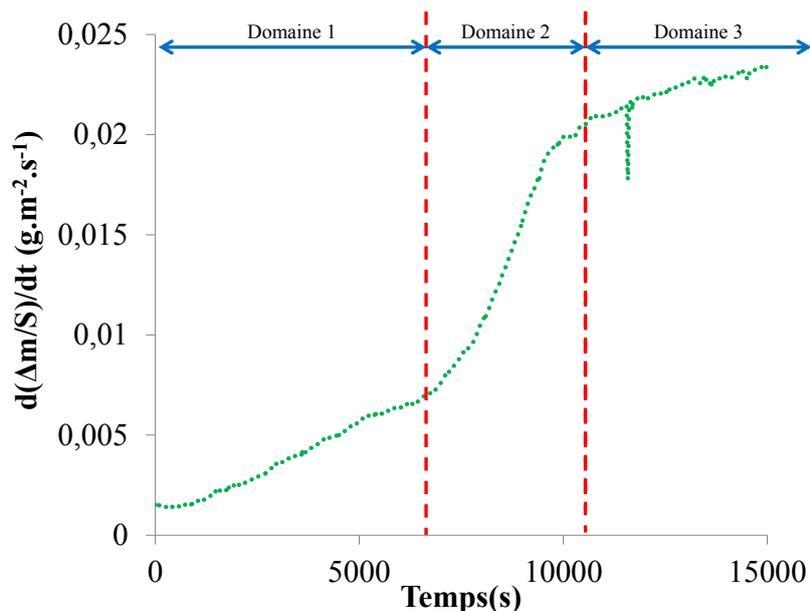


Figure 4.21 : Evolution de la vitesse de prise de masse dans les trois différents domaines (description dans le texte).

Le troisième domaine cinétique est défini comme étant un domaine entièrement composé de zone non protectrice, c'est-à-dire sans pré-oxyde adhérent. La variation de vitesse est assez faible comparée au domaine précédent et est dû à l'augmentation de surface réactionnelle induite par le fluage de l'échantillon, comme cela a pu être observé au § 5 du chapitre 3.

#### 3.1.1. Décollement du pré-oxyde

La réaction d'oxydation catalysée par les précipités de ZrN s'initie sur des défauts du pré-oxyde et se propage à l'ensemble de l'échantillon en parallèle de la fissuration et du décollement du pré-

oxyde. Aux premiers instants de l'oxydation haute température, le pré-oxyde est présent, adhérent au métal et il est considéré comme protecteur au sens qu'il n'y a pas d'oxyde haute température entre le métal et le pré-oxyde. Au cours du temps, le décollement de ce pré-oxyde s'opère, des arêtes vers le centre de l'échantillon. Cela induit un régime mixte durant lequel les parties de l'échantillon éloignées des bords/défauts sont encore des zones protectrices quand les bords des points d'initiation sont eux déjà composés de zones non protectrices.

La définition des deux domaines pour le décollement du pré-oxyde repose sur les observations faites au § 2 du chapitre 3 qui ont montré que dans le domaine 1 le décollement était reproductible. Le deuxième domaine présente des disparités de vitesses de décollement dues à l'épaisseur de pré-oxyde. Les résultats ont clairement montré une tendance à l'augmentation de la vitesse de décollement avec la diminution de l'épaisseur de pré-oxyde.

Afin d'établir un modèle de la fonction  $S_{np}$  dans les domaines 1 et 2, le décollement du pré-oxyde a été schématisé selon une forme géométrique simplifiée : un parallélogramme avec des surfaces rétrécissantes, qui est représenté figure 4.22.

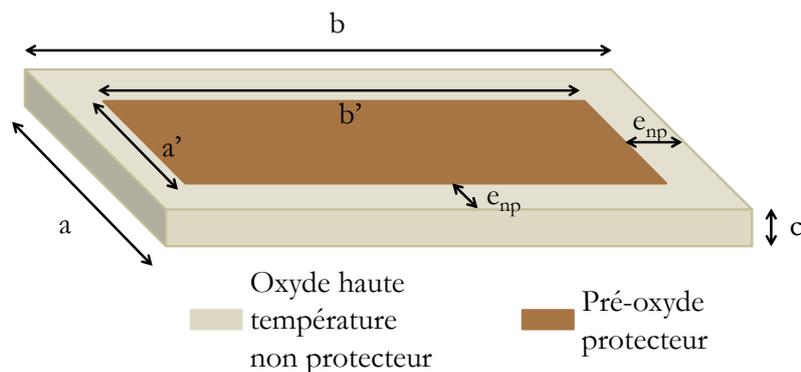


Figure 4.22 : Schéma de l'évolution de la fonction  $S_{np}$  lors du décollement du pré-oxyde.

La surface de la zone non protectrice ( $S_{np}$ ) est calculée de cette manière :

$$S_{np}(1^{er} \text{ domaine}) = (2ac) + (2bc) + (2ab) - (2[(a - 2e_{np1}) \cdot (b - 2e_{np1})]) \quad 4.76$$

Avec  $e_{np1}$  : la longueur de la zone non protectrice, en partant des arêtes de l'échantillon. Elle est calculée selon la formule :

$$e_{np1} = t_1 \cdot v_1 \quad 4.77$$

Avec :

- $t_1$  : le temps d'oxydation dans le domaine 1 ;
- $v_1$  : la vitesse de décollement du pré-oxyde dans le domaine 1.

Dans ce modèle simplifié :

- les petites faces  $ac$  et  $bc$  sont considérées comme directement des zones non protectrices ;

- l'évolution se fait selon un rectangle gardant ses proportions au cours du temps (i.e.  $e_{np}$  est la même sur les 4 côtés du rectangle) ;
- le trou dans les plaquettes n'est pas considéré ;
- les dimensions a, b et c ne varient pas dans le temps.

La propagation dans le premier domaine se fait à une vitesse de l'ordre de  $8 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cette vitesse a pu être estimée par analyse d'images à partir de mesures sur des micrographies des échantillons d'essais arrêtés durant le domaine 1 comme le montre la figure 4.23. Les détails de la méthode de détermination sont donnés en annexe J.

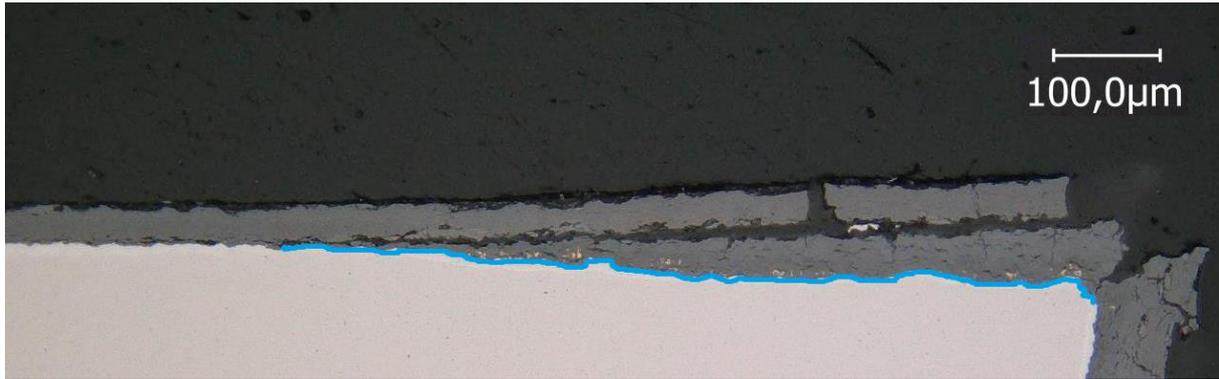


Figure 4.23 : Mesure du décollement du pré-oxyde (ligne bleue) durant le premier domaine de décollement du pré-oxyde, échantillon d'essai arrêté dans le domaine 1 (4600 s à 850 °C).

Il a été observé expérimentalement, qu'au passage du domaine 2 au domaine 3, l'intégralité du pré-oxyde avait perdu son rôle protecteur. Si dans le domaine 1 la vitesse de décollement du pré-oxyde a pu être déterminée précisément sur les micrographies, cela est beaucoup plus délicat pour le domaine 2, comme cela peut être compris en observant la figure 3.3 au chapitre 3. Une vitesse de décollement apparente a néanmoins pu être établie, connaissant la dimension de zone non protectrice de l'échantillon à la fin de domaine 1 (grâce aux micrographies) et en début de domaine 3 (la plaquette étant considérée avec ses dimensions initiales et intégralement en zone non protectrice). Cette vitesse a été calculée par le modèle qui vient d'être décrit et dont l'expression mathématique est donnée par l'équation :

$$S_{np}(1^{er} \text{ et } 2^{ème} \text{ domaine}) = S_{np}(1^{er} \text{ domaine}) + (2a'c) + (2b'c) + (2a'b') - (2[(a' - 2e_{np2}) \cdot (b' - 2e_{np2})]) \quad 4.78$$

Avec :

$$e_{np2} = t_2 \cdot v_2 \quad 4.79$$

Avec :

- $t_2$  : le temps d'oxydation dans le domaine 2 ;
- $v_2$  : la vitesse de décollement du pré-oxyde dans le domaine 2 ;
- $a'$ ,  $b'$  et  $c'$  les dimensions de la zone protectrice en fin de domaine 1.

La vitesse de décollement ainsi déterminée varie entre 20 et 80  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  selon l'épaisseur de pré-oxyde, comme le montre la figure 4.24.

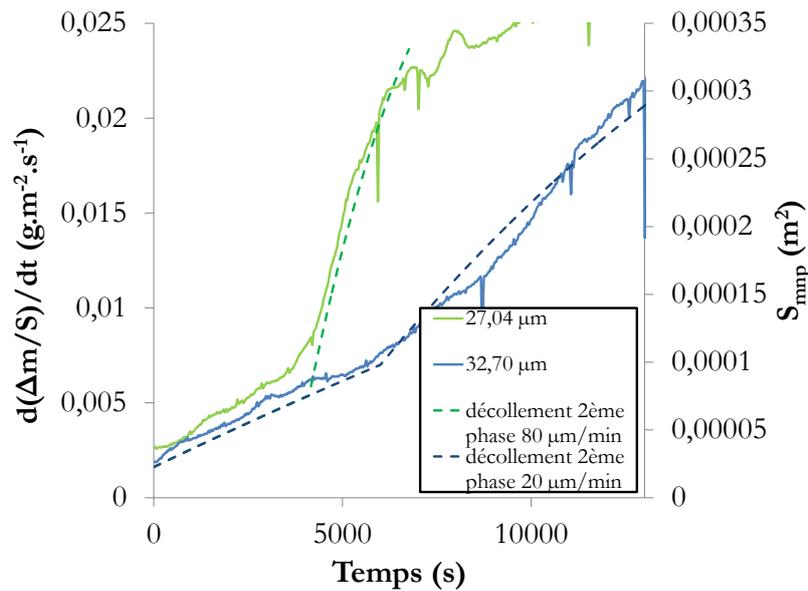


Figure 4.24 : Modèle géométrique (trait pointillé) dans le premier et deuxième domaine, ajustement de la vitesse de décollement du pré-oxyde pour des expériences avec deux épaisseurs de pré-oxyde différentes (trait plein).

Le basculement du domaine 1 au domaine 2 n'a malheureusement pas pu être corrélé à un gain de masse, à un temps critique ou à une épaisseur de pré-oxyde et est pour le moment ajusté manuellement. Néanmoins il a été noté expérimentalement que ce passage se fait à des temps d'oxydation haute température d'autant plus faible que l'épaisseur de pré-oxyde l'est également.

### 3.1.2. Fluage

La définition des différents régimes protecteur et non protecteur ne permet pas de modéliser correctement toutes les variations de vitesse, particulièrement en fin d'expérience. Ce constat a conduit à prendre en compte d'autres phénomènes, comme le fluage, permettant de mieux expliquer ces variations de vitesse.

Le fluage est considéré uniquement dans le régime non protecteur. En effet le pré-oxyde ne comporte pas de fissurations transverses ce qui tend à prouver que le fluage sous ce dernier est très faible. De plus le moteur de ce fluage est la formation de l'oxyde haute température, qui par ces changements de volume entraîne des contraintes importantes dans le métal sous-jacent comme l'ont mis en évidence (Evans et al., 1972). Ces contraintes ont pu être déterminées au chapitre 3 § 5 et sont de l'ordre de quelques dizaines de MPa.

Différentes hypothèses ont été faites pour établir un modèle décrivant la variation de dimensions de l'échantillon :

- La plaquette est considérée comme ayant approximativement ses dimensions d'origine au moment du passage en non protecteur total, c'est-à-dire au début du domaine 3, soit :

$$S = (2ac) + (2bc) + (2ab) \quad 4.80$$

- De plus, les contraintes générées dans le métal par la croissance de l'oxyde se répartissent de façon homogène dans le métal. Cette hypothèse a également été faite dans (Busser, 2009).

Lorsque le métal flue, il flue de manière homogène sur l'épaisseur de la gaine et cela se traduit par une croissance, mesurable, des échantillons, tant diamétralement qu'axialement comme l'ont également observé (Blat-Yrieix, 2009) (Krebs et al., 2013) (Steiner et al., 2006). Des expériences en dilatométrie à charge nulle ont permis d'évaluer la déformation due au fluage à haute température, § 5 du chapitre 3, cette technique a également été utilisée par Kaddour dans sa thèse (Kaddour, 2004).

La variation de surface est par la suite calculée par :

$$S_{np}(t) = S \cdot v_d \cdot t \quad 4.81$$

Avec :

- $v_d$  : vitesse de déformation ( $s^{-1}$ ) ;
- $t$  : le temps d'oxydation en domaine 3 (s).

Dans ce modèle, la diminution de l'épaisseur de la gaine par transformation du métal en oxyde n'est pas prise en compte.

Une comparaison de la variation de la prise de masse et de la fonction  $S_{np}$  dans le troisième domaine, le domaine de fluage, est présentée à la figure 4.25.

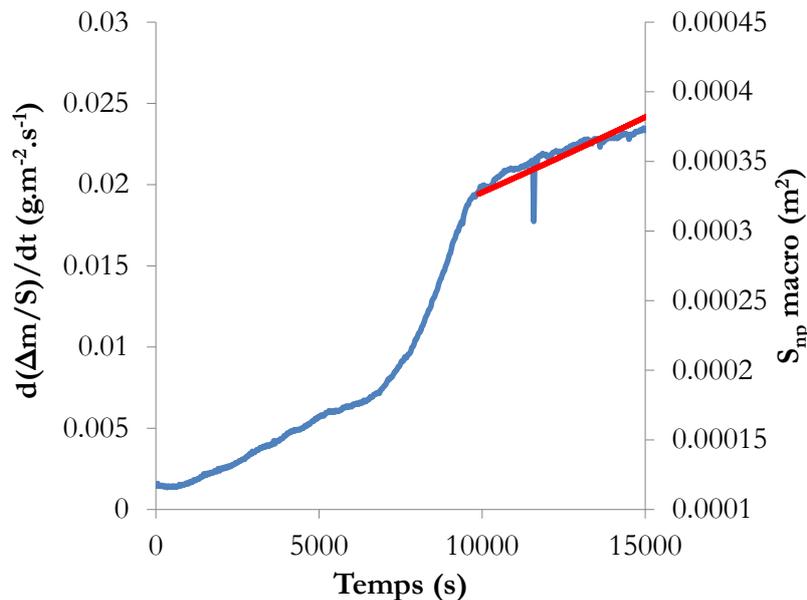


Figure 4.25 : Comparaison de  $S_{np}$  (en rouge) en domaine trois lors du fluage et de la vitesse de prise de masse (en bleu) en condition 3 à 850 °C.

Ce modèle reproduit correctement la variation de vitesse de prise de masse de l'échantillon qui est imputable à la variation de la zone réactionnelle.

D'un point de vue morphologique, ce fluage s'accompagne de la formation de larges fissures radiales dans l'oxyde haute température. L'intégralité de l'interface oxyde/métal a pu être observée par tomographie à rayon X. Une image d'un échantillon fortement oxydé est présentée à la figure 4.26.

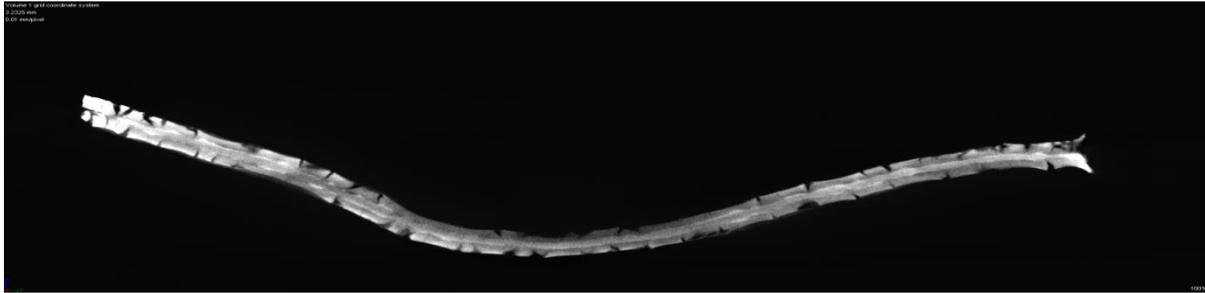


Figure 4.26 : Reconstruction d'un échantillon oxydé 4b15 à 850 °C sous condition 3 (vapeur d'eau-oxygène-azote), ECR = 43 %.

Barberis et al., (Barberis et al., 2008) et Busser et al. (Busser et al., 2008), ont postulé que cette fissuration radiale était due à un gradient de contraintes. Ce gradient vient du fluage continu du métal, lors de la formation de l'oxyde. L'oxyde externe, le plus ancien, a subi plus de fluage, il est donc moins en compression que celui qui vient de se former à l'interface métal/oxyde. A un moment, l'oxyde en surface externe se retrouve en traction et se fissure pour relâcher les contraintes. Des mesures de DRX à l'ambiante, qui ont été faites sur un autre type d'oxyde, le pré-oxyde, ont d'ailleurs mis en évidence ce phénomène : à savoir que plus la distance par rapport à l'interface augmente, plus les contraintes de compression diminuent, comme le montre la figure 4.27.

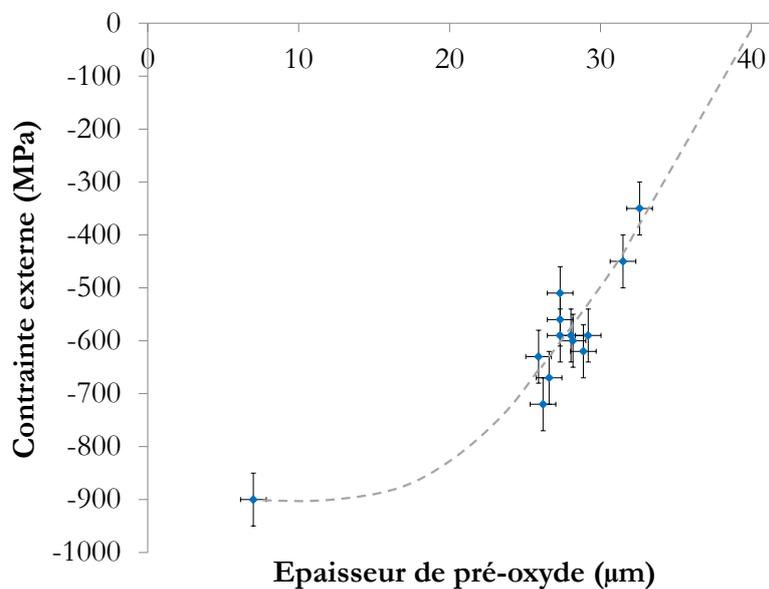


Figure 4.27 : Contraintes externes dans la zirconne, en fonction de l'épaisseur de pré-oxyde, déterminées par DRX à température ambiante.

Barberis et al., considèrent que pour une épaisseur de 30 μm les contraintes à l'interface externe sont relaxées. Dans la présente étude il semblerait que ce niveau de contraintes nulles serait plutôt obtenue autour de 40 μm par extrapolation des résultats donnés à la figure 4.27.

### 3.2. Modèle $F_{np}$ microscopique

D'un point de vue microscopique, il a été vu (cf. figure 1.6 et 1.7) que les conditions thermodynamiques influent sur la stabilité des précipités de ZrN. Or, comme il a été mentionné dans les paragraphes précédents, la surface de ces précipités de ZrN est la zone où se déroule l'étape limitante de la réaction d'oxydation en zone non protectrice. Ainsi, considérer l'intégralité de la plaquette en zone non protectrice comme étant la zone réactionnelle n'est pas exacte. Un facteur « correctif »  $F_{np}$  devrait être considéré pour tenir compte de la dimension de cette réelle zone réactionnelle.

Il a été vu expérimentalement au chapitre 3 § 3.1 et § 4.1, que la fraction et le nombre de précipités de ZrN variaient avec le rapport de pression d'azote, de gaz oxydants et de la température. Le problème est que les conditions thermodynamiques locales dans l'épaisseur de l'oxyde ne sont pas connues. Il est par conséquent délicat de construire un modèle reposant sur des paramètres physiques (température, pressions partielles des différents gaz). Un essai de quantification par analyses d'images donné en annexe K a été tenté mais n'a pas permis d'aboutir à des corrélations suffisamment précises entre les conditions expérimentales et le nombre de précipités de ZrN.

### 3.3. Conclusion sur la fonction d'espace

Deux échelles ont été considérées pour la fonction d'espace. A l'échelle macroscopique, deux vitesses de décollement ont pu être déterminées grâce aux analyses des échantillons. Ces deux vitesses résultent d'observations expérimentales, la détermination de la transition d'une vitesse à l'autre et les causes de cette transition sont pour le moment inconnues. Toujours à l'échelle macroscopique, la corrélation entre l'augmentation de vitesse en zone entièrement non protectrice et le fluage des échantillons a pu être mise en évidence. Concernant la partie microscopique de la fonction d'espace ; dans une précédente étude faite par Lasserre, sur du Zy-4 vierge oxydé sous air à 850 °C, le modèle géométrique proposé s'appuyait sur le modèle de germination/croissance de Mampel. Dans ce modèle, les nodules d'oxyde haute température étaient considérés comme étant les zones réactionnelles, i.e. un modèle macroscopique à l'échelle de ces nodules. La proportion de ZrN, i.e. l'échelle microscopique, n'était pas prise en compte. Ce paramètre microscopique est difficile à quantifier et restera qualitatif dans le cadre de cette étude. Cependant, en avoir conscience est important car cela peut jouer de manière importante si la valeur de  $\Phi_{np}$  est déterminée à partir d'un  $S_{mnp}$  connu.

## 4. Confrontation de la loi générale aux expériences

### 4.1. Déduction des valeurs de $\Phi_{np}$

Pour obtenir des valeurs numériques de  $\Phi_{np}$ , une connaissance précise de la fonction  $S_{mnp}$  est requise. Dans le paragraphe précédent, il a été montré un bon accord de la fonction  $S_{np}$  et les

données expérimentales dans le 1<sup>er</sup> domaine. Les valeurs de  $S_{mnp}$  déduites dans ce domaine, vont être utilisées pour calculer les valeurs de  $\Phi_{np}$ . N'ayant pas accès aux valeurs de  $F_{np}$ ,  $F_{np}$  va être considéré comme égale à 1. Elles sont déterminées dans le domaine 1, grâce à l'expression :

$$\Phi_{np}(T, P) = \frac{\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt}_{np}}{B_0 \cdot S_{mnp}(t, P, T)} \quad 4.82$$

Les valeurs de  $\Phi_{np}$  ont pu être déterminées pour 17 conditions différentes de pressions partielles à la température de 850 °C. La cohérence entre les paramètres du modèle détaillé au §2.3 de ce chapitre et les valeurs obtenues ici est donnée à l'annexe L.

Ces valeurs de  $\Phi_{np}$  ont été comparées, à la figure 4.28, aux rapports de  $\Phi$  qui avaient été déterminés par la méthode des décrochements.

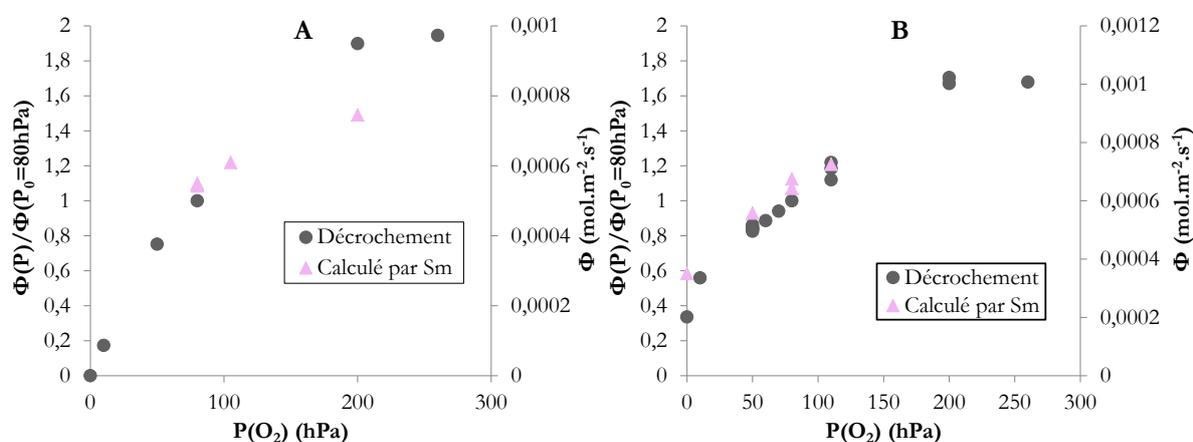


Figure 4.28 : Comparaison des valeurs de  $\Phi$  non protecteur (triangle rose) et des rapports de  $\Phi/\Phi_0$  (rond gris) en fonction de la pression partielle d'oxygène à 850 °C, (A) sous 320 hPa  $\text{N}_2$  et  $x$  hPa  $\text{O}_2$ , (B) sous 320 hPa  $\text{N}_2$ , 50 hPa  $\text{H}_2\text{O}$  et  $x$  hPa  $\text{O}_2$ .

Les deux jeux de données sont cohérents entre eux. Néanmoins pour les valeurs de  $\Phi_{np}$  calculées grâce à la fonction  $S_{mnp}$  à des pressions partielles éloignées de la pression initiale utilisée pour les séries de décrochements  $\Phi_0 = 80$  hPa, une différence peut être observée (cf. point à 200 hPa figure 4.28 (A) et point à 0 hPa figure 4.28 (B)). Cela est à rapprocher de l'effet des conditions thermodynamiques sur la fonction  $F_{np}$  qui a été identifiée comme une cause permettant d'expliquer cet écart modèle-expérience.

En effet si les décrochements permettent de s'affranchir de la fonction d'espace, ce n'est pas le cas dans le calcul à partir de la fonction  $S_{np}$  dans le premier domaine. En ne considérant que le  $S_{np}$ , les modifications sur le  $F_{np}$  engendrées lors de modifications des conditions thermodynamiques ne sont pas prises en compte. Par conséquent, lors d'une expérience avec une forte pression d'oxygène (cf. figure 4.28 (A) point triangle rose à 200 hPa) la valeur de  $\Phi_{np}$  ainsi calculée est inférieure à celle déterminée par décrochement. Cette valeur plus faible peut être expliquée par un  $F_{np}$  plus faible car la stabilité des précipités de ZrN est impactée par la pression d'oxygène. D'un point de vue expression cela donne :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt}_{np} = B_0 \cdot \Phi_{np}(T, P) \cdot S_{mnp}(t, P, T) \quad 4.83$$

En prenant en compte  $S_{np}$  et  $F_{np}$  :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt}_{np} = B_0 \cdot \Phi_{np}(T, P) \cdot \frac{1}{n_0} \cdot S_{np}(t) \cdot F_{np}(T, P) \quad 4.84$$

Dans le cas de décrochement :

$$R = \frac{B_0 \cdot \Phi_{np}(T, P) \cdot \frac{1}{n_0} \cdot S_{np}(t) \cdot F_{np}(T, P)}{B_0 \cdot \Phi_{np}(T, P_{0=80 \text{ hPa}}) \cdot \frac{1}{n_0} \cdot S_{np}(t) \cdot F_{np}(T, P)} \quad 4.85$$

Les fonctions d'espaces n'interviennent pas dans la détermination du rapport de réactivité.

Dans le cas du calcul de réactivité  $\Phi_{np}$  à partir de la fonction d'espace  $S_{mnp}$  :

$$\Phi_{np}(T, P) = \frac{\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt}_{np}}{B_0 \cdot \frac{1}{n_0} \cdot S_{np}(t) \cdot F_{np}(T, P)} \quad 4.86$$

Si la vitesse  $\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt}_{np}$  varie, la fonction  $F_{np}$  n'étant pas pris en compte et  $S_{np}$  ne dépendant pas des conditions thermodynamiques c'est uniquement  $\Phi_{np}$  qui va être impacté. La variation de  $\Phi_{np}$  va incorporer à la fois la variation de réactivité due aux conditions thermodynamiques, mais aussi la variation due à ces mêmes conditions thermodynamiques normalement imputable à  $F_{np}$ .

Cela est encore plus visible lorsque le modèle global est appliqué à l'ensemble de l'expérience, comme sur la figure 4.29, lorsque les valeurs de  $\Phi_{np}$  utilisées sont calculées à partir des décrochements. Dans ce cas la vitesse de prise de masse globale va s'écrire :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = B_0 \cdot [\Phi_p(T) \cdot S_{mp}(t) + \Phi_{np}(T, P) \cdot S_{mnp}(t, P, T)] \quad 4.87$$

Avec :

- $S_{mp}(t)$  : fonction d'espace en zone protectrice ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $S_{mnp}(t, P, T)$  : fonction d'espace en zone non protectrice ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $\Phi_p$  : réactivité en zone protectrice ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $\Phi_{np}$  : en réactivité en zone non protectrice ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

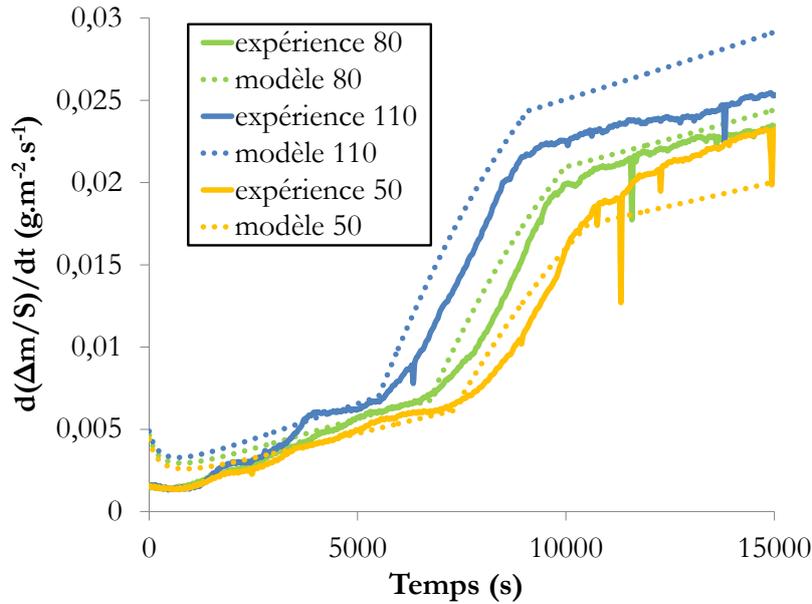


Figure 4.29 : Comparaison modèle / expérience sous 320 hPa N<sub>2</sub>, 50 hPa H<sub>2</sub>O et x hPa O<sub>2</sub> à 850 °C.

Plus les conditions thermodynamiques sont éloignées des conditions de références (condition 3 : 80 hPa O<sub>2</sub> – 50 hPa H<sub>2</sub>O – 320 hPa N<sub>2</sub> à 850 °C) plus la différence entre les courbes expérimentales et les courbes simulées est importante.

Dans sa thèse, Lasserre (Lasserre-Gagnaire, 2013) a obtenu des valeurs de  $\Phi_{\text{post}}$  sur du Zy-4 sous air, une comparaison entre ces deux études est donnée dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Comparaison valeurs de  $\Phi_{\text{np}}$  et  $\Phi_{\text{post}}$  (Lasserre-Gagnaire, 2013) en oxydation sous mélange O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 850 °C.

Atmosphère	$\Phi_{\text{post}}$ transitoire Lasserre (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Atmosphère	$\Phi_{\text{np}}$ non protecteur obtenues par décrochement (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Phi_{\text{np}}$ non protecteur obtenues par $S_{\text{mnp}}$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
200 hPa O <sub>2</sub> – 800 hPa N <sub>2</sub>	$9,6.10^{-4} \pm 0,7.10^{-4}$	200 hPa O <sub>2</sub> – 320 hPa N <sub>2</sub>	$10,4.10^{-4}$	$7,5.10^{-4}$

En comparant la valeur de  $\Phi_{\text{np}}$  à 200 hPa O<sub>2</sub> ( $10,4.10^{-4}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) obtenue grâce aux rapports de décrochements à la valeur de Lasserre ( $9,6.10^{-4}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) ; les deux valeurs sont proches. Celle déduite à partir des courbes cinétiques dans cette étude est plus faible et vaut  $7,5.10^{-4}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette diminution de la valeur de  $\Phi_{\text{np}}$  est imputable à la pression partielle d'azote. Dans le cas de Lasserre, la pression partielle d'azote vaut 800 hPa alors qu'elle n'est plus que de 320 hPa dans cette thèse. Cette pression n'intervient pas dans l'expression de réactivité, les valeurs obtenues lors des décrochements sont donc relativement proches. Cependant, cette pression intervient dans la fonction d'espace microscopique  $F_{\text{np}}$  en diminuant la zone réactionnelle et par conséquent la vitesse. Une plus faible pression partielle d'azote induit une plus faible proportion de précipités de ZrN à l'interface métal/oxyde. Ces précipités étant le lieu de la réaction d'oxydation, une diminution de leur nombre va induire une vitesse globale plus faible et par conséquent une réactivité apparente plus faible également. Dans les  $\Phi_{\text{np}}$  calculés à partir des courbes cinétiques,

l'aspect  $F_{np}$  est inclus dans ce  $\Phi_{np}$ . Dans des conditions proches de la condition de référence (condition 3) cet effet est atténué car le  $F_{np}$  varie peu étant donné que les conditions thermodynamique sont proches de la condition dans laquelle le modèle a été développé. Ces différences de prises de masse en fonction de la proportion d'azote dans l'atmosphère gazeuse ont été observées dans les articles de Steinbrück et al. (Steinbrück, 2009) (Steinbrück et al., 2006) (Steinbrück et Schaffer, 2016) (Steinbrück et al., 2017) et Nemoto et al. (Nemoto et al., 2017). Malheureusement dans ces études la pression de gaz oxydant évolue dans le même temps ce qui rend délicat l'exploitation des résultats et les comparaisons.

#### 4.2. Etude de sensibilité

Afin de valider les valeurs des différents paramètres ce modèle élaboré à partir des expériences sur des plaquettes pré-oxydées, une étude de sensibilité a été conduite. La loi de vitesse en zone non protectrice peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt}_{np} = B_0 \cdot \Phi_{np}(T, P) \cdot \left(\frac{1}{n_0}\right) \cdot S_{np}(t) \cdot F_{np}(T, P) \quad 4.88$$

La sensibilité du modèle aux termes  $\Phi_{np}$  et  $F_{np}$  va être étudié.  $S_{np}$  étant essentiellement déterminé expérimentalement et non déduit, l'étude de sensibilité n'a pas été conduite sur ce terme.

La sensibilité du modèle à  $\Phi_{np}$  a été étudiée sur les courbes expérimentales dans les conditions de référence c'est-à-dire, 850 °C et condition 3. Trois valeurs de  $\Phi_{np}$  sont présentées à la figure 4.30. Les valeurs varient de plus ou moins 10 % par rapport à la valeur déterminée pour ces conditions dans les paragraphes précédents.

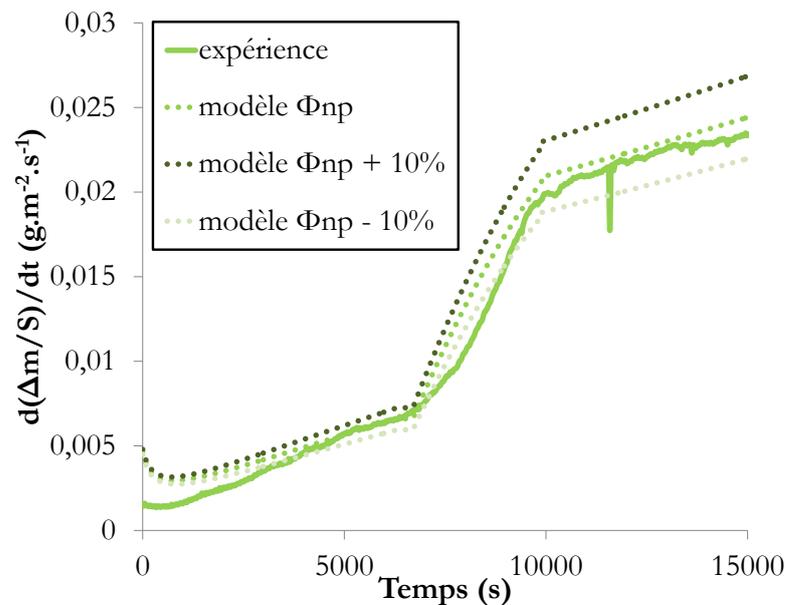


Figure 4.30 : Sensibilité du modèle à  $\Phi_{np}$  à 850 °C et en condition 3 (80 hPa  $\text{O}_2$ , 320 hPa  $\text{N}_2$  et 50 hPa  $\text{H}_2\text{O}$ ).

La figure 4.30 montre que la sensibilité du modèle aux variations de  $\Phi_{np}$  est importante. En effet des variations de  $\pm 10\%$  de cette valeur conduisent à des écarts non négligeables. La bonne cohérence du modèle et des données expérimentales tend à prouver que la valeur de  $\Phi_{np}$  utilisée est bien estimée.

Comme évoqué au § 3.2 de ce chapitre, il n'a pas été possible de quantifier le  $F_{np}$ . Ce paramètre étant important car source d'erreur dans la détermination de  $\Phi_{np}$  il a été choisi de quantifier l'erreur due à la non prise en compte de ce facteur. Plusieurs simplifications vont être faites :

- L'intégralité de l'erreur modèle/expérience est imputable au  $F_{np}$  ;
- N'ayant pas de valeur pour  $F_{np}$  ce facteur sera normé à 1 à 850 °C dans la condition 3 de référence.

Qualitativement, ce facteur aura tendance (en comparaison avec la condition 3 de référence à 850 °C) à augmenter avec la température et la pression partielle d'azote (comme vu expérimentalement aux figures 3.12 et 3.22) et à diminuer avec l'augmentation de pression partielle d'oxygène ou vapeur d'eau (comme le montrent les données théoriques figures 1.6 et 1.7).

La sensibilité du modèle au  $F_{np}$  a été étudiée sur les courbes expérimentales en condition 8 soit 110 hPa  $O_2$ , 320 hPa  $N_2$  et 50 hPa  $H_2O$  à 850 °C. Deux modélisations obtenues avec deux valeurs de  $F_{np}$  différentes sont présentées à la figure 4.31. La valeur normée à 1 tirée de la condition de référence et une valeur reflétant mieux les variations cinétiques obtenue par optimisation moindre carrée, égale à 0,92.

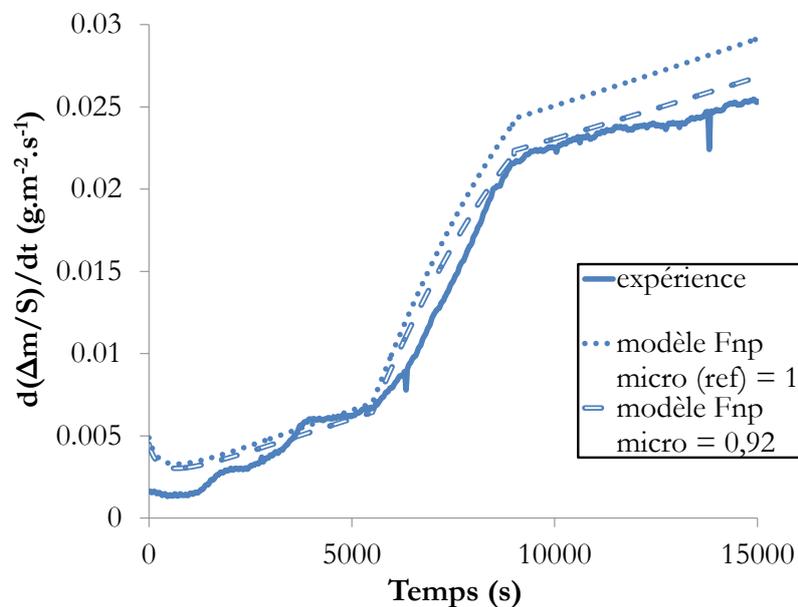


Figure 4.31 : Sensibilité du modèle à  $F_{np}$  à 850 °C et en condition 8 (110 hPa  $O_2$ , 320 hPa  $N_2$  et 50 hPa  $H_2O$ ).

Le modèle semble aussi sensible au  $F_{np}$  qu'à  $\Phi_{np}$ . D'après ce résultat, une variation de 8 % de la surface des précipités de ZrN pourrait expliquer cette différence modèle/expérience observé à la figure 4.29. Malheureusement, une différence de 8 % de la surface des précipités de ZrN est

difficilement quantifiable sur les images en microscopie obtenues dans cette étude, voir annexe H.

## 5. Conclusion sur la modélisation

A partir des résultats expérimentaux, un modèle cinétique a été établi et a permis d'exprimer la loi de vitesse en zone non protectrice sous la forme :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt}_{np} = B_0 \cdot \Phi_{np}(P(O_2), P(H_2O), T) \cdot S_{mnp}(P(O_2), P(H_2O), T, P(N_2), t, \text{géométrie}) \quad 4.89$$

Concernant la fonction de réactivité surfacique de croissance ( $\Phi_{np}$ ), l'étape limitante du mécanisme d'oxydation a pu être déterminée comme étant la réaction d'interface externe du mécanisme d'oxydation des précipités de ZrN par l'oxygène et la vapeur d'eau et s'exprime de la manière suivante :

$$\Phi_{np} = \frac{k_{2O}\sqrt{K_{1O_2}}\sqrt{P(O_2)} + k_{2OH}\frac{K_{1H_2O}P(H_2O)\sqrt{K_{1H_2}}}{\sqrt{P(H_2)}}}{1 + \sqrt{K_{1O_2}}\sqrt{P(O_2)} + \frac{K_{1H_2O}P(H_2O)\sqrt{K_{1H_2}}}{\sqrt{P(H_2)}} + \sqrt{K_{1H_2}}} \cdot \sqrt{K_4 K_{R2} K_{R3}^{\left(\frac{x}{2-x}\right)}} \cdot N_{max} \quad 4.90$$

Cette expression permet de rendre compte de l'oxydation simultanée par l'oxygène et la vapeur d'eau. De plus, ce modèle reste valable dans le cas d'oxydation à un seul gaz oxydant et reflète bien les variations de réactivité en fonction des pressions partielles.

Concernant la fonction d'espace ( $S_{mnp}$ ) son expression est plus complexe. En effet, il a fallu considérer deux échelles : une échelle macroscopique faisant intervenir le décollement du pré-oxyde et le fluage dans les zones non protectrices et une échelle microscopique mettant en jeu la proportion des précipités de ZrN dans les zones non protectrices. Ce dernier paramètre pose une des limites du modèle. En effet, même en connaissant précisément la réactivité le fait de ne pas avoir une vision précise de la zone concernée par cette réaction induit de fortes incertitudes sur la vitesse globale de prise de masse. Une autre limite expérimentale à signaler est la faible plage de teneur en vapeur d'eau considérée, ce qui peut potentiellement limiter l'extrapolation du modèle aux plus hautes pressions partielles de vapeur d'eau.



## Conclusion générale et perspectives

Cette thèse s'inscrivait dans le cadre d'un projet ANR DENOPI porté par l'IRSN et en collaboration avec l'École des Mines de Saint-Étienne. Elle portait sur la détermination des mécanismes d'oxydation du Zircaloy-4 pré-oxydé et l'acquisition de données cinétiques permettant d'établir un modèle cinétique. Des tests cinétiques utilisant la méthode des décrochements en température et en pression partielle des gaz, associés à la caractérisation fine des échantillons ont été conduits dans une plage de température 750 – 950 °C, sous air et vapeur d'eau. Ils ont permis de proposer un modèle cinétique capable de décrire la vitesse de dégradation des gaines de Zy-4 pré-oxydées en fonction de différents paramètres : température, pression partielle de vapeur d'eau, d'oxygène et d'azote, état du matériau de départ (épaisseur de pré-oxyde et géométrie). La loi de vitesse obtenue étant de la forme :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = B_0 \cdot [\Phi_p(T) \cdot S_{mp}(t) + \Phi_{np}(T, P) \cdot S_{mnp}(t, P, T)]$$

### Conclusion

La littérature sur la corrosion/oxydation des alliages de zirconium est déjà extrêmement vaste étant donnée le nombre d'études lancées sur ce sujet depuis plus de 70 ans, études impulsées par l'utilisation des alliages de zirconium comme matériau de gainage. Cependant, comme a pu le montrer l'étude bibliographique, l'environnement oxydant particulier (air et vapeur d'eau) ainsi que le domaine de température étudié, peut complètement bouleverser la cinétique et les mécanismes et cela n'a été, pour le moment, que peu approfondi. Les résultats originaux qu'apporte cette étude sont principalement liés à la présence à haute température de vapeur d'eau associée à l'air et à la présence initiale d'un pré-oxyde.

Le premier résultat intéressant est la mise en évidence et la quantification de la contribution de la vapeur d'eau à l'oxydation, cela même en présence d'oxygène et en dehors du problème d'apport de ce dernier. En effet jusqu'à présent, du fait de son enthalpie de réaction avec le zirconium plus faible que celle de l'oxygène, la vapeur d'eau n'était considérée comme oxydante qu'en l'absence d'oxygène. Les analyses de la teneur en hydrogène dans le métal, les expériences en oxygène isotope 18, ainsi que les essais ATG-DSC ont permis de mettre en évidence une participation de la vapeur d'eau à la formation de l'oxyde haute température poreux et ce en proportion égale à celle dans l'atmosphère oxydante pour les pressions partielles étudiées. Dans le modèle cinétique développé, la fonction  $\Phi_{np}$  qui représente la réactivité en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , prend en considération la contribution de ces deux oxydants. L'étape limitante de la réaction d'oxydation par l'oxygène et celle par la vapeur d'eau a pu être déterminée comme étant la réaction d'interface externe dans les deux cas. Ces deux réactions d'oxydation se déroulant en parallèle, la fonction  $\Phi_{np}$  qui a pu en être déduite est de la forme :

$$\Phi = \frac{a \cdot \sqrt{P(O_2)} + b \cdot \sqrt{P(H_2O)}}{1 + c \cdot \sqrt{P(O_2)} + d \cdot \sqrt{P(H_2O)}}$$

La participation de la vapeur d'eau induit une prise d'hydrogène dans le métal pouvant conduire à la détérioration des propriétés mécaniques de la gaine. D'un point de vue de la sûreté, ce paramètre mérite une attention particulière lors de possibles manipulations des assemblages combustibles après accident de dénoyage.

Concernant les effets d'une couche de pré-oxyde sur le comportement en oxydation des gaines à haute température, une protection relative a été observée. La perte de protection rapide est essentiellement due au décollement de ce pré-oxyde initié sur des défauts de ce dernier. En dehors ou loin de ces défauts, la protection du pré-oxyde est plus importante avec un effet de barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène. Cependant, il n'empêche pas la formation de précipités de ZrN, future zone réactionnelle, à l'interface métal/pré-oxyde.

Un écart entre les courbes expérimentales et le modèle a été mis en évidence. Expérimentalement il a été observé que la pression partielle d'azote influait sur la stabilité des précipités de ZrN à l'interface métal/oxyde, précipités qui sont le siège de la réaction d'oxydation assisté par l'azote. Ces précipités de ZrN interviennent dans la fonction d'espace,  $F_{np}$  qui est certainement un facteur clé pour prédire la vitesse de dégradation.

## Perspectives

Les apports de cette thèse ont porté principalement sur la détermination des mécanismes-clefs contrôlant l'endommagement de plaquette en Zircaloy-4 par l'oxydation. Cette étape est un préalable nécessaire à la transposition de cette compréhension sur le matériau réel pour lequel un certain nombre de points devront être considérés.

Le découpage de la surface en différentes zones protectrice puis non protectrice par perte de protection du pré-oxyde initiée sur des défauts est assez simple sur des échantillons de petites tailles. Dans le cas de gaines d'environ 4 m, une approche plus statistique de la présence de ces défauts et de leur répartition devrait être mise en œuvre. De plus, la gamme d'épaisseur de pré-oxyde considéré devrait être augmentée afin d'être plus représentative de l'état de la gaine dans son ensemble (temps de séjour en réacteur, effet zone chaude/zone froide). Les mécanismes conduisant à la perte du pré-oxyde sont également à approfondir. Les origines de ce décollement ne sont pas comprises dans les détails et de nombreux facteurs seraient à prendre en compte comme les contraintes dans les couches d'oxydes, la diffusion des espèces dans les zones proches des points d'initiation ...

Pour se rapprocher un peu plus des conditions accidentelles possibles dans le cas d'un accident type dénoyage de piscine, la plage de pressions partielles de vapeur d'eau sondée devrait être élargie. Des tests supplémentaires en utilisant d'autres moyens expérimentaux permettant augmenter la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante permettraient de valider l'extrapolation de la fonction de réactivité. De plus le modèle en température nécessiterait une étude plus approfondie des différentes constantes cinétiques et d'équilibre en fonction de la température pour obtenir un modèle plus robuste.

Les chemins de diffusion de l'oxygène et de l'azote dans le pré-oxyde sont sûrement différents mais pour ce dernier, ils ne sont pas connus pour le moment. Les résultats de cette étude sont en contradiction avec les coefficients de diffusion de l'azote dans la zircone donnés dans la

littérature. Toujours concernant l'azote, la dépendance en pression partielle d'azote sur la vitesse de prise de masse serait à prendre en compte pour obtenir une modélisation cinétique plus fiable.



# Bibliographie

- Abriata, J. P., J. Garcés, et R. Versaci. 1986. « The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System ». *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 7 (2).
- Ackermann, R. J., S. P. Garg, et E. G. Rauh. 1978. « The Lower Phase Boundary of ZrO<sub>2</sub>-X ». *Journal of the American Ceramic Society* 61 (5-6): 275-76.
- Anghel, C., Q. Dong, J. Rundgren, G. Hultquist, I. Saeki, et M. Limbäck. 2006. « Gas-tight oxides - Reality or just a Hope ». *Materials Science Forum*, 522-23.
- Anttila, A., J. Räisänen, et J. Keinonen. 1984. « Diffusion of nitrogen in  $\alpha$ -Zr and  $\alpha$ -Hf ». *Journal of the Less Common Metals* 96 (janvier): 257-62.
- Arima, T., K. Moriyama, N. Gaja, H. Furuya, K. Idemitsu, et Y. Inagaki. 1998. « Oxidation Kinetics of Zircaloy-2 between 450°C and 600°C in Oxidizing Atmosphere ». *Journal of Nuclear Materials* 257 (1): 67-77.
- Aronson, S. "Oxidation and Equilibrium in Nonstoichiometric Zirconium Dioxide Powder". *J. Electrochem. Soc.* 1961 volume 108, issue 4, 312-316
- Arroyave, R., L. Kaufman, et T. W. Eagar. 2002. « Thermodynamic Modeling of the Zr-O System ». *Calphad* 26 (1): 95-118.
- Barberis, P. 1995. « Zirconia Powders and Zircaloy Oxide Films: Tetragonal Phase Evolution during 400°C Autoclave Tests ». *Journal of Nuclear Materials* 226 (1-2): 34-43.
- Barberis, P., T. Merle-Méjean, et P. Quintard. 1997. « On Raman Spectroscopy of Zirconium Oxide Films ». *Journal of Nuclear Materials* 246 (2-3): 232-43.
- Barberis, P., V Rebeyrolle, et J.J. Vermoyal. 2008. « CASTA DIVA : Experiments and Modeling of oxide-induced deformation in nuclear components ». *Journal of ASTM International* 5 (5).
- Barret, P. 1973. « Essai d'interprétation de l'énergie d'activation expérimentale dans les réactions solide-gaz », *Journal de chimie physique*, Vol. 70, pp. 225-243.
- Benia, H. M, M Guemmaz, G Schmerber, A Mosser, et J. -C Parlebas. 2002. « Investigations on non-stoichiometric zirconium nitrides ». *Applied Surface Science* 200 (1-4): 231-38.
- Blat-Yrieix, M. 2009. « Toward a better understanding of dimensional changes in Zircaloy 4 : what is the impact induced by hydrides and oxide layer ? », *Journal of ASTM International*, 5(9)
- Bossis, P., D Pêcheur, K Hanifi, J Thomazet, et M. Blat-Yrieix. 2005. « Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4. » *14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP* 3: 494-525.
- Brachet, J. C, V. Vandenberghe, et L. Portier. 2008. « Hydrogen Content, Preoxidation, and Cooling Scenario Effects on Post-Quench Microstructure and Mechanical Properties of Zircaloy4 and M5® Alloys in LOCA Conditions ». *Journal of ASTM International*, 5(4)
- Bradhurst, D.H., et P.M. Heuer. 1970. « The Influence of Oxide Stress on the Breakaway Oxidation of Zircaloy-2 ». *Journal of Nuclear Materials* 37 (1): 35-47.
- Brossmann, U, U Sodervall, R Wiirschuma, et H-E Schaefer. 1999. « 18O Diffusion in nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> ». *NanoStructured Materials*, 12: 871-874,.
- Burton, B. 1983. « Creep fracture processes in zircaloy ». *Journal of Nuclear Materials* 113: 172-78.
- H. Buscaïl, R. Rolland, C. Issartel, S. Perrier, L. Latu-Romain. 2018. "Stress determination by in situ X-ray diffraction – Influence of water vapour on the Zircaloy-4 oxidation at high temperature" *Corrosion Science*, 134, 38-48
- Busser, V. 2009. « Mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde des gaines de crayons de combustible en situation accidentelle de type RIA ». Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

- Busser, V, J Desquines, S Fouquet, M-C Baietto, et J-P Mardon. 2008. « Modelling of Corrosion Induced Stresses during Zircaloy-4 Oxidation in Air ». *Materials Science Forum* 595-598 (septembre): 419-27.
- Carvalho, P., F. Vaz, L. Rebouta, L. Cunha, C. J. Tavares, C. Moura, E. Alves, et al. 2005. « Structural, Electrical, Optical, and Mechanical Characterizations of Decorative ZrOxNy Thin Films ». *Journal of Applied Physics* 98 (2): 023715.
- Charquet, D. 1985. « Propriétés du zirconium et du hafnium ». *Techniques de l'ingénieur*.
- Cheng, Y. 1993. « Role of anion vacancies in nitrogen-stabilized zirconia ». *Journal of American Ceramic* 73.
- Chosson, R. 2015. « Etude expérimentale et modélisation du comportement en fluage sous pression interne d'une gaine en alliage de zirconium oxydée en atmosphère vapeur ». Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Chosson, R., A.F. Gourgues-Lorenzon, V. Vandenberghe, J.C. Brachet, J. Crépin. 2016. « Creep flow and fracture behavior of the oxygen-enriched alpha phase in zirconium alloys ». *Scripta Materialia* 117 20–23
- Chung, T., J. Lee, D. Kim, et H. Song. 1999. « Surface Nitridation of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP): Microstructural Evolution and Kinetics ». *Journal of the American Ceramic Society* 82 (11): 3193-99.
- Chuto, T., F. Nagase, et T. Fujikane. 2009. « High temperature oxidation of Nb-containing Zr-Alloy cladding in LOCA conditions ». *Nuclear engineering and technology* 41 (2).
- Coindreau, O., C. Duriez, et S. Ederli. 2010. « Air oxidation of Zircaloy-4 in the 600–1000 °C temperature range: Modeling for ASTEC code application ». *Journal of Nuclear Materials* 405 (3): 207-15.
- Coindreau, O., 2016, « ASTEC V2.1: Physical modelling of the ICARE module », Rapport IRSN no PSN-RES/SAG/2016-00422
- Couet, A., A T Motta, et Robert J. Comstock. 2014. « Hydrogen pickup measurements in zirconium alloys: Relation to oxidation kinetics ». *Journal of Nuclear Materials*, n° 451: 1–13.
- Cox, B. 1995. « Zircaloy Oxidation Mechanisms Derived from Oxygen Tracer Studies. (Comments on '18O Tracer Study of the Oxidation of Zircaloy-4 in Steam' by Y. Matsuda et Al., Surf. Interface Anal. 21, 349 (1994)) ». *Surface and Interface Analysis* 23 (9): 652-54.
- Cox, B. 1976. « Oxidation of Zirconium and its alloys », *Advances in Corrosion Science and Technology*, pp 173-391.
- Cox, B., et J.P Pemsler. 1968. « Diffusion of oxygen in growing zirconia films ». *Journal of Nuclear Materials* 28: 73-78.
- Dali, Y., M. Tupin, P. Bossis, M. Pijolat, Y. Wouters, F. Jomard. 2012. « Corrosion kinetics under high pressure of steam of pure zirconium and zirconium alloys followed by in situ thermogravimetry ». *Journal of Nuclear Materials* 426: 148-159.
- Debuigne, J. 1966. « Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal ». Thèse de Doctorat, Paris.
- Deghenghi, G, T Chung, et V Sergo. 2003. « Raman Investigation of the Nitridation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia ». *Journal of the American Ceramic Society* 86 (1): 169-73.
- Delmon, B. 1969. "Introduction à la cinétique hétérogène". Editions Paris : Éditions technip
- Denis, A, et EA. Garcia. 1981. « Diffusion in a Semi-Infinite System with a Moving Interphase Considering Solvent Density Change: Application to the Oxidation of Zirconium ». *Journal of Nuclear Materials* 96 (1-2): 127-40.
- Douglass, D.L.. CORROSION MECHANISM OF ZIRCONIUM AND ITS ALLOYS--DIFFUSION OF OXYGEN IN ZIRCONIUM DIOXIDE. United States: N. p., 1962. Web. doi:10.2172/4672800.

- Dupin, N, I Ansara, C Servant, C Toffolon, C Lemaignan, et J. C Brachet. 1999. « A thermodynamic database for zirconium alloys ». *Journal of Nuclear Materials* 275 (3): 287-95.
- Duriez, C., O. Coindreau, M. Gestin, A Kasperski, V. Peres, M. Pijolat, H. Buscail, C. Issartel, R. Rolland, et M. Mermoux. « Zircaloy-4 high temperature oxidation in atmospheres representative of SFP-LOCA: investigation of the influence of a low temperature pre-oxidation scale ». *Journal of Nuclear Materials*, In press.
- Duriez, C., D. Drouan, et G. Pouzadoux. 2013. « Reaction in Air and in Nitrogen of Pre-Oxidised Zircaloy-4 and M5™ Claddings ». *Journal of Nuclear Materials* 441 (1-3): 84-95.
- Duriez, C., T. Dupont, B. Schmet, et F. Enoch. 2008. « Zircaloy-4 and M5® high temperature oxidation and nitriding in air ». *Journal of Nuclear Materials* 380 (1-3): 30-45.
- Duriez, C., M. Steinbrück, D. Ohai, T. Meleg, J. Birchley, et T. Haste. 2009. « Separate-Effect Tests on Zirconium Cladding Degradation in Air Ingress Situations ». *Nuclear Engineering and Design* 239 (2): 244-53.
- Elmoselhi, M.B. 1995. « Hydrogen uptake by oxidized zirconium alloys ». *Journal of Alloys and Compounds*, 231, 716-721.
- Evans, E.B, N Tsangarakis, H.B Probst, et N.J Garibotti. 1972. « Critical role of nitrogen during high temperature scaling of zirconium ». *Proceeding of Symposium*, Boston, Massachusetts
- Evans, H. E. 1978. « Perturbation of Parabolic Kinetics Resulting from the Accumulation of Stress in Protective Oxide Layers ». *Journal of The Electrochemical Society* 125 (7): 1180.
- L. Favergeon, M. Pijolat, M. Soustelle. 2017. « Surface nucleation and anisotropic growth models for solid-state reactions ». *Thermochimica Acta* 654, 18-27.
- Fromhold, A.T. 1972. « Parabolic oxidation of metals in homogeneous electric fields ». *J. Phys. Chem Solids* 33: 95-120.
- Garde, A.M., G.P. Smith, et R.C. Pirek. 2002. « In-PWR Irradiation Performance of Dilute Tin-Zirconium Advanced Alloys ». : : *13th International Symposium, ASTM STP1423*, 490-506.
- Gilles, J.C. 1962. « Préparation par réaction à l'état solide et structure des oxy-nitrides de zirconium ».
- Godlewski, J., P. Bouvier, G. Lucazeau, et L. Fayette. 2000. « Stress distribution measured by Raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of Zr-based alloys ». *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP 1354*: 877-900.
- Grandjean, A, et Y Serruys. 1999. « Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature ». *Journal of Nuclear Materials* 273 (1): 111-15.
- Gribaudo, L., D. Arias, et J. Abriata. 1994. « The N-Zr (Nitrogen-Zirconium) System ». *Journal of Phase Equilibria* 15 (4): 441-49.
- Guerain, M., M. Mermoux, et C. Duriez. 2015. « The Use of Micro-Raman Imaging to Measure 18O Tracer Distribution in Thermally Grown Zirconia Scales ». *Corrosion Science* 98 (septembre):
- Guilbert, S., Christian DURIEZ, et C. Grandjean. 2010. « Influence of a Pre-Oxide Layer on Oxygen Diffusion and on Post-Quench Mechanical Properties of Zircaloy-4 after Steam Oxidation at 900°C ». *LWR Fuel Performance Meeting/ TOPFUEL*.
- Guilbert, S., P. Lacote, G. Montigny, C. Duriez, J. Desquines, et C. Grandjean. 2015. « Effect of Pre-Oxide on Zircaloy-4 High-Temperature Steam Oxidation and Post-Quench Mechanical Properties ». In *Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume*, ASTM International.
- Gutzov, S., et M. Lerch. 2007. « Nitrogen Incorporation into Pure and Doped Zirconia ». *Ceramics International* 33 (2): 147-50.
- Al Haj, O. 2014. « Apports de l'émission acoustique couplée à la thermogravimétrie pour l'étude de la corrosion à haute température des métaux et alliages ». Thèse, Ecole des mines de Saint-Etienne.
- Hayes, E.T, et H Roberson. 1949. « Some effects of heating zirconium in air, oxygen, and nitrogen ». *J. Electro-chem. Soc* 96: 142-51.

- Huang, R., X. Yan, S. Ye, R. Kashtiban, R. Beanland, K. A. Morgan, M. D. B. Charlton, et C. H. de Groot. 2017. « Compliance-Free ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2-x</sub> Resistive Memory with Controllable Interfacial Multistate Switching Behaviour ». *Nanoscale Research Letters* 12 (1).
- Huntz, A. 1995. « Diffusion dans les couches d'oxyde en cours de croissance ». *J. de physique III* 5: 1729-1757.
- Idarraga, I., M. Mermoux, C. Duriez, A. Crisci, et J.P. Mardon. 2012. « Raman Investigation of Pre- and Post-Breakaway Oxide Scales Formed on Zircaloy-4 and M5® in Air at High Temperature ». *Journal of Nuclear Materials* 421 (1-3): 160-71.
- Idarraga, I. 2011. « Etude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium ». Thèse, Université de Grenoble.
- Kaddour, D. 2004. « Fluage isotherme et anisotherme dans les domaines monophasés ( $\alpha$  et  $\beta$ ) et biphasés ( $\alpha + \beta$ ) d'un alliage Zr-1 %NbO Directeurs ». Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Kasperski, A., M. Guerain, M. Mermoux, et F. Jomard. 2017. « High-Temperature Oxidation of Zircaloy-4 in Air Studied with Labeled Oxygen and Raman Imaging ». *Oxid Met* 87.
- Kasperski, A., C. Duriez, et M. Mermoux. 2018. « Combined Raman Imaging and <sup>18</sup>O Tracer Analysis for the Study of Zircaloy-4 High-Temperature Oxidation in Spent Fuel Pool Accident ». In *Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium*, ASTM International.
- Kathuria, Y.P. 2007. « Laser surface nitriding of yttria stabilized tetragonal zirconia ». *Surface & Coatings Technology*, n° 201: 5865-5869.
- Kawasaki, S., T. Furuta, et M. Suzuki. 1978. « Oxidation of Zircaloy-4 under High Temperature Steam Atmosphere and Its Effect on Ductility of Cladding ». *Journal of Nuclear Science and Technology* 15 (8): 589-96.
- Kearns, J.J. 1967. « Terminal Solubility and Partitioning of Hydrogen in the Alpha Phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 ». *Journal of Nuclear Materials* 22 (3): 292-303.
- Kilo, M., T. Homann, et T. Bredow. 2008. « Molecular Dynamics Calculations of Anion Diffusion in Nitrogen-Doped Yttria Stabilised Zirconia ». *Philosophical Magazine*, 20.
- Kofstad, P. 1966. « High temperature oxidation of titanium », *Journal of Less-Common metals*, 449-464.
- Krebs, B., J. Desquines, V. Busser, D. Drouan, et O. Zanellato. 2013. « Experimental Characterization of Zircaloy-4 Sheet Deformation during Combined Hydriding and Corrosion ». *Journal of Nuclear Materials* 435 (1-3): 41-48.
- Lasserre, M., V. Peres, M. Pijolat, O. Coindreau, C. Duriez, et J. -P. Mardon. 2015. « Modelling of Zircaloy-4 accelerated degradation kinetics in nitrogen-oxygen mixtures at 850 °C ». *Journal of Nuclear Materials* 462: 221-29.
- Lasserre-Gagnaire, M. 2013. « Modélisation des phénomènes de corrosion du Zircaloy-4 sous mélanges oxygène-azote à haute température ». Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- Le Saux, M., J. C. Brachet, V. Vandenberghe, D. Gilbon, J.P. Mardon, et B. Sebbari. 2011. « Influence of Pre-Transient Oxide on LOCA High Temperature Steam Oxidation and Post-Quench Mechanical Properties of Zircaloy-4 and M5™ cladding ».
- Lee, J.S., M. Lerch, et J. Maier. 2006. « Nitrogen-Doped Zirconia: A Comparison with Cation Stabilized Zirconia ». *Journal of Solid State Chemistry* 179 (1): 270-77.
- Leistikow, S., et Gerhard Schanz. 1987. « Oxidation kinetics and related phenomena of zircaloy-4 fuel cladding exposed to high temperature steam and hydrogen-steam mixtures under PWR accident conditions ». *Nuclear Engineering and Design* 103: 65-84.
- Leistikow, S., S. G. Schanz, H-V Berg, et A.E. Aly. 1981. « Comprehensive presentation of extend Zircaloy-4 Steam oxidation results 600 - 1660 °C ». *OCDE-NEA-CSNI/LAEA Specialists' meeting*.

- Lerch, M., Hans Boysen, et P.G. Radaelli. 1997. « High temperature neutron scattering investigation of the  $\beta'$  phase in Mg-Zr-O-N ». *J. Phys. Chem Solids* 58: 1557-68.
- Lerch, M., J. Wrba, et J. Lerch. 1996. « Vacancy Ordering in the ZrO<sub>2</sub>Rich Part of the Systems Ca-Zr-O-N, Mg-Zr-O-N, and Y-Zr-O-N ». *Journal of Solid State Chemistry* 125 (2): 153-58.
- Lerch, M., J. Janek, K. D. Becker, S. Berendts, H. Boysen, T. Bredow, R. Dronskowski, et al. 2009. « Oxide Nitrides: From Oxides to Solids with Mobile Nitrogen Ions ». *Progress in Solid State Chemistry* 37 (2-3): 81-131.
- Ma, X., C. Toffolon-Masclat, T. Guilbert, D. Hamon, et J.C. Brachet. 2008. « Oxidation Kinetics and Oxygen Diffusion in Low-Tin Zircaloy-4 up to 1523K ». *Journal of Nuclear Materials* 377 (2):
- Ma, X., C. Li, K. Bai, P. Wu, et W. Zhang. 2004. « Thermodynamic assessment of the Zr-N system ». *Journal of Alloys and Compounds*, n° 373: 194-201.
- Machiels, A. 2007. « Spent Fuel Transportation Applications - Assessment of Cladding Performance ».
- K.L. Mampel, Zeitemsatzformeln für heterogene reaktionen an phasengrenzen fester körper, 1. Die entwicklung der mathematischen method und die herleitung von flächeumsatzformeln, *Z. Phys. Chem.* A187 (1940) 43-57.
- K.L. Mampel, Zeitemsatzformeln für heterogene reaktionen an phasengrenzen fester körper, 2. Die zeitemsatzformeln für ein pulver aus kugelförmigen teilchen, *Z. Phys. Chem.* A187 (1940) 235-249.
- Mazères, B. 2013. « Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation et des transformations de phases associées dans les gaines en alliages de Zirconium ». Thèse, Université de Toulouse.
- Mazères, B., C. Desgranges, C. Toffolon-Masclat, et D. Monceau. 2015. « Experimental study and numerical simulation of high temperature (1100-1250 °C) oxidation of prior-oxidized zirconium alloy ». *Corrosion Science*, décembre.
- Méthivier, A. 1992. « Étude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale de poudres de zircone pures et dopées ». Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Miyake, M., M. Uno, et S. Yamanaka. 1999. « On the zirconium-oxygen-hydrogen ternary system ». *Journal of Nuclear Materials* 270 (1-2): 233-41.
- Monceau, D., et B. Pieraggi. 1998. « Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves », *Oxidation of Metals, Vol. 50, Nos. 5/6*.
- Motta, A T, A. Couet, et Robert J. Comstock. 2015. « Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding ». *Annual Review of Materials Research*.
- Natesan, K., et W.P. Soppet. 2004. « Air Oxidation Kinetics for Zr-based Alloys ». *Argonne National Laboratory Report 03/32*, n° NUREG/CR-6846.
- Negyesi, M., et M. Amaya. 2017. « Oxidation Kinetics of Zry-4 Fuel Cladding in Mixed Steam-Air Atmospheres at Temperatures of 1273-1473 K ». *Journal of Nuclear Science and Technology* 54 (10): 1143-55.
- Nemoto, Y., Y. Kaji, C. Ogawa, K. Kondo, K. Nakashima, T. Kanazawa, et M. Tojo. 2017. « Investigation of Zircaloy-2 Oxidation Model for SFP Accident Analysis ». *Journal of Nuclear Materials* 488 (mai): 22-32.
- Ni, N., D. Hudson, J. Wei, P. Wang, S. Lozano-Perez, G.D.W. Smith, J.M. Sykes, et al. 2012. « How the Crystallography and Nanoscale Chemistry of the Metal/Oxide Interface Develops during the Aqueous Oxidation of Zirconium Cladding Alloys ». *Acta Materialia* 60 (20): 7132-49.
- Ni, N., S Lozano-Perez, ML Jenkins, C English, G.D.W. Smith, J.M. Sykes, et C.R.M. Grovenor. 2010. « Porosity in oxides on zirconium fuel cladding alloys, and its importance in controlling oxidation rates ». *Scripta Materialia* 62: 564-567.
- Parise, M., O. Sicardy, et G. Cailletaud. 1998. « Modelling of the Mechanical Behavior of the Metal-Oxide System during Zr Alloy Oxidation ». *Journal of Nuclear Materials* 256 (1): 35-46.

- Petigny, N., P. Barberis, C. Lemaignan, Ch. Valot, et . Lallemand. 2000. « In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy 4 and  $Zr\pm 1NbO$  ». *Journal of Nuclear Materials* 280: 318-30.
- Pijolat, M., et M. Soustelle. 2008. « Experimental Tests to Validate the Rate-Limiting Step Assumption Used in the Kinetic Analysis of Solid-State Reactions ». *Thermochimica Acta* 478 (1-2): 34-40.
- Pijolat, M., F. Valdivieso, et M. Soustelle. 2005. « Experimental Test to Validate the Rate Equation “ $D\alpha/Dt=kf(\alpha)$ ” Used in the Kinetic Analysis of Solid State Reactions ». *Thermochimica Acta* 439 (1-2): 86-93.
- Pijolat, M., L. Favergeon, M. Soustelle. 2011. « From the drawbacks of the Arrhenius-  $f(\alpha)$  rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid-gas reactions ». *Thermochimica Acta* 525 93-102.
- Qin, W, C Nam, H Li, et J Szpunar. 2007. « Tetragonal Phase Stability in  $ZrO_2$  Film Formed on Zirconium Alloys and Its Effects on Corrosion Resistance ». *Acta Materialia* 55 (5): 1695-1701.
- Rosa, C.J., et W W Smeltzer. 1980. « The oxidation of Zirconium in Oxygen-Nitrogen Atmosphere ». *Zeitschrift Fur Metallkunde* 71: 470-75.
- Rosinger, H.E., P.C. Bera, et W.R. Clendening. 1979. « Steady-State Creep of Zircaloy-4 Fuel Cladding from 940 to 1873 K ». *Journal of Nuclear Materials* 82 (2): 286-97.
- Rudling, P., et G. Wikmark. 1999. « A unified model of Zircaloy BWR corrosion and hydriding mechanisms ». *Journal of Nuclear Materials* 265 (1-2): 44-59.
- Rochat, J. 2016 " Etude de l'oxydation sous air du Zircaloy-4 et de sa modélisation" Rapport de stage, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.
- Selmi, N., et A. Sari. 2013. « Study of Oxidation Kinetics in Air of Zircaloy-4 by X-Ray Diffraction ». *Advances in Materials Physics and Chemistry* 03 (02): 168-73.
- Sinhamahapatra, A., J-P. Jeon, J. Kang, B. Han, et J-S. Yu. 2016. « Oxygen-Deficient Zirconia ( $ZrO_{2-x}$ ): A New Material for Solar Light Absorption ». *Scientific Reports* 6 (1).
- Smeltzer, W W, R Haering, et J Kirkaldy. 1961. « Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen ». *Acta Metallurgica* 9: 880-885.
- Smith, T. 1965. « Diffusion Coefficients and Anion Vacancy Concentrations for the Zirconium-Zirconium Dioxide System ». *Journal of The Electrochemical Society* 112 (6): 560.
- Soustelle, M.. 2013. *Handbook of Heterogenous Kinetics: Soustelle/Handbook of Heterogenous Kinetics*. Hoboken, NJ USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Soustelle, M., et M. Pijolat. 1997. « Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions ». *Solid state ionics* 95 (1): 33-40.
- Steinbrück, M., et M. Böttcher. 2011. « Air oxidation of Zircaloy-4, M5® and ZIRLO™ cladding alloys at high temperatures ». *Journal of Nuclear Materials* 414 (2): 276-85.
- Steinbrück, M. 2004. « Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures ». *Journal of Nuclear Materials* 334 (1): 58-64.
- Steinbrück, M. 2009. « Prototypical experiments relating to air oxidation of Zircaloy-4 at high temperatures ». *Journal of Nuclear Materials* 392 (3): 531-44.
- Steinbrück, M. 2014. « High-temperature reaction of oxygen-stabilized  $\alpha$ -Zr(O) with nitrogen ». *Journal of Nuclear Materials* 447 (1-3): 46-55.
- Steinbrück, M., A. Miassoedov, G. Schanz, L. Sepold, U. Stegmaier, et J. Stuckert. 2006. « Experiments on Air Ingress during Severe Accidents in LWRS ». *Nuclear Engineering and Design* 236 (14-16): 1709-19.
- Steinbrück, M., et S. Schaffer. 2016. « High-Temperature Oxidation of Zircaloy-4 in Oxygen-Nitrogen Mixtures ». *Oxidation of Metals* 85 (3-4): 245-62.

- Steinbrück, M., F. Oliveira da Silva, et M. Grosse. 2017. « Oxidation of Zircaloy-4 in Steam-Nitrogen Mixtures at 600–1200 °C ». *Journal of Nuclear Materials* 490 (juillet): 226-37.
- Steinbrück, M., et N. Vér. 2010. « High-Temperature Oxidation of Zircaloy-4 in Mixed Steam-Air and Steam-Nitrogen Atmospheres ». *San Diego*, 11.
- Steiner, H, J Konys, et M Heck. 2006. « Growth Stresses in Oxidized Tubes Under Uni- and Multi-Axial Oxidation Strain ». *Oxidation of Metals* 66.
- Tendeloo, G.Van, L. Anders, et G. Thomas. 1983. « Electron microscopy investigation of ZrO, ZrN system -II. Tetragonal and monoclinic ZrO precipitation. » *Acta Metallurgica* 31: 1619-25.
- Tricot, R. 1994. « Zirconium et hafnium - Métallurgie ». *Techniques de l'ingénieur*.
- Tupin, M., M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, A. Frichet, et P. Barberis. 2003. « Differences in Reactivity of Oxide Growth during the Oxidation of Zircaloy-4 in Water Vapour before and after the Kinetic Transition ». *Journal of Nuclear Materials* 317 (2-3): 130-44.
- Tupin, M. 2002. « 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 ». Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne
- Vermoyal, J.J, A Frichet, et L Dessemond. 2004. « Contribution to the Understanding of the ZrNb(L%)O(0.13%) Oxidation Mechanism at 500 °C in Dry Air ». *Journal of Nuclear Materials* 328 (1): 31-45.
- Whitwham, D., J. Paidassi, et J. Herenguel. 1964. « Oxydation du Zr ». In , Gauthier-Villars. Paris.
- Wrba, J., et M. Lerch. 1998. « Phase relationships in the ZrO<sub>2</sub>-rich part of the systems Y-Zr-N-O, Ca-Zr-N-O, and Mg-Zr-N-O up to temperatures of 1150 °C ». *Journal of the European Ceramic Society* 18 (12): 1787-93.
- Yoo, H-I, B-J Koo, J-O Hong, I-S Hwang, \_\_, et Y-H. 2001. « A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy ». *Journal of Nuclear Materials* 299: 235-41.
- Zumpicchiati, G. 2015. « Modélisation numérique de la diffusion-corrosion des alliages de zirconium ». Thèse, Université Paris-Saclay.



# Annexes

## Annexe A : Fiche JCPDS

### Zirconium

**Pattern: PDF 00-005-0665 (Ajustement de la maille) Radiation:**  
**1,54060 Quality: User modified**

Formula		Zr	d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Zirconium	2,79899	31,949	33	1	0	0
Name (mineral)			2,57350	34,834	32	0	0	2
Name (common)			2,45892	36,512	100	1	0	1
Status		Modifié par l'utilisateur	1,89445	47,984	17	1	0	2
Ambient		Yes	1,61600	56,936	17	1	1	0
			1,46274	63,554	18	1	0	3
			1,39950	66,791	3	2	0	0
Lattice: Hexagonal		Mol. weight = 91,22	1,36855	68,507	18	1	1	2
S.G.: P63/mmc (194)		Volume [CD] = 46,56	1,35047	69,556	12	2	0	1
		Dx =	1,28675	73,545	4	0	0	4
		Dm =	1,22946	77,590	4	2	0	2
		l/lcor = -1,000	1,16912	82,427	3	1	0	4
a = 3,23200	Z = 2		1,08446	90,520	4	2	0	3
c = 5,14700			1,05792	93,459	2	2	1	0
a/b = 1,00000			1,03626	96,035	6	2	1	1
=			1,00662	99,856	3	1	1	4
c/b = 1,59251			0,97847	103,858	2	2	1	2
=			0,96613	105,747	4	1	0	5
			0,94722	108,823	2	2	0	4
ANX: N			0,93300	111,302	3	3	0	0
Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Hf, <0.01% Ti, Fe;			0,90049	117,613	5	2	1	3
<0.001% Mg, Cu, Si, Al, Ag, Ca			0,87713	122,852	3	3	0	2
General Comments: Zr becomes BCC at 850 C. Component of			0,85783	127,782	1	0	0	6
pyrotechnic boom powders			0,82924	136,536	2	2	0	5
Sample Source or Locality: Sample from Johnson Matthey			0,82018	139,831	2	1	0	6
Company, Ltd								
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K								
Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.06 DEG								
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction								
Référence primaire								
Publication: Natl. Bur. Stand. (U. S. ), Circ. 539								
Détails: volume II, page 11 (1953)								
Auteurs: Swanson, Fuyat.								
Radiation: CuKα1	Filter: F							
Wavelength: 1,54060	d-spacing:							
h:								
SS/FOM: F(25)= 37,7								
(0,0260; 26)								

Pattern: PDF 00-034-0657 (Ajustement de la maille) Radiation: 1,54060 Quality: User modified

Formula		Zr	d	2θ	I fix	h	k	l	
Name		Zirconium	2.50691	35.790	100	1	1	0	
Name (mineral)			1.77265	51.513	17	2	0	0	
Name (common)		β-Zr	1.44736	64.310	33	2	1	1	
Status		Modifié par l'utilisateur	1.25345	75.837	10	2	2	0	
Ambient		Yes	1.12112	86.799	15	3	1	0	
			1.02344	97.642	4	2	2	2	
			0.94752	108.773	23	3	2	1	
Lattice: Cubique		Mol. weight = 91.22	0.88633	120.707	3	4	0	0	
S.G.: Im-3m (229)		Volume [CD] = 44.56	0.83564	134.385	15	4	1	1	
		Dx =	0.79275	152.662	25	4	2	0	
		Dm =							
		l/lcor = -1.000							
a =	3.54530								
a/b =	1.00000	Z =							2
c/b =	1.00000								
Référence primaire									
Publication: United Kingdom Atomic Energy Assoc.-TRG Report									
Détails: volume 2438, page 1 (1976)									
Auteurs: Ferguson, I.									
Radiation:	CuKα1	Filter:	M						
Wavelength:	1.54060	d-spacing:							
SS/FOM:	F(10)= 151.5 (0.0066; 10)								

## Zircone

**Pattern: PDF 00-050-1089 (Ajustement de la maille) Radiation:**  
**1,54060 Quality: User modified**

Formula		ZrO <sub>2</sub>		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Zirconium Oxide		2,95007	30,272	100	0	1	1
Name (mineral)				2,57600	34,799	8	0	0	2
Name (common)				2,54445	35,244	12	1	1	0
Status		Modifié par l'utilisateur		2,09460	43,154	1	0	1	2
Ambient		Yes		1,81025	50,367	43	1	1	2
				1,79920	50,698	22	0	2	0
				1,54988	59,604	15	0	1	3
Lattice:		Tétragonal		1,53606	60,195	24	1	2	1
S.G.:		P42/nmc (137)		1,47504	62,963	8	2	0	2
				1,28800	73,462	3	0	0	4
				1,27223	74,526	5	2	2	0
				1,17426	81,989	11	1	2	3
				1,16822	82,505	6	0	3	1
				1,14916	84,183	4	1	1	4
				1,14069	84,953	3	2	2	2
				1,13791	85,210	3	1	3	0
				1,04730	94,701	3	0	2	4
				1,04088	95,471	9	1	3	2
a =		3,59840							
c =		5,15200							
a/b =		1,00000							
c/b =		1,43175							
Z =		2							
				Mol. weight = 123,22					
				Volume [CD] = 66,71					
				Dx =					
				Dm =					
				l/lcor = -1,000					
<p>Additional Patterns: See PDF 01-088-1007            General Comments: t-Phase. Tetragonal phase is stable between 1170 C and 2370 C. Pattern taken on metastable phase at room temperature            Sample Preparation: An ammonia solution was added to a solution of "Zr O Cl<sub>2</sub>" to form a gel. The partially dried gel was slowly heated to 600 C under nitrogen, then quenched to room temperature            Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis</p>									
<p>Référence primaire            Publication: Powder Diffr.            Détails: volume 12, page 96 (1997)            Auteurs: Malek, J., Benes, L., Mitsuhashi, T.</p>									
Radiation:		CuKα1		Filter: F					
Wavelength:		1,54060		d-spacing:					
SS/FOM:		F(18)= 55.3 (0.0136; 24)							

Pattern: PDF 00-037-1484 (Ajustement de la maille) Radiation:  
1,54060 Quality: User modified

Formula		ZrO2		d	2θ	I fix	h	k	l		
Name		Zirconium Oxide		5,08063	17,441	3	0	0	1		
Name (mineral)		Baddeleyite, syn		3,69698	24,052	15	1	1	0		
Name (common)		zirkite, zirconia, zirconium dioxide		3,63828	24,446	10	0	1	1		
Status		Modifié par l'utilisateur		3,16416	28,180	100	-1	1	1		
Ambient		Yes		2,84061	31,468	68	1	1	1		
				2,62214	34,167	21	2	0	0		
				2,60625	34,382	11	0	2	0		
Lattice:		Monoclinique		2,54032	35,303	13	0	0	2		
S.G.:		P21/a (14)		2,49897	35,907	2	-2	0	1		
		Mol. weight = 123,22		2,34245	38,397	1	-2	1	0		
		Volume [CD] = 140,7		2,33392	38,543	4	1	2	0		
		Dx =		2,28356	39,428	1	0	1	2		
		Dm =		2,25339	39,978	1	-2	1	1		
		l/lcor = 2,600		2,21361	40,728	12	-1	1	2		
a =	5,31290	beta =	99,218	2,19143	41,159	5	2	0	1		
b =	5,21250			Z =	4	2,18064	41,372	5	-1	2	1
c =	5,14710					2,02016	44,829	8	2	1	1
a/b	= 1,01926					1,99084	45,526	6	-2	0	2
c/b	= 0,98745	1,85981	48,936			2	-2	1	2		
Additional Patterns: To replace 00-013-0307 and 00-036-0420 and validated by calculated pattern 00-024-1165. See PDF 01-072-1669, 01-072-0597, 01-074-0815 and 01-078-0050				1,84849	49,255	18	2	2	0		
Analysis: Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti				1,81914	50,104	22	0	2	2		
General Comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. There are a number of polymorphic forms of "Zr O2" stable at different temperatures and pressures				1,80377	50,561	13	-2	2	1		
Sample Source or Locality: Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300° for 48 hours				1,78318	51,187	5	-1	2	2		
Structures: The structure of "Zr O2" (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2)				1,69354	54,110	11	0	0	3		
Structure				1,67730	54,677	1	2	2	1		
Publication: Acta Crystallogr.				1,66070	55,270	11	1	2	2		
Détails: volume 12, page 507 (1959)				1,65738	55,391	11	3	1	0		
Auteurs: (1) McCullough, J., Trueblood, K.				1,65134	55,611	9	-3	1	1		
Publication: Acta Crystallogr.				1,64402	55,880	6	0	3	1		
Détails: volume 18, page 983 (1965)				1,61007	57,166	8	-1	1	3		
Auteurs: (2) Smith, D., Newkirk, H.				1,59248	57,856	4	-1	3	1		
Référence primaire				1,58208	58,273	3	-2	2	2		
Publication: Powder Diffr.				1,54603	59,768	8	1	3	1		
Radiation: CuKα1				1,53945	60,049	8	-2	0	3		
Wavelength: 1,54060				1,50951	61,367	5	3	1	1		
h:				1,49594	61,985	5	-3	1	2		
SS/FOM: F(30)= 111,1 (0,0073; 37)				1,47779	62,832	8	1	1	3		
				1,45177	64,091	1	3	2	0		
				1,44838	64,259	2	2	3	0		
				1,43413	64,976	1	0	3	2		
				1,42657	65,363	2	-2	3	1		
				1,42007	65,700	6	0	2	3		
				1,41631	65,896	4	-1	3	2		
				1,36149	68,913	1	2	3	1		
				1,34929	69,625	1	3	2	1		
				1,33957	70,204	1	-3	2	2		
				1,32549	71,062	2	-2	2	3		
				1,32175	71,294	4	-4	0	1		
				1,31107	71,964	1	4	0	0		
				1,30906	72,092	1	-2	3	2		
				1,30313	72,473	1	0	4	0		
				1,30062	72,635	1	3	1	2		
				1,28619	73,582	1	-3	1	3		
				1,27016	74,668	2	0	0	4		
				1,26467	75,048	4	1	4	0		
				1,24523	76,428	1	-1	1	4		
				1,23233	77,376	1	3	3	0		
				1,22297	78,080	1	4	0	1		
				1,21276	78,864	1	0	3	3		

Nitru de zirconium

Pattern: PDF 00-002-0956 (Ajustement de la maille) Radiation:  
1,54060 Quality: User modified

Formula	ZrN		d	2θ	I fix	h	k	l
Name	Zirconium Nitride		2,63272	34,026	100	1	1	1
Name (mineral)			2,28000	39,492	100	2	0	0
Name (common)			1,61220	57,083	80	2	2	0
Status	Modifié par l'utilisateur		1,37489	68,148	70	3	1	1
Ambient	Yes		1,31636	71,631	40	2	2	2
			1,14000	85,017	20	4	0	0
			1,04614	94,839	40	3	3	1
Lattice:	Cubique	Mol. weight =	105,23					
S.G.:	Fm-3m (225)	Volume [CD] =	94,82					
		Dx =						
		Dm =						
		l/lcor =	-1,000					
a =	4,56000	Z =	4					
a/b =	1,00000							
c/b =	1,00000							
<p>General Comments: Indexed by NBS            Unit Cell: Becker, Ebert, Z. Phys., 31 269 (1925) report similar pattern, but with a=4.63            Warning: Lines with abs(delta 2Theta)&gt;0.2 DEG            Unit Cell Data Source: Powder Diffraction</p>								
<p>Référence primaire            Publication: Private Communication            Auteurs: General Electric Company, Wembley, England, UK.</p>								
Radiation:	CuKα	Filter:	Non spécifié					
Wavelength:	1,54060	d-spacing:						
SS/FOM:	F(9)= 5,2(0,1940; 9)							

**Pattern: PDF 00-031-1493 (Ajustement de la maille) Radiation:**  
**1,54060 Quality: User modified**

Formula		ZrN		d	2 $\theta$	I fix	h	k	l
Name		Zirconium Nitride		2,64080	33,919	25	1	1	1
Name (mineral)				2,28700	39,366	100	2	0	0
Name (common)				1,61715	56,892	15	2	2	0
Status		Modifié par l'utilisateur		1,37911	67,911	15	3	1	1
Ambient		Yes		1,32040	71,378	4	2	2	2
Lattice:		Cubique							
S.G.:		Fm-3m (225)							
		Mol. weight = 105,23							
		Volume [CD] = 95,69							
		Dx =							
		Dm =							
		l/lcor = -1,000							
a =	4,57400								
a/b =	1,00000	Z =	4						
c/b =	1,00000								
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction									
Référence primaire Publication: Acta Chem. Scand., Ser. A Détails: volume 29, page 563 (1975) Auteurs: Christensen, A.									
Radiation:		CuK $\alpha$ 1		Filter:		M			
Wavelength:		1,54060		d-spacing:					
SS/FOM:		F(5)= 96,1(0,0104; 5)							

## Oxynitru de zirconium

Pattern: PDF 00-048-1635 (Ajustement de la maille) Radiation:  
1,54060 Quality: User modified

Formula		Zr2ON2		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Zirconium Oxide Nitride		5.07005	17.478	20	2	0	0
Name (mineral)				4.13968	21.448	70	2	1	1
Name (common)		γ-zirconium oxynitride, γ-Zr <sub>2</sub> O N <sub>2</sub>		2.92719	30.514	100	2	2	2
Status		Modifié par l'utilisateur		2.71006	33.027	30	3	2	1
Ambient		Yes		2.53503	35.380	90	4	0	0
				2.39004	37.604	60	3	3	0
				2.26740	39.721	45	4	2	0
Lattice: Cubique		Mol. weight = 226.45		2.16188	41.748	70	3	3	2
S.G.: I (0)		Volume [CD] = 1042.62		2.06984	43.697	30	4	2	2
		Dx =		1.98864	45.579	70	4	3	1
		Dm =		1.85132	49.175	60	5	2	1
		l/lcor = -1.000		1.79253	50.900	100	4	4	0
a =	10.14010			1.73901	52.585	60	4	3	3
a/b =	1.00000			1.69002	54.232	30	6	0	0
c/b =	1.00000			1.64494	55.846	70	5	3	2
				1.60329	57.430	60	6	2	0
				1.56465	58.986	70	5	4	1
				1.52868	60.517	90	6	2	2
				1.49508	62.025	70	6	3	1
General Comments: Cell parameter generated by least squares refinement				1.46360	63.512	70	4	4	4
Unit Cell: Reference reports: a=10.141				1.43403	64.981	60	5	4	3
Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.06 DEG				1.40618	66.432	60	6	4	0
				1.37989	67.867	60	7	2	1
				1.35503	69.288	45	6	4	2
				1.28779	73.476	60	6	5	1
				1.26751	74.850	60	8	0	0
				1.24816	76.216	60	5	5	4
				1.22967	77.574	60	8	2	0
				1.21197	78.925	60	6	5	3
				1.19502	80.270	60	6	6	0
				1.17876	81.609	60	7	4	3
				1.16315	82.944	70	6	6	2
Référence primaire				1.13370	85.603	60	8	4	0
Publication: Private Communication				1.11979	86.928	45	8	3	3
Auteurs: Liddell, K., Univ. of Newcastle, Dept. of Mechanical, Materials & Manufacturing Engineering, England, UK.				1.10638	88.252	30	8	4	2
				1.09344	89.575	60	7	6	1
Radiation: CuKα1		Filter: M							
Wavelength: 1.54060		d-spacing:							
h:									
SS/FOM: F(30)= 119.2 (0.0074; 34)									

Pattern: PDF 00-050-1170 (Ajustement de la maille) Radiation:  
1,54060 Quality: User modified

Formula	Zr2ON2		d	2θ	I fix	h	k	l
Name	Zirconium Oxide Nitride		4,13686	21,463	12	1	1	2
Name (mineral)			2,92520	30,536	100	2	2	2
Name (common)	zirconium oxynitride		2,70821	33,050	2	1	3	2
Status	Modifié par l'utilisateur		2,53330	35,404	29	0	0	4
Ambient	Yes		2,38842	37,630	8	1	1	4
			2,16041	41,777	8	2	3	3
			2,06843	43,728	1	2	2	4
Lattice:	Cubique	Mol. weight =	1,98728	45,612	10	1	3	4
S.G.:	Ia-3 (206)	Volume [CD] =	1,85006	49,211	4	1	2	5
		Dx =	1,79131	50,938	46	4	4	0
		Dm =	1,73783	52,623	4	3	3	4
		I/lor =	1,64382	55,887	8	1	1	6
a =	10,13320	Z =	1,56359	59,030	6	1	4	5
a/b =	1,00000		1,52764	60,562	33	2	2	6
c/b =	1,00000		1,49406	62,072	8	1	3	6
			1,46260	63,561	8	4	4	4
			1,43305	65,031	4	3	5	4
			1,40522	66,483	3	0	4	6
			1,37895	67,920	5	1	2	7
Additional Patterns: See 00-048-1635 General Comments: High-temperature X-ray investigations show a decomposition to a fluorite-type zirconium oxynitride, nitrogen gas and "Zr N" at 800 C. Reflections with intensities <1 have been omitted Sample Preparation: Prepared by solid-state reaction of "Zr O2" with "Zr3 N4"								
Référence primaire Publication: Private Communication Auteurs: Lerch, M., Univ. of Wurzburg, Germany.								
Radiation:	CuKα	Filter:	F					
Wavelength:	1,54060	d-spacing:						
SS/FOM:	F(19)= 102.3 (0,0077; 24)							

**Pattern: PDF 00-050-1172 (Ajustement de la maille) Radiation:**  
**1,54060 Quality: User modified**

Formula		Zr7O8N4		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Zirconium Oxide Nitride		4.76900	18.591	1	1	1	0
Name (mineral)				3.90050	22.780	4	0	1	2
Name (common)		zirconium oxynitride		3.74258	23.755	5	0	2	1
Status		Modifié par l'utilisateur		2.94993	30.274	38	0	0	3
Ambient		Yes		2.94420	30.334	100	2	1	1
				2.75338	32.492	1	3	0	0
				2.55099	35.151	54	1	2	2
Lattice: Rhombo. axe H		Mol. weight = 822.56		2.50877	35.762	4	1	1	3
S.G.: R-3 (148)		Volume [CD] = 697.23		2.21784	40.647	3	1	3	1
		Dx =		2.13712	42.254	2	1	0	4
		Dm =		2.03445	44.497	1	3	1	2
		l/lcor = -1.000		2.01284	45.001	3	3	0	3
a = 9.53800	Z = 3			1.95025	46.529	2	0	2	4
c = 8.84980				1.80514	50.520	25	2	1	4
a/b = 1.00000				1.80251	50.599	23	1	4	0
c/b = 0.92785				1.74198	52.488	3	2	3	2
				1.59147	57.896	2	1	3	4
				1.53973	60.037	11	1	2	5
				1.53810	60.107	26	1	4	3
				1.50963	61.362	2	4	0	4
				1.47497	62.966	6	0	0	6
Additional Patterns: To replace 00-048-1636									
General Comments: Reflections with intensities <1 have been omitted									
Sample Preparation: Prepared by ammonolysis of zirconium chloride									
Référence primaire									
Publication: Private Communication									
Auteurs: Lerch, M., Univ. of Wurzburg, Germany.									
Radiation: CuKα		Filter: F							
Wavelength: 1.54060		d-spacing:							
h:									
SS/FOM: F(21)= 76.3 (0.0081; 34)									

Pattern: PDF 00-048-1637 (Ajustement de la maille) Radiation: 1,54060 Quality: User modified

Formula		Zr7O11N2		d	2θ	I	h	k	l	d	2θ	I	h	k	l
Name		Zirconium Oxide Nitride				fix									
Name (mineral)				7,4979 7	11,793	1	1	0	1	1,5929 6	57,837	1	3	0	9
Name (common)		β'-zirconium oxynitride		4,7884 5	18,514	1	1	1	0	1,5871 3	58,070	1	3	1	8
Status		Modifié par l'utilisateur		3,8767 7	22,921	1	1	0	4	1,5611 7	59,130	1	2	4	1
Ambient		Yes		3,7489 8	23,714	1	2	0	2	1,5514 9	59,536	5	0	5	4
				3,7048 7	24,002	2	1	1	3	1,5388 5	60,075	63	4	1	6
Lattice:		Rhombo. axe H		2,9518 9	30,253	100	1	2	2	1,5307 7	60,425	13	2	1	10
S.G.:		R (0)		2,9235 5	30,553	30	0	0	6	1,5154 0	61,103	1	3	2	7
				2,7646 1	32,357	1	3	0	0	1,5065 4	61,502	1	0	4	8
				2,5502 1	35,162	39	2	1	4	1,4842 8	62,527	1	5	1	1
				2,4993 2	35,902	2	3	0	3	1,4759 5	62,920	11	2	4	4
				2,2807 7	39,478	1	1	3	1	1,4685 9	63,272	1	1	5	2
				2,2250 4	40,510	1	3	1	2	1,4617 8	63,601	1	0	0	12
				2,2156 7	40,688	1	2	2	3	1,4310 6	65,132	1	4	2	5
				2,1198 3	42,616	1	0	1	8	1,4104 7	66,204	1	5	1	4
General Comments:		β' type		2,0591 2	43,936	1	4	0	1	1,3980 8	66,867	1	1	1	12
Unit Cell:		Rhombohedral cell: a=8.0474, α=73.029°		2,0370 6	44,437	1	1	3	4	1,3711 4	68,360	1	1	5	5
Warning:		Lines with abs(delta 2Theta)>0.06 DEG		2,0178 4	44,884	1	0	4	2	1,3452 3	69,866	1	6	0	3
				2,0087 2	45,099	1	3	0	6	1,3288 6	70,855	1	2	4	7
				1,9383 8	46,831	1	2	0	8	1,3228 7	71,224	1	5	0	8
				1,8916 4	48,060	2	3	2	1	1,2950 9	72,995	1	5	2	3
				1,8098 6	50,379	64	4	1	0	1,2922 6	73,181	1	3	0	12
				1,7967 5	50,772	49	1	2	8	1,2897 0	73,349	3	3	2	10
				1,7850 1	51,131	1	0	4	5	1,2804 6	73,966	1	5	1	7
				1,7455 1	52,374	1	3	2	4	1,2751 1	74,329	12	4	2	8
Référence primaire		Publication: Private Communication		1,6945 9	54,074	1	1	3	7	1,2615 2	75,267	1	1	6	1
Auteurs:		Liddell, K., Univ. of Newcastle, Dept. of Mechanical, Materials & Manufacturing Engineering, England, UK.		1,6725 8	54,845	1	2	3	5	1,2348 9	77,185	1	3	3	9
				1,6298 7	56,408	1	5	0	2	1,2321 7	77,388	1	1	5	8
				1,5975 0	57,657	1	4	0	7	1,2091 6	79,145	1	5	2	6
Radiation:		CuKα1													
Wavelength:		1,54060													
SS/FOM:		F(30)= 49,6 (0,0112; 54)													
Filter:		M													
d-spacing:															

## Annexe B : Débit limitant

Le débit total utilisé pour les essais est de  $6 \text{ L.h}^{-1}$ . Il a été vérifié que le débit n'est jamais limitant i.e. que la quantité d'oxygène injectée dans la thermobalance est très largement supérieure à la quantité maximale d'oxygène consommée par l'échantillon. Le tableau B.1 donne les résultats de ces calculs pour les conditions 1, 3 et 10.

Tableau B.1 : Calcul des débits limitants.

Condition	Débit surfacique massique d'oxygène injecté ( $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	Débit surfacique massique consommé maximum ( $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
1	0,635	0,027 figure 3.7
3	0,858	0,030 figure 3.25
10	0,223	0,010 figure 3.16

## Annexe C : Homogénéité de l'échantillon

Lors des essais de dilatométrie utilisés pour étudier le fluage à haute température pendant l'oxydation, le choix a été fait de travailler à partir de tubes vierges pour plusieurs raisons :

- Le domaine 3 de l'oxydation à haute température d'échantillons pré-oxydés, lors de laquelle le fluage semble être responsable de l'augmentation de la vitesse de prise de masse, n'arrive qu'après un temps d'oxydation à haute température relativement long ;
- Le mécanisme réactionnel pour l'oxydation à haute température d'échantillons pré-oxydés est semblable au mécanisme réactionnel d'échantillons vierges après la transition cinétique.

Cependant, sur les échantillons vierges, les zones post-transitoires apparaissent aléatoirement (voir figure C.1), induisant une hétérogénéité des échantillons, ainsi que l'a également observé Lasserre (Lasserre-Gagnaire 2013).



Figure C.1 : Photographie d'échantillon vierge oxydé sous air à 850 °C, pendant 4h15. Montée en température et isotherme sous air.

Pour s'affranchir du problème d'hétérogénéité, un protocole expérimental favorisant la nucléation des zones post-transitoires a été élaboré. Ce protocole expérimental consiste à injecter l'atmosphère oxydante une fois le palier isotherme atteint. Il permet d'obtenir rapidement (environ 2 h) des échantillons homogènes, voir figure C.2.



Figure C.2 : Photographie d'échantillons oxydés sous air à 850°C pendant 15 min (gauche), 30 min (centre), 4h15 (droite). Montée en température sous He et isotherme sous air.

#### Annexe D : Equivalent du test $f(\alpha)$ et du test d'affinité

Dans le cas où l'hypothèse de l'étape limitante et le test d'affinité sont validés, il est possible d'écrire, pour une expérience en isotherme à une température  $T_1$  :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = B_0 \cdot \Phi_1 \cdot S_m(\alpha)$$

Et pour une expérience en isotherme à une température  $T_2$  :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = B_0 \cdot \Phi_2 \cdot S_m(\alpha)$$

Pour une même valeur de  $\alpha$  :

$$\frac{\frac{d(\Delta m)}{dt}_1}{\frac{d(\Delta m)}{dt}_2} = \frac{\Phi_1}{\Phi_2}$$

Si ce rapport est constant quel que soit  $\alpha$ , il est alors possible de reconstruire la courbe de vitesse à  $T_2$  à partir de la courbe de vitesse à  $T_1$  car il existe une affinité orthogonale de direction d'axe des vitesses et le rapport est  $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ .

### Annexe E : Micrographies d'échantillons oxydés sous air et vapeur d'eau à 750 °C et 950 °C



Figure J.1 : Image en microscopie optique de l'échantillon sous condition 3 (vapeur d'eau, oxygène et azote) à 950 °C pendant 2h.

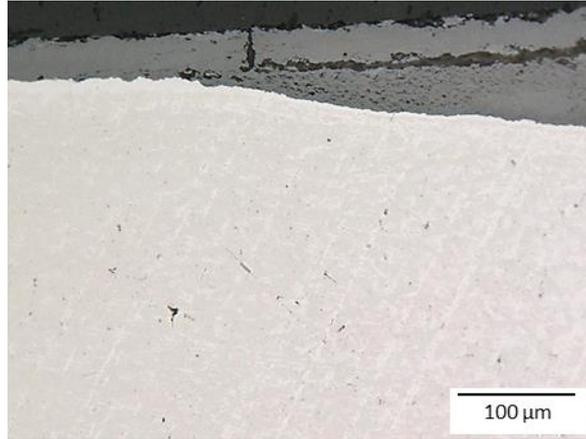


Figure J.2 : Image en microscopie optique de l'échantillon sous condition 3 (vapeur d'eau, oxygène et azote) à 750 °C pendant 5h 30.

### Annexe F : Résultats de dilatométrie à 750 °C et 950 °C

Les conditions expérimentales de ces expériences sont données au chapitre 2 § 5.

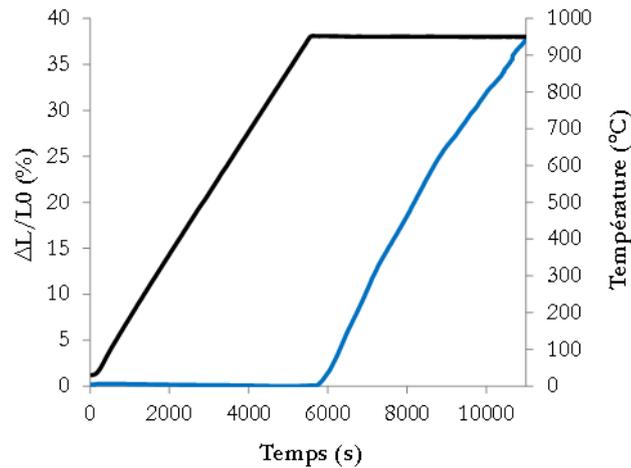


Figure I.1 : Résultat de dilatométrie sous air (injection à l'isotherme) à 950 °C.

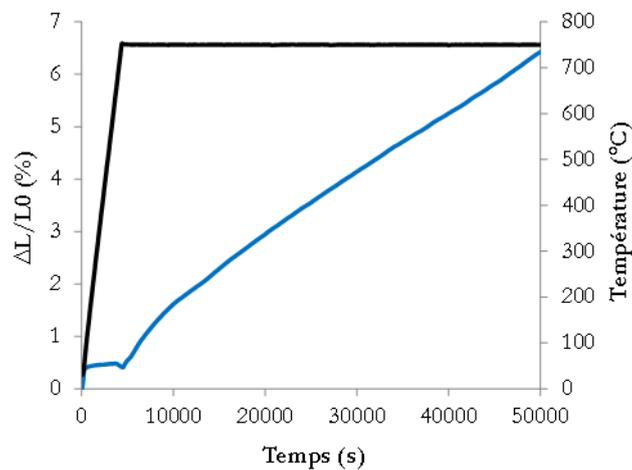


Figure I.2 : Résultat de dilatométrie sous air (injection à l'isotherme) à 750 °C.

## Annexe G : Calcul du rapport des décrochements

L'objectif de cette annexe est de détailler la détermination de l'incertitude sur le rapport de vitesses (i.e. l'intervalle de valeurs « probables » pour le rapport de vitesses) lors d'un décrochement. Le calcul de cette incertitude est illustré ici avec un décrochement en température 850 °C → 870 °C en condition 3 (présenté à la figure D.1).

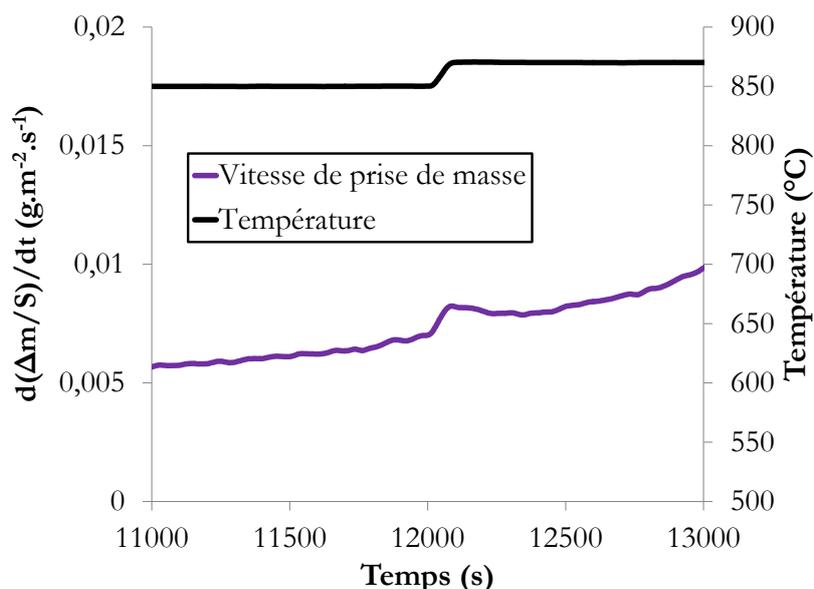


Figure D.1 : Exemple de décrochement en température 850 °C → 870 °C en condition 3.

Cette expérience a été reproduite deux fois afin d'évaluer l'incertitude liée à la répétabilité et la reproductibilité des mesures. Une fois les essais réalisés, différentes méthodes de détermination du rapport de vitesses ont été essayées, voir figure D.2 :

- Méthode 1 : Prendre les points directement avant et après le décrochement ;
- Méthode 2 : Extrapoler linéairement la vitesse avant décrochement et la comparer à la vitesse réelle après ;
- Méthode 3 : Modéliser la vitesse, par un polynôme de degré 2, sur une plage restreinte de 100 s avant et après et prendre le rapport des extremums.

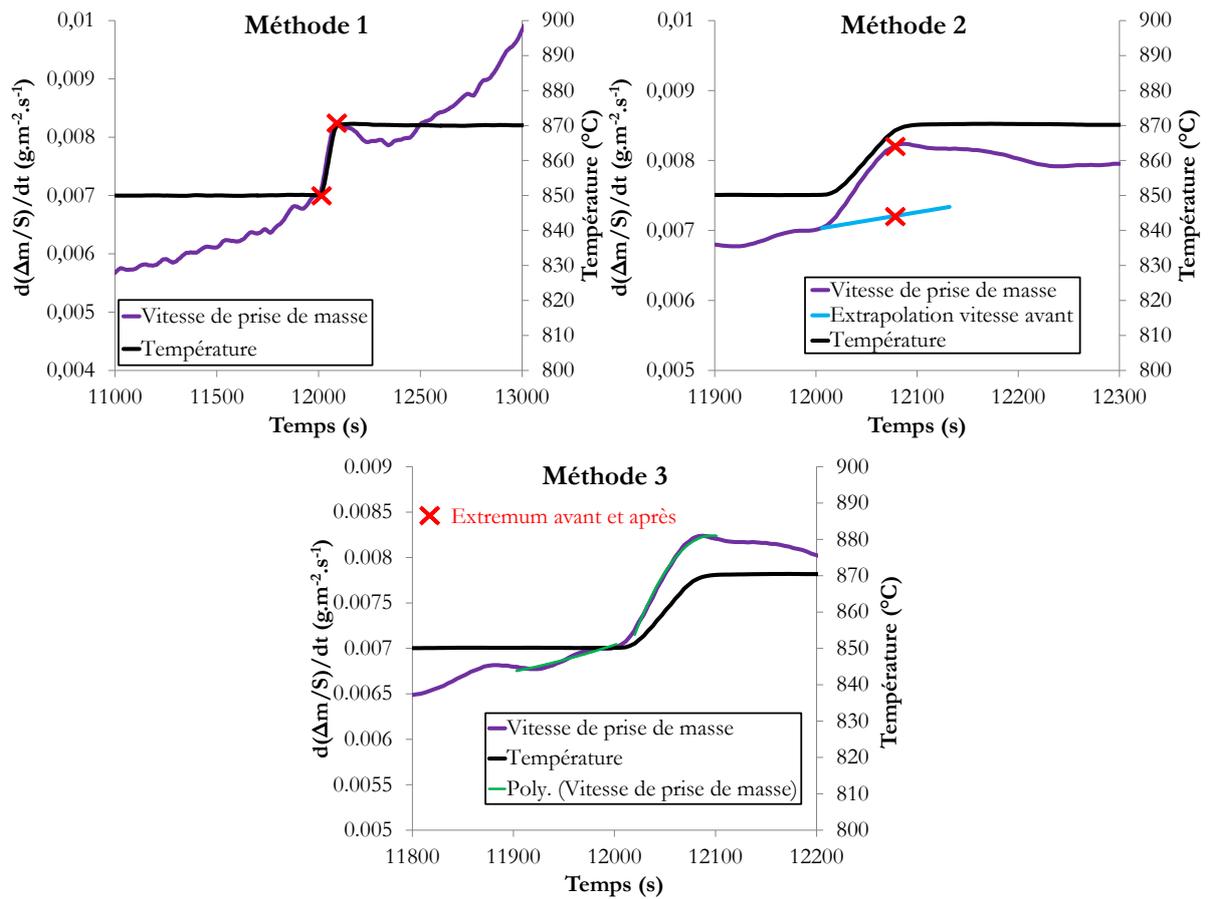


Figure D.2 : Evaluation des vitesses de part et d'autre du décrochement.

Dans le tableau D.1 sont répertoriées les incertitudes relatives et absolues associées à ces différentes méthodes, ainsi que la limite de confiance à 80 % obtenue avec une loi de Student. Cette loi indique qu'à une limite de confiance de  $p$  % correspond l'intervalle :

$$x \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$$

Avec

- $N$  : nombre de mesures obtenues lors d'essais de reproductibilité ;
- $x$  : moyenne des rapports de vitesses obtenus lors des essais de reproductibilité :

$$x = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

$s$  : écart type défini par :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x)^2}{N - 1}}$$

t : t statistique ou t de Student, sa valeur en fonction de N et des limites de confiance est donnée dans des tables.

Cela signifie qu'après calcul, il y a 80 % de chance que la valeur réelle du rapport des vitesses soit dans l'intervalle déterminé.

Tableau D.1 : Synthèse des valeurs des rapports de vitesses et de leurs incertitudes obtenues avec les trois méthodes.

	Incertitude relative	Incertitude absolue	Loi de Student, limite de confiance à 80 %
Méthode 1	$1,180 \pm 0,013$	$1,180 \pm 1,1 \%$	$1,180 \pm 0,040$
Méthode 2	$1,181 \pm 0,052$	$1,181 \pm 4,4 \%$	$1,181 \pm 0,160$
Méthode 3	$1,137 \pm 0,0118$	$1,137 \pm 1,0 \%$	$1,137 \pm 0,036$

La 3<sup>ème</sup> méthode, qui consiste à modéliser sur une plage de 100 s la vitesse avant et après décrochement, s'avère être la plus précise et sera donc utilisée.

## Annexe H : Autres expressions de $\Phi_{np}$

Si les étapes limitantes ne sont pas les mêmes dans les deux branches, les expressions de la réactivité surfacique de croissance déterminées sont différentes de celles présentées dans le tableau 4.6. Les expressions ainsi déterminées sont données dans le tableau E.1.

Tableau E.1 : Expression des réactivités surfaciques de croissance  $\Phi_{np}$  si les étapes limitantes ne sont pas les mêmes dans les deux branches.  $k_i$  désigne la constante cinétique de l'étape (i),  $K_i$  la constante d'équilibre de l'étape (i),  $P_{exp}$  la pression dans les essais et  $P_{eq}$  la pression à l'équilibre thermodynamique.

Étape limitante	Réactivité surfacique de croissance $\Phi$
1 pour l'oxygène et 2 la vapeur d'eau	$\phi_{102} = \frac{k_{102} \cdot P(O_2) \cdot N_{max}^2}{\left(1 + \frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H2}}} + \frac{K_{1H20} P(H_2O) \sqrt{K_{1H2}}}{\sqrt{P(H_2)}} + \frac{1}{K_{102} \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{(2-x)}}}\right)^2 \cdot \left(1 - \frac{P(O_2)_{eq}}{P(O_2)_{exp}}\right)}$ $\phi_{20H} = \frac{k_{20H} \cdot \frac{K_{1H20} P(H_2O) \sqrt{K_{1H2}}}{\sqrt{P(H_2)}} \cdot \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{(2-x)}} \cdot N_{max}}{1 + \frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H2}}} + \frac{K_{1H20} P(H_2O) \sqrt{K_{1H2}}}{\sqrt{P(H_2)}} + \frac{1}{K_{102} \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{(2-x)}}}} \cdot \left(1 - \frac{P(H_2O)_{eq}}{\sqrt{\frac{P(H_2)_{eq}}{P(H_2)_{exp}}}} \frac{P(H_2O)_{eq}}{\sqrt{P(H_2)_{exp}}}\right)$
2 pour l'oxygène et 1 la vapeur d'eau	$\phi_{20} = \frac{k_{20} \sqrt{K_{102}} \sqrt{P(O_2)}}{1 + \frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H2}}} + \sqrt{K_{102}} \sqrt{P(O_2)}} + \frac{1}{K_{20} K_5 \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{(2-x)}}} \cdot \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{(2-x)}} \cdot N_{max} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{P(O_2)_{eq}}{P(O_2)_{exp}}}\right)$ $\phi_{1H20} = \frac{k_{1H20} P(H_2O)}{\left(1 + \frac{\sqrt{P(H_2)}}{\sqrt{K_{1H2}}} + \sqrt{K_{102}} \sqrt{P(O_2)} + \frac{1}{K_{20H} K_5 \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{(2-x)}}}\right)^2 \cdot N_{max}^2 \cdot \left(1 - \frac{P(H_2O)_{eq}}{\sqrt{\frac{P(H_2)_{eq}}{P(H_2)_{exp}}}} \frac{P(H_2O)_{eq}}{\sqrt{P(H_2)_{exp}}}\right)}$

<p>1 pour l'oxygène et 1 désorption H<sub>2</sub> pour la vapeur d'eau</p>	$\phi_{1H_2} = \frac{k_{1H_2} \cdot P(H_2) \cdot N_{max}^2}{\left(1 + K_{1H_2O} P(H_2O) K_5 K_{20H} \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{(2-x)}}} + \left(\frac{1}{K_{20}} + \frac{1}{K_5 K_{20H}}\right) \left(\sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{(2-x)}}}\right)\right)^2} \cdot \left(1 - \frac{\frac{P(H_2O)^2_{eq}}{P(H_2)_{eq}}}{\frac{P(H_2O)^2_{exp}}{P(H_2)_{exp}}}\right)$ $\phi_{1O_2} = \frac{k_{102} \cdot P(O_2) \cdot N_{max}^2}{\left(1 + K_{1H_2O} P(H_2O) K_5 K_{20H} \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{(2-x)}}} + \left(\frac{1}{K_{20}} + \frac{1}{K_5 K_{20H}}\right) \left(\sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{(2-x)}}}\right)\right)^2} \cdot \left(1 - \frac{P(O_2)_{eq}}{P(O_2)_{exp}}\right)$
<p>2 pour l'oxygène et 1 désorption H<sub>2</sub> pour la vapeur d'eau</p>	$\phi_{1H_2} = \frac{k_{1H_2} \cdot P(H_2) \cdot N_{max}^2}{\left(1 + K_{1H_2O} P(H_2O) K_5 K_{20H} \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{(2-x)}}} + \frac{1}{K_5 K_{20H} \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{(2-x)}}}} + \sqrt{K_{102} \sqrt{P(O_2)}}\right)^2} \cdot \left(1 - \frac{\frac{P(H_2O)^2_{eq}}{P(H_2)_{eq}}}{\frac{P(H_2O)^2_{exp}}{P(H_2)_{exp}}}\right)$ $\phi_{2O_2} = \frac{k_{102} \cdot \sqrt{K_{102} \sqrt{P(O_2)}} \cdot N_{max}^2}{\left(1 + K_{1H_2O} P(H_2O) K_5 K_{20H} \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{(2-x)}}} + \frac{1}{K_5 K_{20H} \sqrt{K_4 \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}^{\frac{x}{(2-x)}}}} + \sqrt{K_{102} \sqrt{P(O_2)}}\right)^2} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{P(O_2)_{eq}}{P(O_2)_{exp}}}\right)$

## Annexe I : Modèle en température

Comme il a été montré au § 4 du chapitre 3 et par les essais de décrochement au § 1.2 chapitre 4, la température influe sur la vitesse de prise de masse, à la fois sur la réactivité et sur la fonction d'espace. Pour s'affranchir de la fonction d'espace, la méthode des décrochements a donc été utilisée pour s'intéresser à la dépendance de la réactivité en température.

Différents décrochements ont été conduits, soit lors d'expériences avec un décrochement de 20 °C à un instant  $t$ , soit par une méthode type créneau en température où lors d'une même expérience une plage allant de 970 à 710 °C a été balayée par des créneaux successifs de 20 °C. Les résultats des rapports des vitesses avant / après ces décrochements sont donnés à la figure F.1.

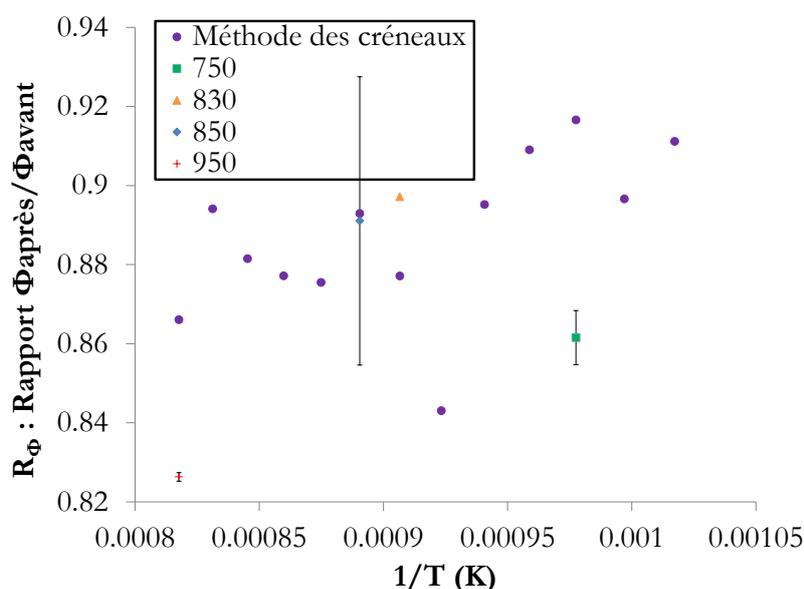


Figure F.1 : Rapport de vitesse lors de décrochements en température, en condition 3.

En supposant une loi d'Arrhenius :

$$R_{\phi} = \frac{\Phi_{T_{\text{après}}}}{\Phi_{T_{\text{avant}}}} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{\text{après}}}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{\text{avant}}}\right)}$$

Il est possible de déterminer une énergie d'activation apparente pour cette gamme de température.

$$E_a = \frac{-\ln\left(\frac{\Phi_{T_{\text{après}}}}{\Phi_{T_{\text{avant}}}}\right) \cdot T_{\text{avant}} \cdot T_{\text{après}} \cdot R}{\Delta T}$$

Les valeurs ainsi calculées sont représentées à la figure F.2.

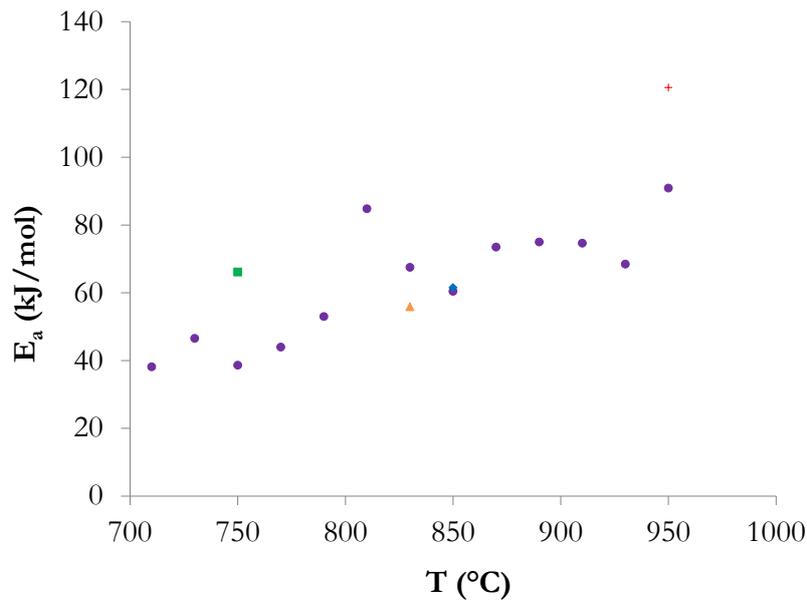


Figure F.2 : Energie d'activation apparente calculée lors de décrochements en température en condition 3.

Comme prévu, l'utilisation d'une loi type Arrhenius pour représenter l'évolution de la fonction de réactivité  $\Phi_{np}$  en température n'est pas concluante.

### Annexe J : Mesure de la longueur de décollement du pré-oxyde par analyse d'images

Afin d'estimer la vitesse de décollement du pré-oxyde dans le premier domaine (cf. figure 4.22), le logiciel Image J a été utilisé pour mesurer, à partir de clichés en microscopie optique, la longueur de pré-oxyde décollé. Un grossissement  $\times 250$  a été choisi pour permettre d'avoir les deux côtés de la plaquette sur le même cliché et une image assez grande pour être précis dans la mesure, cf. figure G.1.

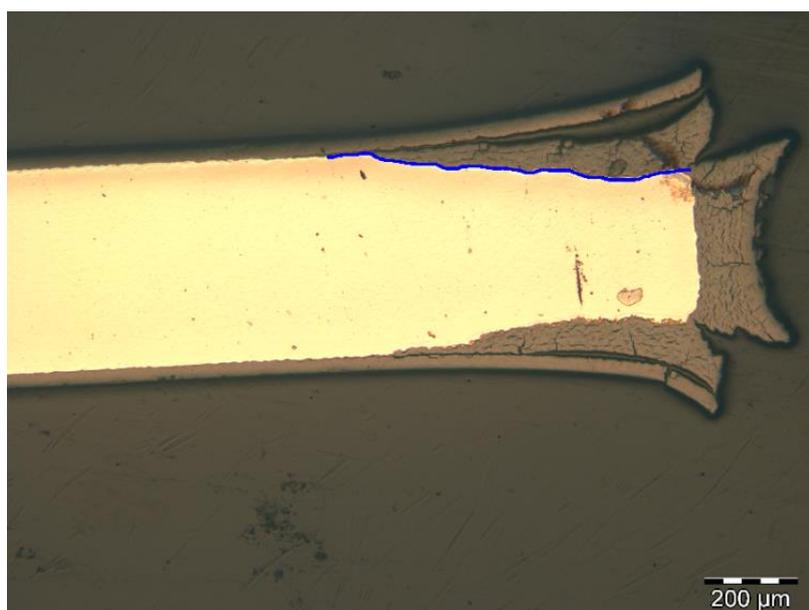


Figure G.1: Mesure du décollement du pré-oxyde (ligne bleue) durant le premier domaine de décollement du pré-oxyde, échantillon d'essai arrêté dans le domaine 1 (7500 s à 850 °C).

La longueur mesurée correspond à la longueur de l'interface oxyde haute température/métal, interface où a lieu l'étape limitante du mécanisme d'oxydation.

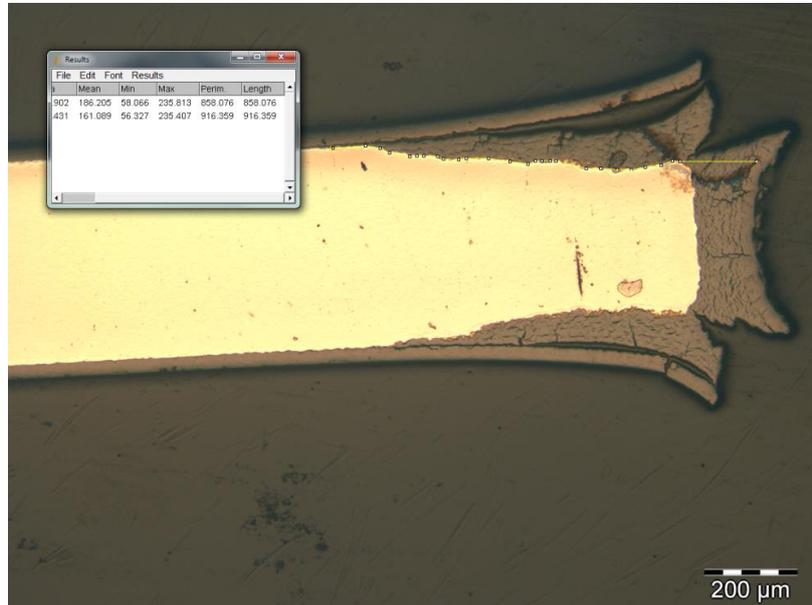


Figure G.2 : Mesure du décollement du pré-oxyde par le logiciel Image J.

Les vitesses de décollement déterminées à partir de la figure G.2 sont de 6,9 et 7,3  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Quatre échantillons oxydés en condition 3 à 850 °C ont ainsi été utilisés pour cette évaluation :

- trois après 7500 s d'oxydation isotherme (soit environ au point de transition domaine 1  $\rightarrow$  domaine 2) ;
- un après 4600 s d'oxydation isotherme.

### Annexe K : Quantification des précipités de ZrN par analyse d'images

Ce nombre de ZrN intervient dans la fonction  $F_{np}$  § 3.2 du chapitre 4 et donc dans la vitesse de prise de masse. Il a été vu expérimentalement au chapitre 3 § 3.1 et § 4.1, que la fraction et le nombre de précipités de ZrN variaient avec la pression d'azote, de gaz oxydants et de la température. Un essai de quantification par analyse d'images grâce au logiciel image J a été tenté. Pour cela il a tout d'abord fallu déterminer les grandeurs caractéristiques à prendre en compte. La surface des précipités de ZrN a été choisie comme donnée caractéristique car c'est l'endroit où a lieu l'étape limitante de la réaction d'oxydation catalysée par l'azote.

Le principe général de la méthodologie est le suivant :

- Binarisation à partir d'un seuillage d'une image optique prise à un grossissement de  $\times 250$ . Deux méthodes ont été envisagées, le seuillage automatique et le seuillage manuel. Il a semblé qu'un contrôle était indispensable lors de cette étape afin d'éviter un seuillage trop

faible éliminant ou sous-estimant la surface occupée par les précipités de ZrN. Un exemple est montré à la figure H.1.

- La détermination de la taille, du périmètre et du nombre de précipités de ZrN est ensuite automatiquement faite par le logiciel. Une précaution est prise pour ne pas tenir compte des « précipités » dont la taille est inférieure à 4 pixels. En effet, la plupart du temps ces très petits « précipités » ne sont en réalité que des artefacts de sur-seuillage.

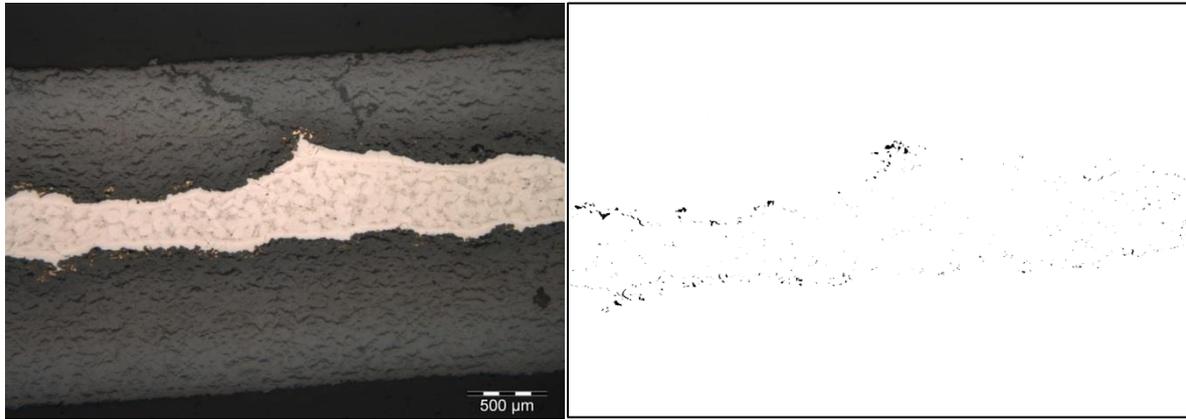


Figure H.1 : (à gauche) Image brute ; (à droite) Image après seuillage et binarisation par le logiciel Image J.

Cette méthode n'a pas été assez précise pour observer des différences significatives entre les différents échantillons (comme ceux présentés figure 3.12). L'étape de seuillage engendre trop d'incertitudes pour remonter à des données fiables. Cela aurait potentiellement pu être amélioré avec des images à plus forts grossissements mais cela aurait augmenté considérablement le nombre d'images à traiter pour être représentatif des échantillons.

## Annexe L : Cohérence du modèle et de l'expérience

En reprenant l'expression 4.73 et les paramètres du tableau 4.7 :

$$K = \frac{a}{a \cdot \sqrt{P_0(O_2)} + b \cdot \sqrt{P_0(H_2O)}} = \frac{a}{\Phi(P_0(O_2); (P_0(H_2O))}$$

$$\frac{\Phi(P_0(O_2)) \cdot K}{a} = \frac{\Phi(P_0(O_2))}{\Phi(P_0(O_2); (P_0(H_2O))}$$

A 850 °C les paramètres K et  $a/\Phi(P_0(O_2))$  sont connus (voir tableau 4.7) et les  $\Phi(P_0(O_2); (P_0(H_2O))$  et  $\Phi(P_0(O_2))$  ont été déterminés expérimentalement à la figure 4.28. Ce qui donne :

$$\frac{2,98}{3,54} = \frac{5,5 \cdot 10^{-4}}{6,6 \cdot 10^{-4}}$$

$$0,84 \approx 0,83$$

Cela met en lumière le bon accord entre les données expérimentales et le modèle analytique obtenu.



## Abstract

Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Etienne

NNT: 2019LYSEM002

**Name:** Mathilde GESTIN

**Title:** Experimental study and kinetic modelling of high temperature oxidation of Zircaloy-4 pre-oxidized under air and steam.

**Speciality:** Process engineering

**Keywords:** High temperature oxidation, Zircaloy-4, air steam atmosphere, kinetic modeling, Kinetic heterogeneous theory, thermogravimetric analysis.

The vulnerability of the spent nuclear fuel pools (SFPs) was highlighted since the Fukushima accident. It is a nuclear safety issue because SFPs are generally placed outside the reactor building so that the zirconium fuel clad is the only barrier against fission product release in case of dewatering. To gain knowledge in this field and to better evaluate the safety margins, the French Institut (IRSN) has launched the DENOPI project.

This research focuses on the oxidation phenomena of low tin Zircaloy-4 (Zy-4) alloy with a pre-oxide layer at high temperature in an oxygen, nitrogen and steam atmosphere. The objective is to determine the oxidation mechanisms of the Zy-4 and a kinetic model for a better assessment of the available safety margins before runaway conditions are reached. The initial material used in this work shows an oxide layer thickness of 30  $\mu\text{m}$  to simulate the corroded layer formed due to the action of the liquid water in the industrial reactor.

The sample mass gain is measured with a symmetric thermobalance. The tests confirm the detrimental effect of nitrogen when it is associated to oxygen and/or steam in a range on 750 - 950°C. A kinetic acceleration is observed, related to the loss of protectiveness of the oxide scale. Moreover, in mixed air and steam atmospheres, the contribution of both oxidant species (water and oxygen) was demonstrated by  $^{18}\text{O}$ /Raman spectroscopy and measurement of hydrogen content. A complete kinetic study is conducted by temperature jumps and gas partial pressure jumps performed during the tests in order to evaluate the kinetic response of the Zy-4 sample to an abrupt change of one of the thermodynamic variables. At the end, a kinetic model is proposed taking into account the thermodynamic variables (temperature and gas partial pressure) and the sample's geometry.





## Résumé

Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Etienne

NNT: 2019LYSEM002

**Nom** : Mathilde GESTIN

**Titre** : Étude expérimentale et modélisation cinétique de l'oxydation à haute température sous air et vapeur d'eau du Zircaloy-4 pré-oxydé.

**Spécialité** : Génie des Procédés

**Mots clefs** : Oxydation / Corrosion haute température, Zircaloy-4, atmosphères complexes vapeur d'eau / air, cinétique hétérogène, modèle cinétique, thermogravimétrie.

Les piscines de stockage du combustible nucléaire permettent d'entreposer les assemblages combustibles, dans l'attente que leur puissance résiduelle soit suffisamment faible pour permettre leur évacuation, ou parce qu'ils sont destinés au rechargement du réacteur. En cas d'accident, une perte de refroidissement et/ou une vidange de la piscine pourrait conduire au dénoyage des assemblages combustibles. Les assemblages dénoyés seraient alors exposés à une atmosphère air/vapeur d'eau ce qui conduirait à l'oxydation exothermique des gaines en alliage de zirconium (Zircaloy-4), et ainsi à la dégradation des crayons provoquant le relâchement de produits radioactifs.

Ces travaux de thèse entrent dans le cadre du PIA DENOPI (DENOyage de PIscine), et portent sur l'étude des phénomènes d'oxydation du Zy-4 pré-oxydé, à haute température dans un mélange d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau. L'objectif est de déterminer les mécanismes d'oxydation du Zircaloy-4 pré-oxydé et d'établir un modèle cinétique. Les échantillons utilisés sont des plaquettes recouvertes d'une couche de pré-oxyde d'environ 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur simulant la couche de corrosion formée sous eau en réacteur.

La prise de masse due à l'oxydation des échantillons est mesurée au moyen d'une thermobalance symétrique. Les essais réalisés en palier isotherme dans une gamme de 750 – 950 °C sous air et vapeur d'eau confirment l'effet néfaste de l'azote lorsqu'il est associé à l'oxygène et/ou à la vapeur d'eau. En utilisant la méthode des décrochements, les dépendances en pressions partielles d'azote, d'oxygène et de vapeur d'eau sont observées. La mesure de la teneur en hydrogène dans le métal après oxydation, associée à des mesures en  $^{18}\text{O}$ /Raman, met en évidence l'oxydation simultanée par les deux gaz oxydants ( $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). De plus, lors de l'oxydation, la morphologie des échantillons évolue, le pré-oxyde se désolidarise du métal et les contraintes exercées sur le métal par la formation de l'oxyde induisent le fluage de l'échantillon. A partir de ces différentes observations, un modèle cinétique est proposé, permettant de rendre compte de la dépendance de la vitesse d'oxydation avec les différents paramètres (température, pressions partielles, épaisseur de pré-oxyde, géométrie de l'échantillon).