



# Etude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium

Isabel Idarraga Trujillo

► **To cite this version:**

Isabel Idarraga Trujillo. Etude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium. Autre. Université Grenoble Alpes, 2011. Français. <NNT : 2011GRENI066>. <tel-00680800>

**HAL Id: tel-00680800**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00680800>**

Submitted on 20 Mar 2012

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Isabel Cristina IDARRAGA TRUJILLO**

Thèse dirigée par **Michel MERMOUX** et  
codirigée par **Christian DURIEZ**

préparée au sein du **Laboratoire d'Électrochimie et  
Physicochimie des Matériaux et des Interfaces** et à l'**Institut  
de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire**  
dans l'**École Doctorale I-MEP<sup>2</sup> (Ingénierie – Matériaux  
Mécanique Énergétique Environnement Procèdes Production)**

# Étude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium

Thèse soutenue publiquement le **11 octobre 2011**,  
devant le jury composé de :

|   |            |
|---|------------|
| <b>Monsieur, Jean-Pierre, PETIT</b><br>Professeur Grenoble INP                  | Président  |
| <b>Monsieur, Patrick, SIMON</b><br>Directeur de recherche CNRS-CEMHTI, Orléans  | Rapporteur |
| <b>Monsieur, Eric, ANDRIEU</b><br>Professeur ENSIACET, Toulouse                 | Rapporteur |
| <b>Madame, Michèle, PIJOLAT</b><br>Professeur ENSM, Saint-Etienne               | Membre     |
| <b>Monsieur, Michel, MERMOUX</b><br>Directeur de recherche CNRS-LEPMI, Grenoble | Membre     |
| <b>Monsieur, Christian, DURIEZ</b><br>Ingénieur-Chercheur IRSN, Cadarache       | Membre     |
| <b>Monsieur, Jean-Marc, CLOUE</b><br>Expert AREVA NP, Lyon                      | Membre     |





A mi familia,  
que siempre ha estado presente,  
apoyándome  
(*A ma famille,*  
*qui a toujours été présente*)



---

# Remerciements

---

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Jean-Pierre PETIT pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury, ainsi qu'à Eric ANDRIEU et Patrick SIMON pour avoir accepté la tâche de rapporter ce mémoire de thèse. Je remercie également Michèle PIJOLAT et Jean-Marc CLOUE pour sa participation au jury.

J'ai effectué ma thèse au sein du Service Couches Minces et Spectroscopie des Surfaces et des Interfaces Electrochimiques du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble, dirigé par Alain DENOYELLE (et antérieurement par Thierry PAGNIER) et du Laboratoire d'Expérimentation en Mécanique et Matériaux de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire à Cadarache, dirigé par Philippe MARCH. Je les remercie de m'avoir donné les moyens de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions possibles. Je remercie chaleureusement tous les membres de ces laboratoires pour m'avoir accueilli, aidé et soutenu durant la thèse.

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel du L2EC à l'IRSN et du CMTC pour leur accueil, leur gentillesse et pour leur aide lors des différentes expériences menées.

Je remercie mes encadrants Michel MERMOUX et Christian DURIEZ ainsi que mon correspondant industriel d'AREVA Jean-Paul MARDON. L'équipe encadrante ainsi formée s'est montrée disponible, efficace, humaine et solidaire. Merci à vous trois pour votre confiance ainsi que pour votre engagement et l'intérêt que vous avez porté à ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement Carine PERRIN-PELLEGRINO et Dominique MANGELINCK de l'IM2NP, Stéphanie SORIEUL du CENBG, François JOMARD du CNRS-Bellevue et Patrick SIMON du CEMHTI pour leur collaboration dans la réalisation des différentes expériences de caractérisation et pour leur aide dans les analyses.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à Doris, Jean, Séverine, Cristina, Alex, Nicolas, Noël, Denis, Bernadette, qui m'ont apporté leur aide et donné leur amitié et qui ont contribué à la réussite de ce travail.

Merci à Duygu, Anna, Juan, Mika, Phung, Hai-Ha, Emeline, Manue, Priscillia, Mélyny, Pauline, Julien, Marion, Thang, pour leur amitié et les différents moments de détente.

Merci à mes parents, ma sœur, mes amies Cata, Adri, Luisa et Eli qui m'ont toujours soutenu et encouragé malgré la distance. Merci à Benoît pour sa présence inconditionnelle, sa patience et tous ses conseils.



---

# Table des matières

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>  | <b>11</b> |
| <b>CHAPITRE I</b>   |           |
| <b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>  | <b>15</b> |
| I.1. INTRODUCTION.....  | 17        |
| I.2. GENERALITES SUR LE ZIRCONIUM ET SES ALLIAGES .....   | 17        |
| I.2.1. <i>Le zirconium pur</i> .....  | 17        |
| I.2.2. <i>Système Zr-O</i> .....  | 17        |
| I.2.3. <i>Alliages de zirconium</i> .....   | 18        |
| I.3. OXYDATION DES ALLIAGES DE ZIRCONIUM .....  | 21        |
| I.3.1. <i>Comparaison de cinétiques d'oxydation sous atmosphère mixte vapeur d'eau / air</i> .....                      | 22        |
| I.3.2. <i>Comparaison des cinétiques de réaction sous atmosphères N<sub>2</sub> pur, O<sub>2</sub> pur et air</i> ..... | 22        |
| I.3.3. <i>Oxydation sous air des alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup></i> .....  | 23        |
| I.3.4. <i>Les mécanismes de la transition cinétique</i> .....   | 29        |
| I.4. STABILITE DES PHASES DE L'OXYDE DE ZIRCONIUM .....   | 33        |
| I.4.1. <i>Effet de la taille et morphologie de grain</i> .....  | 35        |
| I.4.2. <i>Effet des contraintes</i> .....   | 36        |
| I.4.3. <i>Effet de la présence d'impuretés ou du dopage</i> .....   | 38        |
| I.5. LE SYSTEME ZR-O-N.....   | 38        |
| I.5.1. <i>Considérations thermodynamiques sur le système Zr-O-N</i> .....   | 38        |
| I.5.2. <i>Le système ternaire Zr-O-N et le ZrO<sub>2</sub></i> .....  | 40        |
| I.5.3. <i>L'oxynitride de zirconium</i> .....   | 43        |
| I.5.4. <i>Diffusion</i> .....   | 48        |
| I.6. CONCLUSIONS .....  | 49        |
| <b>CHAPITRE II</b>  |           |
| <b>MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES .....</b>   | <b>51</b> |
| II.1. INTRODUCTION.....   | 53        |
| II.2. MATERIAUX ETUDIES .....   | 53        |
| II.3. OXYDATIONS EN THERMOBALANCE .....   | 54        |
| II.3.1. <i>Procédure expérimentale</i> .....  | 54        |
| II.3.2. <i>Étanchéité du système</i> .....  | 56        |
| II.3.3. <i>Analyse de la régulation</i> .....   | 57        |
| II.3.4. <i>Analyse des courbes d'oxydation</i> .....  | 58        |
| II.4. METHODES DE CARACTERISATION .....   | 60        |
| II.4.1. <i>Préparation métallographique des échantillons</i> .....  | 61        |
| II.4.2. <i>Macroscopie et microscopie optique, et microscopie électronique à balayage</i> .....                         | 61        |
| II.4.3. <i>Spectroscopie et imagerie Raman</i> .....  | 62        |
| II.4.4. <i>Diffraction des rayons X</i> .....   | 69        |
| II.4.5. <i>Microanalyse par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde</i> .....                                     | 70        |
| II.4.6. <i>Spectromètre de masse des ions secondaire SIMS</i> .....   | 72        |
| II.5. CONCLUSIONS .....   | 73        |



## CHAPITRE III

|  |           |
|--|-----------|
| <b>TRAITEMENT ET EXPLOITATION DES DONNEES RAMAN</b> .....  | <b>75</b> |
| III.1. INTRODUCTION.....   | 77        |
| III.2. SENSIBILITE ET INFLUENCE DES PARAMETRES INSTRUMENTAUX.....                                      | 77        |
| III.2.1. <i>Choix de l'optique</i> .....   | 77        |
| III.2.2. <i>Puissance laser</i> .....  | 77        |
| III.2.3. <i>Pas mécanique</i> .....  | 78        |
| III.2.4. <i>Acquisition d'images et temps d'acquisition des spectres individuels</i> .....             | 79        |
| III.3. MATERIAUX ET SPECTRES DE REFERENCE.....   | 79        |
| III.4. METHODES D'ANALYSE.....   | 82        |
| III.4.1. <i>Examen d'un « fichier image » et variabilité des signaux</i> .....                         | 82        |
| III.4.2. <i>Utilisation de l'intensité intégrée des signaux</i> .....                                  | 83        |
| III.4.3. <i>Extraction des hauteurs, des fréquences et des largeurs des raies par ajustement</i> ..... | 84        |
| III.4.4. <i>Reconstruction à partir de spectres modèles</i> .....                                      | 85        |
| III.4.5. <i>Analyse en composantes principales PCA</i> .....   | 85        |
| III.4.6. <i>Correction de la ligne de base</i> .....   | 86        |
| III.5. APPORT DES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE.....  | 88        |
| III.5.1. <i>Utilisation de l'intensité intégrée des signaux</i> .....                                  | 89        |
| III.5.2. <i>Extraction des hauteurs, des fréquences et des largeurs de raie</i> .....                  | 90        |
| III.5.3. <i>Utilisation de spectres modèles</i> .....  | 92        |
| III.6. CONCLUSIONS.....  | 93        |

## CHAPITRE IV

|  |           |
|--|-----------|
| <b>CARACTERISATION STRUCTURALE DE COUCHES D'OXYDE PRE- ET POST-TRANSITOIRES DE ZIRCALOY-4</b> .....                              | <b>95</b> |
| IV.1. INTRODUCTION.....  | 97        |
| IV.2. CINETIQUES D'OXYDATION D'ECHANTILLONS DE ZIRCALOY-4 RECRISTALLISE OU DETENDU.....  | 97        |
| IV.3. CARACTERISATION MACROSCOPIQUE ET MICROSCOPIQUE DES COUCHES D'OXYDE FORMEES.....  | 98        |
| IV.3.1. <i>Caractérisation macroscopique</i> .....   | 98        |
| IV.3.2. <i>Caractérisation microscopique</i> .....   | 100       |
| IV.3.3. <i>Caractérisation de la morphologie des grains dans l'oxyde post-transitoire</i> .....                                  | 103       |
| IV.3.4. <i>Effets de la température d'oxydation sur les éléments d'alliage</i> .....   | 107       |
| IV.4. CARACTERISATION RAMAN DES PHASES PRESENTES DANS DES COUCHES D'OXYDE DENSES FORMEES AVANT TRANSITION CINETIQUE.....         | 112       |
| IV.4.1. <i>Caractérisation de couches d'oxyde pré-transitoire en fonction de l'avancement de l'oxydation</i> .....               | 112       |
| IV.4.2. <i>Influence de la température d'oxydation sur l'oxyde pré-transitoire</i> .....   | 117       |
| IV.4.3. <i>Cas où l'oxyde dense présente du nitrure de zirconium</i> .....   | 121       |
| IV.4.4. <i>Analyse et décomposition des spectres des zones s, c et d</i> .....   | 124       |
| IV.5. FISSURATION DE L'OXYDE.....  | 135       |
| IV.6. CARACTERISATION RAMAN DES PHASES PRESENTES DANS DES COUCHES D'OXYDE POREUSES FORMEES APRES TRANSITION CINETIQUE.....       | 140       |
| IV.6.1. <i>Rappel</i> .....  | 140       |
| IV.6.2. <i>Caractérisation des phases présentes dans une couche d'oxyde post-transitoire</i> .....                               | 141       |
| IV.6.3. <i>Effets de l'azote et de l'état de contraintes sur la stabilisation des phases dans l'oxyde post-transitoire</i> ..... | 143       |
| IV.6.4. <i>Influence de la température d'oxydation sur l'oxyde post-transitoire</i> .....  | 145       |
| IV.6.5. <i>Recherche d'azote</i> .....   | 147       |
| IV.7. CONCLUSIONS.....   | 148       |

## CHAPITRE V

|   |            |
|---|------------|
| <b>CARACTERISATION STRUCTURALE DE COUCHES D'OXYDE PRE- ET POST-TRANSITOIRES DE M5®</b> .....                              | <b>149</b> |
| V.1. INTRODUCTION.....  | 151        |
| V.2. CINETIQUE D'OXYDATION D'ECHANTILLONS DE M5® .....  | 151        |
| V.3. CARACTERISATION MACROSCOPIQUE ET MICROSCOPIQUE DES COUCHES D'OXYDE FORMEES .....                                     | 152        |
| V.3.1. <i>Caractérisation macroscopique</i> .....   | 152        |
| V.3.2. <i>Caractérisation microscopique</i> .....   | 154        |
| V.3.3. <i>Effet de la température d'oxydation sur les principaux éléments d'alliage</i> .....                             | 154        |
| V.4. CARACTERISATION RAMAN DES PHASES PRESENTES DANS DES COUCHES D'OXYDE DENSES FORMEES AVANT TRANSITION CINETIQUE .....  | 159        |
| V.4.1. <i>Caractérisation de couches d'oxyde pré-transitoire en fonction de l'avancement de l'oxydation à 800°C</i> ..... | 159        |
| V.4.2. <i>Influence de la température d'oxydation sur l'oxyde pré-transitoire</i> .....                                   | 163        |
| V.5. CARACTERISATION DES PHASES PRESENTES DANS DES COUCHES D'OXYDE POST-TRANSITOIRES .....                                | 167        |
| V.6. CONCLUSIONS .....  | 171        |

## CHAPITRE VI

### DISCUSSION

|  |            |
|--|------------|
| <b>PROPOSITION DE MECANISMES D'OXYDATION SOUS AIR A HAUTE TEMPERATURE DES ALLIAGES ZIRCALOY-4 ET M5®</b> ..... | <b>173</b> |
| VI.1. INTRODUCTION.....  | 175        |
| VI.2. REGIME PRE-TRANSITOIRE .....   | 175        |
| VI.2.1. <i>Premiers instants de l'oxydation</i> .....  | 175        |
| VI.2.2. <i>Croissance de l'oxyde dans le régime pré-transitoire</i> .....                                      | 178        |
| VI.2.3. <i>Origine des phases observées et effet de l'azote</i> .....  | 183        |
| VI.3. FISSURATION DE L'OXYDE DENSE.....  | 185        |
| VI.4. REGIME POST-TRANSITOIRE.....   | 189        |
| VI.5. SEQUENCE D'EVOLUTION DES PHASES PRESENTES DANS LES COUCHES .....   | 190        |
| VI.5.1. <i>Oxydation du Zircaloy-4</i> .....   | 190        |
| VI.5.2. <i>Oxydation du M5®</i> .....  | 195        |
| VI.6. CONCLUSIONS .....  | 199        |
| <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....   | <b>201</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....   | <b>205</b> |



---

## Introduction générale

---

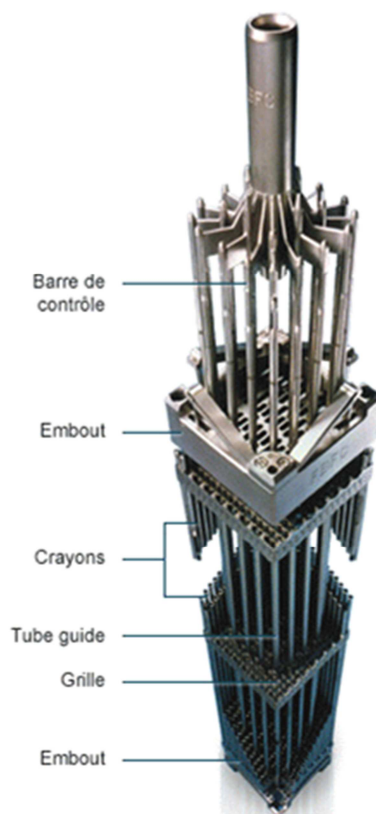
D'importants enjeux économiques et énergétiques sont à l'origine du fort développement de l'industrie nucléaire civile en France. Actuellement, la France dispose de 58 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP ou PWR pour *Pressurized Water Reactor* en anglais) situés dans 19 centrales nucléaires de production d'électricité. Dans un REP, le combustible nucléaire est l'oxyde d'uranium. Il se présente sous forme de pastilles empilées et maintenues dans des tubes en alliage de zirconium, les gaines, qui constituent donc la première barrière de confinement du combustible. En France, deux types d'alliage sont principalement utilisés comme matériau de gainage : le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup> (1). Cet arrangement combustible – gaine constitue les crayons combustibles, dont la hauteur utile est d'environ 4 mètres. Les crayons sont agencés sous forme d'assemblage comportant pour les REP français 17 x 17 soit 289 crayons. Un ensemble de grilles espacées verticalement de 70 cm assure la tenue mécanique de l'assemblage. La figure A montre un tel assemblage.

Selon les modèles de REP, un cœur de réacteur peut contenir entre 120 et 157 assemblages combustibles. Le refroidissement du cœur est assuré par la circulation d'eau sous pression du circuit primaire. Après utilisation, les assemblages usés sont transférés dans une piscine située dans un bâtiment adossé au bâtiment réacteur, la piscine d'entreposage/désactivation. Lors du transfert réacteur - piscine, l'assemblage est maintenu en permanence sous eau pour que son refroidissement soit assuré. La piscine de désactivation est continuellement refroidie, et après 6 mois à un an, l'assemblage est transporté vers les piscines d'entreposage de l'usine de retraitement de la Hague, dans des conteneurs spéciaux maintenus sous atmosphère inerte et refroidis. A la Hague, la durée d'entreposage avant retraitement est de quelques années, durée au bout de laquelle la puissance résiduelle du combustible a suffisamment diminué pour que l'assemblage puisse être manipulé et découpé.

Un accident qui surviendrait pendant l'une des étapes précédemment décrites (accident de manutention, dénoyage de piscine de stockage, accident de transport, dénoyage de piscine d'entreposage) priverait les assemblages de leur source de refroidissement. Exposées à l'air à température croissante, les gaines combustibles viendraient à s'oxyder fortement.

---

<sup>1</sup> M5 est une marque déposée d'AREVA



**Figure A : Image d'un assemblage de gaines de combustible nucléaire**

Par rapport à une oxydation sous vapeur d'eau, la vitesse de dégradation sous air des alliages de zirconium est beaucoup plus élevée : la forte enthalpie de la réaction zirconium – oxygène (comparée à celle de la réaction zirconium - vapeur d'eau) contribue à l'élévation de la température, et l'azote présent en phase gazeuse participe de manière importante aux processus de dégradation. Des phénomènes d'emballement ont été observés qui conduisent rapidement à la perte de la fonction de confinement des gaines.

Paradoxalement, malgré les enjeux de ce sujet, l'oxydation du zirconium et de ses alliages par l'air n'a que peu été étudiée. Evans *et al.* ont été les premiers à montrer le rôle déterminant joué par la présence simultanée de l'oxygène et de l'azote sur l'accélération de la réaction avec le zirconium (Evans *et al.* 1972). Une quinzaine d'années plus tard, les travaux de l'équipe allemande de FZK (*Forschungszentrum Karlsruhe*) ont apporté une contribution importante : l'oxydation du Zircaloy-4 a alors été étudiée en conditions isothermes, dans une gamme de température allant de 750°C à 1250°C (Leistikow & Berg 1987). Récemment, la thématique « oxydation du gainage par l'air » a connu un regain d'intérêt, notamment dans le cadre de l'analyse des accidents de type dénoyage de piscine de stockage. La dispersion sur les données cinétiques disponibles a été jugée importante, et les mécanismes de dégradation mal compris, ce qui a conduit à de fortes incertitudes sur les simulations d'évolution de scénarios d'accident. A la demande de la Nuclear Regulatory Commission américaine (US-NRC), une nouvelle étude expérimentale a d'abord été conduite à l'Argonne National Laboratory (ANL) : l'oxydation sous air des alliages Zircaloy-4, M5<sup>®</sup> et Zirlo a été étudiée dans la gamme 300 - 900°C en conditions isothermes (Natesan & Soppet 2004). Les travaux

ont repris également à FZK, fournissant des données essentiellement cinétiques et phénoménologiques, dans la gamme de température 800 - 1500°C, pour l'alliage Zircaloy-4 et sous atmosphères variées : air pur, air + vapeur d'eau, O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> à proportions variables (Steinbrück 2009). En parallèle, le programme MOZART de l'IRSN, débuté en 2004, a utilisé la technique thermogravimétrique pour fournir des données cinétiques détaillées en air pur, sur les alliages Zircaloy-4, M5<sup>®</sup> et Zirlo, dans la gamme 600 - 1200°C. Ces études récentes ont permis de mieux cerner le rôle joué par l'azote dans la dégradation du gainage : après la formation puis la fissuration d'un oxyde dense et protecteur, la nitruration s'initie, conduisant à la formation d'un oxyde poreux et à une accélération catastrophique de la cinétique (Duriez et al. 2008).

Cette étude a eu pour objectif d'affiner la compréhension, d'une part des mécanismes qui conduisent à la rupture et à la perte « d'étanchéité » de l'oxyde dense, et d'autre part à la formation et à la croissance d'un oxyde poreux et le passage à une cinétique de dégradation catastrophique. En particulier, nous nous sommes attachés à préciser le rôle de l'azote. Pour cela, nous avons cherché à caractériser au mieux les couches de zircone formées après des essais d'oxydation sous air pour différentes durées et températures. *Pour la détection des différentes phases présentes dans les couches d'oxyde, nous avons utilisé intensivement la spectroscopie et l'imagerie Raman, technique qui, comme nous le montrerons dans ce document, est bien adaptée à l'étude de ce type de couches.* En effet, cette technique de caractérisation permettra de décrire les phases formées au fur et à mesure de l'avancée du front d'oxydation. Elle permettra également, au moins qualitativement, de décrire l'état de contrainte des couches formées.

Le premier chapitre de ce mémoire est une revue bibliographique des travaux sur l'oxydation des alliages de zirconium. Nous nous focaliserons d'une part sur les aspects d'oxydation sous air, et d'autre part sur les études amenant des éléments de compréhension sur les mécanismes de fissuration des couches d'oxyde qui conduisent à une accélération cinétique (*breakaway* en anglais). Les principales caractéristiques des matériaux de notre étude et la méthode d'oxydation de gaines sont décrites dans un second chapitre. Nous détaillerons également les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre pour caractériser à l'échelle du micron les oxydes de zirconium obtenus. Dans le troisième chapitre, nous présenterons les méthodes de traitement de données utilisées lors de nos analyses par spectroscopie Raman. Nous consacrons les quatrième et cinquième chapitres à la caractérisation microscopique et structurale des couches d'oxyde formées respectivement sur les alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup>. Ces résultats, sans équivalents dans la littérature, mettent en évidence d'importantes différences entre les oxydes formés sur ces deux alliages. Enfin, dans le sixième chapitre, nous discuterons de l'apport de nos résultats dans la compréhension de la dégradation des gaines et nous proposerons également des mécanismes d'oxydation du Zircaloy-4 et du M5<sup>®</sup> sous atmosphère d'air à haute température.



---

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

---





## I.1. Introduction

Dans ce premier chapitre, nous recompilerons les principales études qui ont été menées dans le but de comprendre l'oxydation des alliages base zirconium. Une première partie générale, porte sur le zirconium et deux de ses alliages utilisés dans les réacteurs nucléaires (le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup>). Puis, nous reprenons des résultats cinétiques et mécanismes d'oxydation de ces alliages sous différents atmosphères, et plus précisément sous atmosphère d'air. Nous montrons que la littérature est abondante à ce sujet, mais concernant l'oxydation sous air à haute température, certains points fondamentaux des mécanismes d'oxydation n'ont pas encore été étudiés. Nous présentons également les différents facteurs qui influencent la stabilisation de phases de l'oxyde de zirconium, et nous évoquons plus particulièrement le rôle de l'azote.

## I.2. Généralités sur le zirconium et ses alliages

### I.2.1. Le zirconium pur

A température ambiante et jusqu'à 863°C, le zirconium présente une structure cristalline hexagonale compacte appelée phase  $\alpha$ -Zr. Le rapport de paramètres de maille de cette structure ( $c/a = 1.593$ , avec  $a = 0.323$  nm et  $c = 0.515$  nm, d'après la fiche JCPDS 5-0665) est inférieur à la valeur théorique ( $c/a = 1.633$ ) d'un métal de structure hexagonale compacte. Cela est une caractéristique particulière de ce matériau qui appartient au groupe IV de la classification périodique des éléments. Au-delà de 863°C, le zirconium subit une transformation allotropique vers une structure cubique centrée appelée  $\beta$ -Zr (paramètre de maille de 0.354 d'après la fiche JCPDS 8-378). A ces deux variétés allotropiques stables à pression atmosphérique s'ajoute une troisième forme cristalline à haute pression appelée  $\omega$ -Zr. Son système cristallin est de structure hexagonale ( $c/a = 0.627$ , avec  $a = 0.504$  nm et  $c = 0.314$  nm, d'après la fiche JCPDS 26-1399). La transformation allotropique  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\omega$ -Zr peut avoir lieu à température ambiante sous une pression supérieure à 2.2 GPa (Levin et al. 1975). La température de fusion du zirconium est de 1850°C.

### I.2.2. Système Zr-O

Le diagramme de phase du système binaire Zr-O présenté dans la Figure I-1 montre qu'une grande quantité d'oxygène peut être dissoute en position interstitielle dans la phase  $\alpha$ Zr (jusqu'à ~29%at à 500°C) et qu'un seul oxyde de zirconium est stable à la pression atmosphérique : la zircone  $ZrO_2$ . En solution solide, les atomes d'oxygène occupent de manière aléatoire les sites octaédriques de la phase  $\alpha$ -Zr. D'autres phases ( $\alpha'$ Zr et  $\alpha''$ Zr) résultant du réarrangement ordonné des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques du réseau apparaissent à des fortes teneurs en oxygène et à des températures inférieures à 970°C

(Abriata et al. 1986). L'analyse détaillée des différentes variétés allotropiques de la zircone est présentée dans la partie I.4.

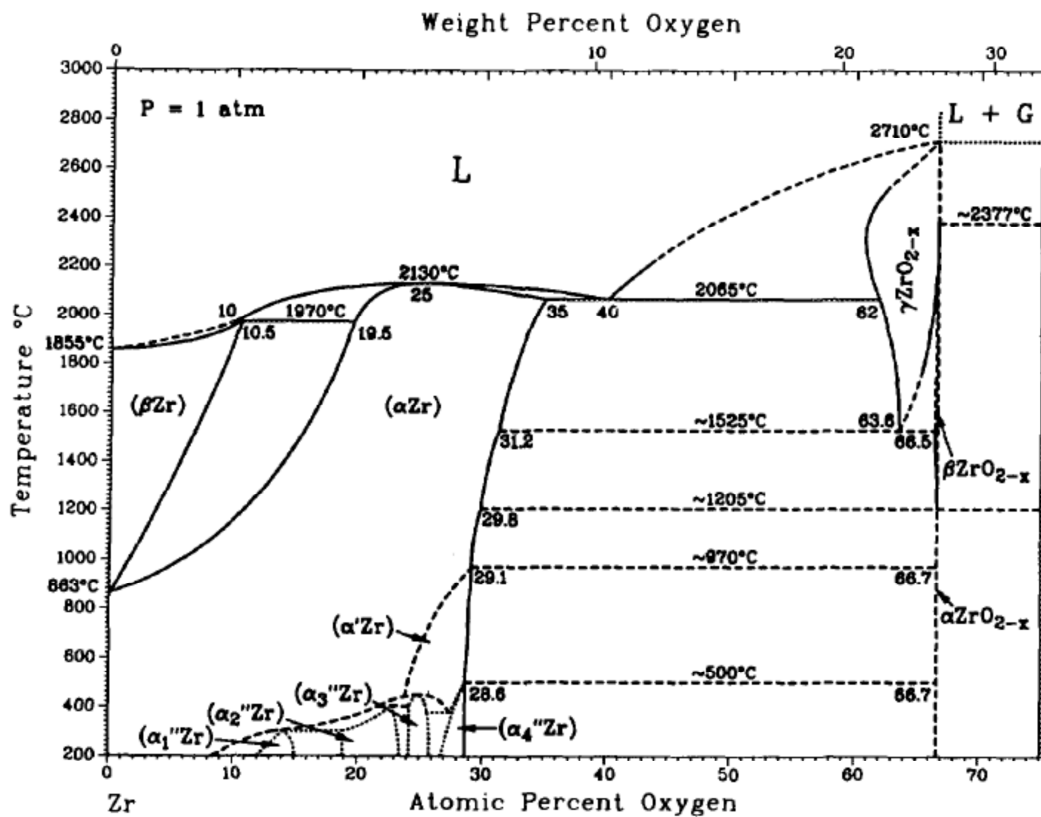


Figure I-1 : Diagramme d'équilibre Zr-O (Abriata et al. 1986)

### I.2.3. Alliages de zirconium

Les deux alliages de zirconium les plus utilisés pour les tubes de gainage dans les réacteurs REP (Réacteur à Eau Pressurisée) français sont le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup>. Dans cette partie, nous présentons quelques propriétés microstructurales, en particulier la formation et le rôle des précipités ou phases de lave de ces deux alliages.

#### I.2.3.1. Microstructure du Zircaloy-4 et effets des principaux éléments d'alliage

L'alliage de Zircaloy-4 (noté aussi dans la suite Zy-4) appartient à la famille d'alliages appelée « Zircaloys » qui ont remplacé l'acier inoxydable utilisé auparavant. Cet alliage est composé d'étain en solution solide, de fer et de chrome qui forment principalement des précipités intermétalliques de type  $Zr(Fe,Cr)_2$  appelés phases de laves. Le carbone, l'oxygène et le silicium sont également incorporés en quantités contrôlées. D'autres éléments peuvent être présents en tant qu'impuretés. Le point de fusion de cet alliage est sensiblement égal à celui du zirconium pur, puisque certains éléments d'addition augmentent la température de fusion (oxygène, azote et carbone) et d'autres l'abaissent (étain, fer et chrome) (Lustman &

Kerze 1955). La valeur classiquement considérée pour l'étude des conditions accidentelles est de  $1850 \pm 2^\circ\text{C}$  (Mardon 1992; Mardon 2008).

Les éléments d'alliages tendent à modifier les domaines de stabilité des deux phases  $\alpha$ -Zr et  $\beta$ -Zr. En effet, les éléments alphagènes tels que l'oxygène et l'étain élargissent le domaine d'existence de la phase  $\alpha$ -Zr. Typiquement, l'addition de 1000 ppm d'oxygène au zirconium pur se traduit par une augmentation de la température de transformation allotropique  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\beta$ -Zr de  $865^\circ\text{C}$  (en l'absence d'oxygène) à  $950^\circ\text{C}$ . L'étain, à la teneur des alliages Zircaloy-4 considérées (1.3% massique), est entièrement soluble dans la phase  $\alpha$  du zirconium (voir Figure I-2a). Les températures des transformations  $\alpha \rightarrow \alpha+\beta$  et  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$  du système Sn-Zr augmentent avec le taux d'étain. Différentes propriétés du matériau dépendent de cet élément d'alliage : la tenue à la corrosion, par exemple, est directement corrélée à la baisse de sa teneur, avec, en contre partie, une baisse significative des caractéristiques mécaniques, en particulier la tenue au fluage. La prise d'hydrogène est également plus forte, pendant la corrosion, lorsque la concentration en étain baisse (Mardon 2008; Pêcheur 2004).

De façon inverse, les éléments bêtagènes, comme le fer, le chrome, et le nickel, réduisent le domaine de la phase  $\alpha$  au profit de la phase  $\beta$  (Armand et al. 1977).

Le fer et le chrome sont tous les deux solubles dans la phase  $\beta$ -Zr (voir Figure I-2b-c). Dans la phase  $\alpha$ -Zr, leur solubilité est en revanche très faible : la limite de solubilité est d'environ 120 ppm pour le fer et 200 ppm pour le chrome, respectivement à  $820^\circ\text{C}$  et  $860^\circ\text{C}$  (Charquet et al. 1989; Cox et al. 1998). Ces éléments précipitent principalement sous forme de phases de laves de type  $\text{Zr}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2$  (voir Figure I-3). Ils peuvent adopter deux structures différentes, hexagonale compacte ou cubique à face centrée, selon le traitement thermique et la composition chimique (Cox et al. 1998). Leur taille et leur répartition jouent un rôle très important sur la résistance à la corrosion de l'alliage Zircaloy-4 en conditions REP.

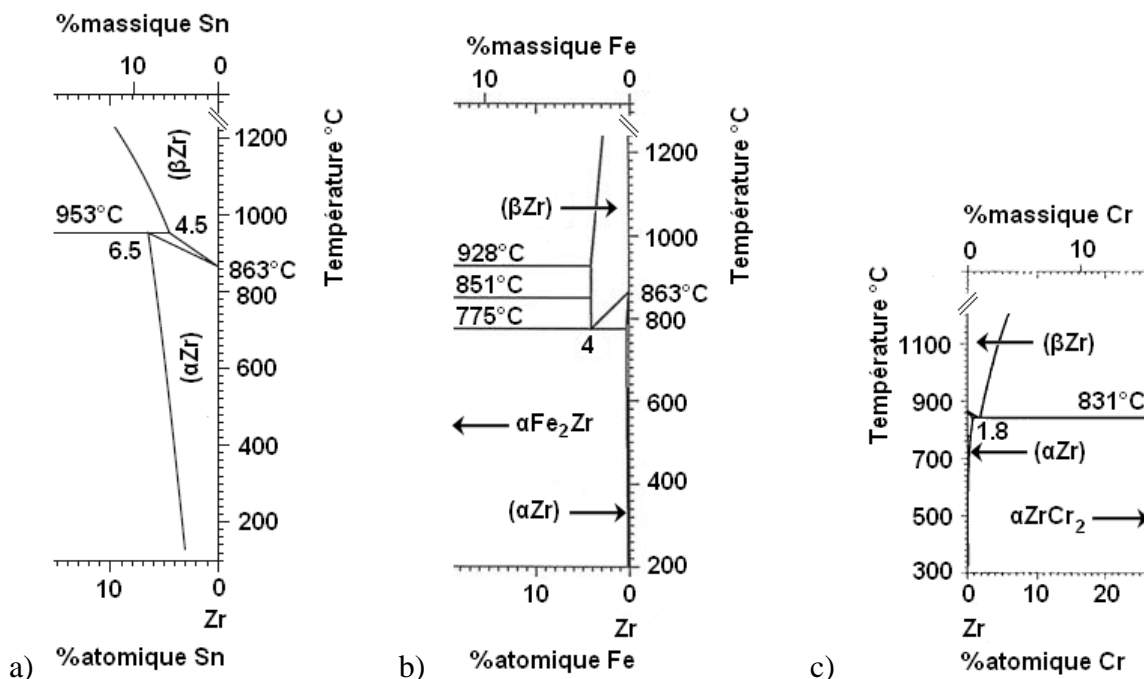


Figure I-2 : Sélections de diagrammes d'équilibre biphasés : a) Sn-Zr, b) Fe-Zr, et c) Cr-Zr (Okamoto 2010; Okamoto 2006; Okamoto 1993)



Figure I-3 : Microstructure de précipités de  $Zr(Cr, Fe)_2$  (Cox et al. 1998)

#### I.2.3.2. Microstructure de M5<sup>®</sup> et effet des principaux éléments d'alliage

Le M5<sup>®</sup> (appelé aussi Zr-1%Nb dans certaines d'études) est un alliage combinant de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la corrosion et une prise d'hydrogène très inférieure à celle des Zircaloy (Bossis et al. 2006). Cet alliage a comme principal élément d'alliage le niobium. Le Nb stabilise la phase  $\beta$ -Zr en diminuant les températures des transformations  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$  et  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$  du Zr (voir Figure I-4). La présence d'oxygène dans l'alliage ne change pas les domaines de phases mais modifie la température de transformation  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ . A 500 ppm en oxygène, la transformation de phase a lieu à 920°C, et à une concentration de 1500 ppm, elle a lieu à 960°C (Charquet 1985). La gamme d'alliages dite « basse température » (obtenue en réalisant, pendant la fabrication, des traitements thermiques à une température inférieure à 610°C) présente la phase  $\alpha$ -Zr et des précipités  $\beta$ -Nb. Les précipités de  $\beta$ -Nb ont une structure cubique centrée ( $a = 0.33$  nm), et un diamètre de l'ordre de 50 nm (Barbéris et al. 2004). Ils sont uniformément répartis dans la matrice (voir Figure I-5a) et contiennent entre 5 et 15% de Zr (Cox et al. 1998).

En présence de fer et/ou de chrome dans un alliage Zr-Nb, des précipités de type  $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$  de structure hexagonale compacte de 120 nm de diamètre moyen (Figure I-5b) et de type  $(Zr,Nb)_4Fe_2$  de structure cubique à face centrée de 300 nm de diamètre moyen, peuvent être présents (Cox et al. 1998). Barberis *et al.* ont réalisé une étude détaillée sur le système Zr-Nb-Fe, et ont montré, en particulier, que la teneur en fer modifie la limite de solubilité du niobium dans le zirconium et la nature des précipités formés. Ils ont établi qu'  580°C et dans le cas d'une concentration en fer de 300 ppm, un alliage à 1% de niobium contiendra des précipités  $\beta$ -Nb et des précipités hexagonaux  $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ , et 0,4 - 0,45% de niobium en solution solide (Barbéris et al. 2004). Ces mêmes précipités ont été également observés par Mardon *et al.* (Mardon et al. 2000). De plus, lorsque la teneur en niobium diminue, les précipités  $\beta$ -Nb ne sont plus observés et des précipités cubiques  $(Zr,Nb)_4Fe$  apparaissent (Barbéris et al. 2004).

Le M5<sup>®</sup> contient aussi une faible teneur en soufre (14-18 ppm) pour améliorer la tenue au fluage, et une faible teneur en carbone pour assurer les propriétés adéquates en corrosion (Mardon 2008).

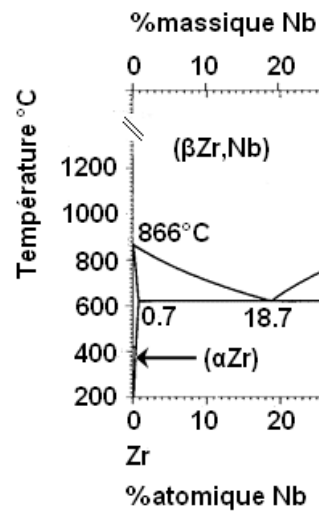


Figure I-4 : Sélection d'un diagramme d'équilibre biphasé Nb-Zr (Okamoto 1992)

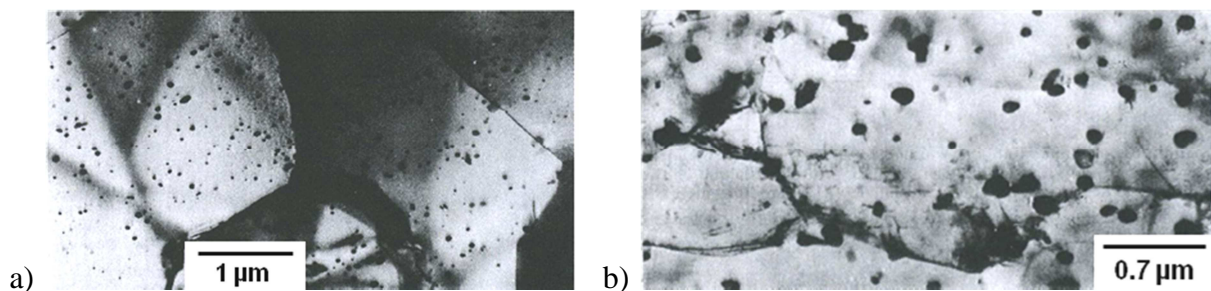


Figure I-5 : Microstructure et distribution des a) précipités β-Nb dans l'alliage Zr-1%Nb recristallisé, et b) des précipités Zr(Nb,Fe)<sub>2</sub> dans l'alliage Zr-1Nb-1.3Sn-0.4Fe (Cox et al. 1998)

### I.3. Oxydation des alliages de zirconium

L'oxydation d'alliages de zirconium est étudiée depuis longtemps, et une majorité des travaux portent sur l'oxydation à des températures inférieures à 550°C. Les études du comportement en situations accidentelles sont essentiellement focalisées sur les atmosphères de vapeur d'eau. Très peu d'études portent sur l'oxydation sous atmosphère d'air et à haute température. Dans cette partie, nous analysons les principales études réalisées sur l'oxydation en air à des températures supérieures à 600°C. Nous allons d'abord nous concentrer sur les travaux en comparant des cinétiques lors d'oxydations sous atmosphères variées afin de mettre en évidence l'effet dégradant de l'air par rapport aux autres atmosphères, puis nous présentons les principaux résultats sur le comportement en oxydation sous air des alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup>.

### I.3.1. Comparaison de cinétiques d'oxydation sous atmosphère mixte vapeur d'eau / air

L'air est une atmosphère plus dégradante que la vapeur d'eau du fait de :

- la haute enthalpie de la réaction du Zr avec l'oxygène ( $\Delta H = -1100$  KJ/mol à 25°C), à comparer à l'enthalpie de la réaction du Zr avec la vapeur d'eau ( $\Delta H = -605.7$  KJ/mol à 25°C),
- la présence d'azote qui réagit également avec le Zr.

Les études de Steinbrück *et al.* illustrent ces propos : des oxydations de gaines de Zy-4 sous atmosphère mixte vapeur d'eau + air ont été réalisées, en faisant varier la quantité d'air dans le mélange. Les principaux résultats sont repris en Figure I-6, pour des températures comprises entre 800°C et 1200°C, et 1 h d'oxydation (Figure I-6a), et entre 1200°C et 1500°C après 10 min d'oxydation (Figure I-6b). Aux plus basses températures, l'augmentation de la quantité d'air n'a d'influence sur la prise de masse qu'au-delà de 90% et 70% respectivement à 800°C et 900°C. A des températures supérieures, l'air joue un rôle plus important à des concentrations d'autant plus faibles que la température est élevée (Steinbrück 2009).

Par ailleurs, des essais sous atmosphère mixte vapeur d'eau + azote ont également été réalisés. Ils montrent que l'instant de la transition cinétique varie avec la concentration de N<sub>2</sub> dans le mélange : à des concentrations en N<sub>2</sub> de 10%, 50% et 95%, le temps à la transition à 1000°C est respectivement de 33 min, 9 min et 5 min (Steinbrück 2009).

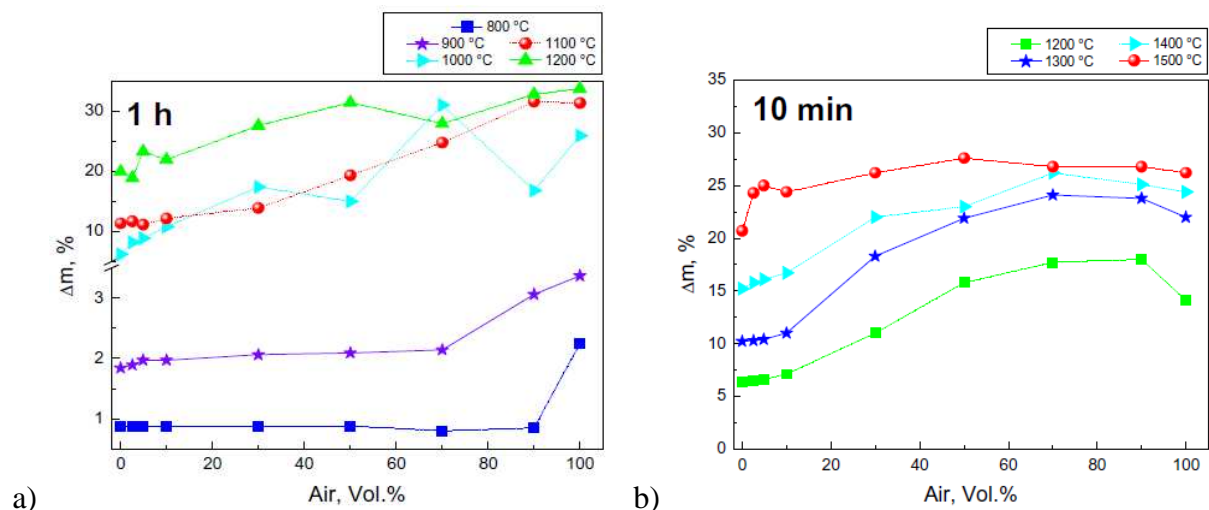


Figure I-6 : Prise de masse d'échantillons de Zy-4 après oxydations pendant a) 1 h à 800 – 1200°C, et b) 10 min à 1200 – 1500°C en fonction de la composition de l'atmosphère mixte vapeur d'eau – air (Steinbrück 2009)

### I.3.2. Comparaison des cinétiques de réaction sous atmosphères N<sub>2</sub> pur, O<sub>2</sub> pur et air

Différentes études montrent que la réactivité du Zr est plus importante dans une atmosphère mixte O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> que dans une atmosphère de N<sub>2</sub> pur ou O<sub>2</sub> pur. Evans *et al.* ont montré lors de l'oxydation de Zr pur sous atmosphère d'oxygène pur (1 atm) et sous atmosphère d'azote pur (1 atm), et dans le même intervalle de température (entre 700°C et 1100°C), qu'un seul

régime cinétique parabolique est identifié, et que la prise de masse est moins importante que sous atmosphère d'air (Evans et al. 1972).

Plus récemment, les cinétiques de l'alliage Zy-4 vis-à-vis de ces trois atmosphères ont été comparées par Steinbrück (Steinbrück 2008, Steinbrück 2009) (voir Figure I-7). De manière générale, la vitesse de réaction sous atmosphère d'azote est plus faible que sous oxygène ou sous air. A 800°C, les cinétiques d'oxydation sous air et sous oxygène sont initialement paraboliques et identiques, puis la réaction sous air s'accélère et suit un comportement linéaire (Figure I-7a). Cette variation correspond à l'instant de la transition cinétique (détaillée en section I.3.3.3) qui apparaît plus rapidement sous air que sous oxygène pur. Un comportement similaire est observé à 1000°C (Figure I-7b). A des températures plus importantes (jusqu'à 1400°C), les cinétiques d'oxydation sous air et oxygène sont très proches (Steinbrück 2009; Steinbrück 2008).

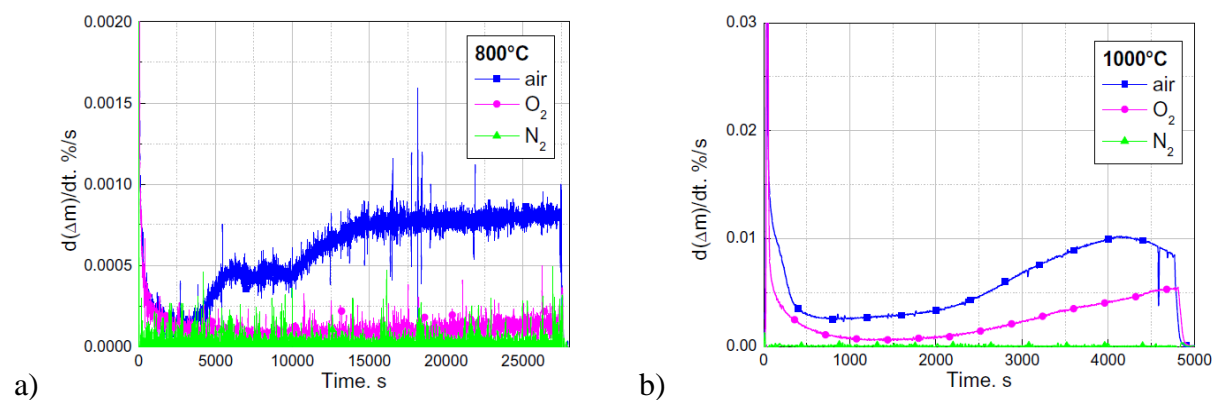


Figure I-7 : Vitesse de réaction de Zircaloy-4 sous atmosphère d'air, oxygène et azote à a) 800°C, et b) 1000°C (Steinbrück 2009)

### I.3.3. Oxydation sous air des alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup>

Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement aux travaux portant sur les comportements des alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup> lors d'oxydations sous air à haute température. Les résultats analysés sont principalement issus des travaux de Duriez *et al.* qui ont conduit, lors du programme MOZART, une étude cinétique comparative de l'oxydation sous air de ces deux alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup> dans la gamme de température 600 - 1200°C (Duriez et al. 2008).

#### I.3.3.1. Cinétique de l'oxydation

La Figure I-8 présente, pour deux échantillons de gaine en Zy-4 et en M5<sup>®</sup>, les courbes de prise de masse par unité de surface ( $\Delta m/S$ ) et de vitesse d'oxydation ( $d(\Delta m/S)/dt$ ) obtenues sous air à 850°C. Ces courbes cinétiques sont similaires à celles obtenues par Steinbrück et indiquent la succession des événements suivants :



- à l'instant de l'injection de l'air ( $t = 0$  min), la vitesse d'oxydation augmente rapidement indiquant l'oxydation rapide de la surface nue de l'échantillon ;
- puis la vitesse d'oxydation diminue progressivement à cause de la formation d'une couche d'oxyde protectrice ;
- ensuite une transition cinétique a lieu et la réaction d'oxydation s'accélère.

Ces événements caractérisent deux régimes cinétiques : avant et après la transition cinétique. Ces régimes sont observés pour des températures d'oxydations comprises entre 600 et 1000°C. Au delà, la cinétique d'oxydation présente un seul régime approximativement parabolique (Duriez et al. 2008).

Les courbes de la Figure I-8 montrent aussi des comportements similaires pour les deux alliages pendant le régime pré-transitoire. Toutefois, ce régime perdure plus longtemps sur le M5<sup>®</sup> (160 min, contre 20 min pour le Zy-4). De plus, en régime post-transitoire, la vitesse d'oxydation et la prise de masse sont nettement moins importantes sur le M5<sup>®</sup>. Cela met donc en évidence la meilleure résistance à l'oxydation sous air à 850°C du M5<sup>®</sup> par rapport au Zy-4. Les mêmes tendances ont été observées pour des températures d'oxydation comprises entre 600°C et 900°C. Pour des températures supérieures, les comportements des deux alliages deviennent similaires (Duriez et al. 2008). Ces résultats sont aussi en accord avec ceux obtenus par Natesan et Soppet (Natesan & Soppet 2004). Dans la suite, nous décrivons plus en détail les différentes étapes de l'oxydation.

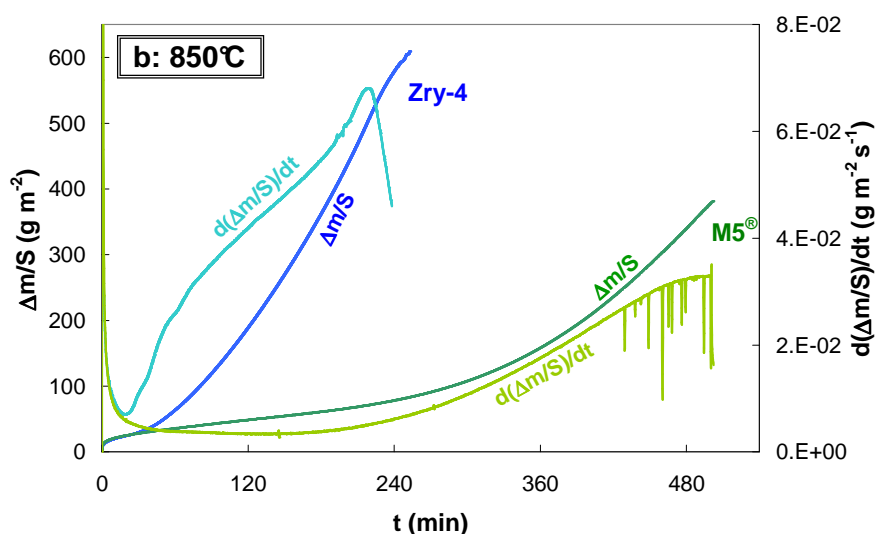
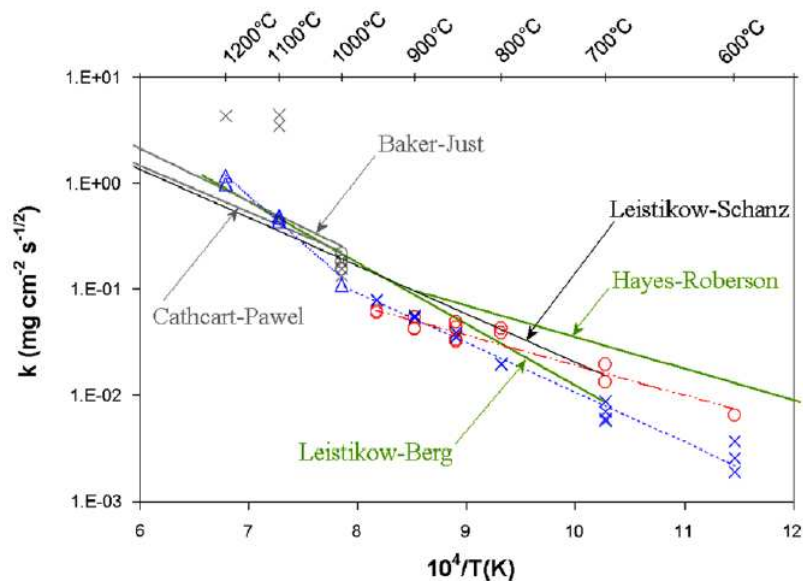


Figure I-8 : Prise de masse et vitesse d'oxydation mesurées lors d'oxydations sous air à 850°C d'échantillons en Zy-4 et en M5<sup>®</sup> (Duriez et al. 2008)

### 1.3.3.2. Régime avant la transition cinétique

Le régime pré-transitoire s'initie dès l'injection de l'air. La réaction d'oxydation  $Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$  fortement exothermique provoque une accélération de l'oxydation qui se traduit par un pic d'oxydation intense et une élévation significative de la température de l'échantillon (Leistikow & Berg 1987). Après ce pic, la cinétique d'oxydation diminue car la

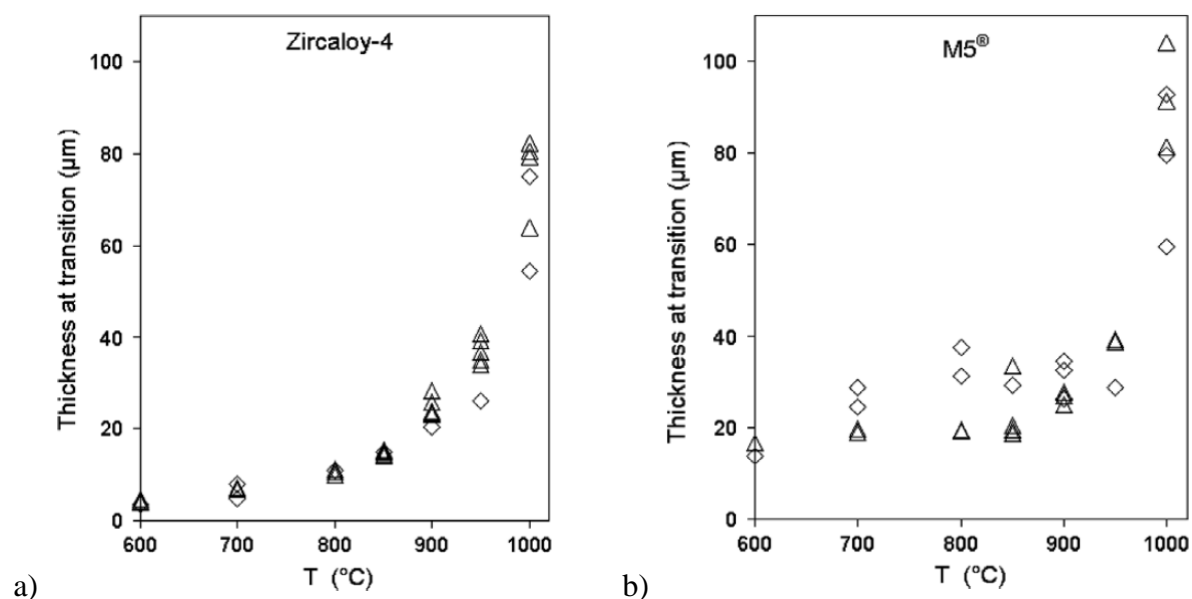
réaction est limitée par l'apport d'oxygène vers le métal, qui se fait par diffusion en phase solide à travers la couche d'oxyde qui se forme. Cela donne lieu à une prise de masse qui suit un comportement parabolique à cubique, qui peut s'écrire par une relation du type  $\Delta m/S = k t^{1/n}$ , où  $k$  est une constante,  $t$  est le temps de réaction et  $n$  peut prendre une valeur comprise entre 2 et 3. La valeur de  $k$  dépend du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. A partir des courbes de vitesse, Duriez *et al.* ont calculé les valeurs de  $k$  en faisant l'hypothèse d'un régime purement parabolique ( $n = 2$ ). Les résultats pour les deux alliages sont présentés en diagramme d'Arrhenius sur la Figure I-9 et comparés aux corrélations proposées par d'autres auteurs et pour différentes atmosphères oxydantes (air ou vapeur d'eau). Cette comparaison indique que, dans le régime pré-transitoire, les cinétiques d'oxydation sont similaires sous vapeur d'eau et sous air (Duriez et al. 2008). On note aussi qu'en dessous de 850°C, la constante  $k$  est significativement plus élevée pour le M5<sup>®</sup> que pour le Zy-4 (identifiées respectivement par les lignes rouge et bleue sur la Figure I-9). Cela indique un processus de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde plus rapide pour le M5<sup>®</sup>, et cela n'est pas contradictoire avec une résistance à l'oxydation globalement bien meilleure pour le M5<sup>®</sup>, qui est due en fait à un passage de la transition plus tardif que pour le Zircaloy-4. Au dessus de 850°C les valeurs de  $k$  sont quasiment identiques pour les deux alliages (Duriez et al. 2008).



**Figure I-9 : Constante de réaction parabolique  $k$  calculée à partir d'essais d'oxydation isotherme sur Zircaloy-4 (en bleu) et M5<sup>®</sup> (en rouge). Les lignes segmentées correspondent à des ajustements linéaires des données (lois d'Arrhenius). Comparaison avec différents auteurs : Hayes-Roberson (Zy-4 sous air, 425 K < T < 900 K), Leistikow-Berg (Zy-4 sous air, 700 < T < 1250 K), Leistikow-Schanz (Zy-4 sous vapeur, 700 K < T < 1527 K), Baker-Just et Cathcart-Pawel (Zy sous vapeur à 1000 K) (Duriez et al. 2008)**

L'oxyde formé pendant le régime pré-transitoire est dense et protecteur. Il est principalement formé de grains allongés. Duriez *et al.* ont mesuré l'évolution de l'épaisseur que l'oxyde atteint à la transition (appelé dans la suite « épaisseur critique ») par deux méthodes : à partir de la prise de masse relevée jusqu'à la transition cinétique et par des mesures sur des coupes métallographiques (images illustrées en Figure I-11). L'épaisseur maximale de l'oxyde dense

augmente avec la température d'oxydation (voir Figure I-10). On remarque que jusqu'à 850°C les valeurs sont plus élevée pour l'alliage M5<sup>®</sup> que pour le Zy-4. Ces résultats présentent toutefois une dispersion non négligeable (Duriez et al. 2008).



**Figure I-10 : Epaisseur maximale de l'oxyde dense pré-transitoire pour a) le Zy-4, et b) le M5<sup>®</sup>. Les mesures repérées par des triangles sont calculées à partir de la prise de masse jusqu'à la transition cinétique (instant de vitesse d'oxydation minimale), les valeurs représentées par des losanges sont mesurées sur des coupes métallographiques des échantillons (Duriez et al. 2008)**

### 1.3.3.3. Transition cinétique

La transition est associée à une fissuration de l'oxyde dense ayant atteint son épaisseur maximale ou critique, laissant l'accès direct du gaz oxydant au métal. Il en résulte une accélération de la dégradation. La fissuration se produit de manière localisée et se propage progressivement à l'ensemble de l'échantillon. La compréhension des mécanismes qui induisent la transition cinétique est une étape clef pour analyser la résistance à l'oxydation d'un alliage. Nous consacrons un paragraphe spécifique de cette étude bibliographique à ce phénomène du processus d'oxydation (paragraphe I.3.4).

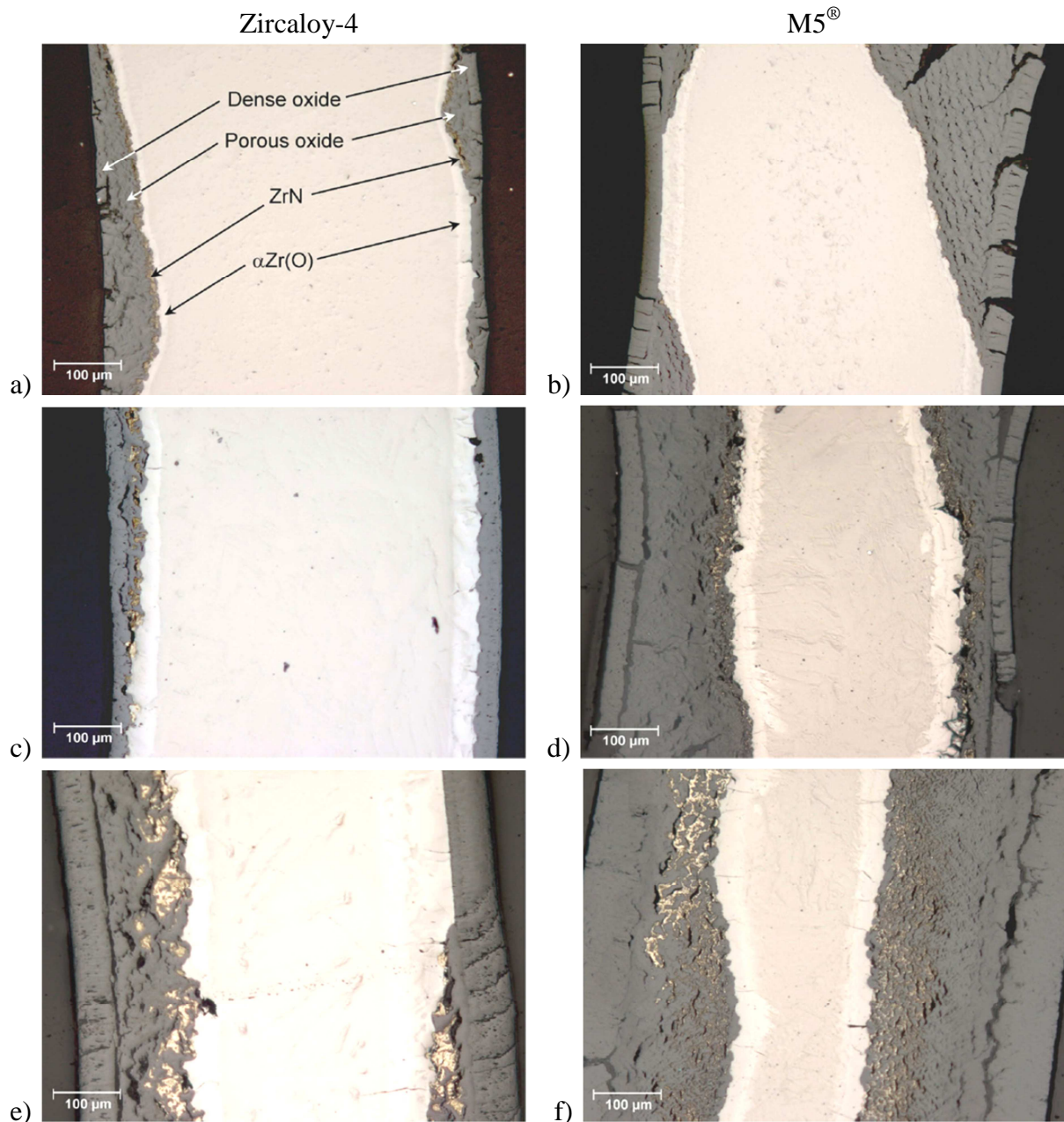
### 1.3.3.4. Régime post-transitoire

Après la transition cinétique, la réaction d'oxydation n'est plus contrôlée par le mécanisme de diffusion en phase solide. L'oxyde formé est poreux et non protecteur et donc, le gaz a un accès direct au métal (Evans et al. 1972). La propagation progressive de ce mode d'oxydation peut être la cause de l'accélération progressive de la vitesse d'oxydation observée sur les courbes de prise de masse (Duriez et al. 2008).

Les métallographies de la Figure I-11 révèlent clairement le caractère poreux de l'oxyde formé lors du régime post-transitoire entre la couche anciennement dense et le métal. La

répartition de cet oxyde poreux est inhomogène, certaines zones des échantillons n'ayant pas encore passé la transition. Des particules dorées sont visibles près de l'interface métal/oxyde, elles correspondent au nitrure de zirconium (ZrN). Leur taille et leur extension dans l'oxyde augmentent avec la température d'oxydation. Les auteurs remarquent qu'à température égale, l'oxyde de Zy-4 présente une fraction de ZrN plus élevée que l'oxyde de M5<sup>®</sup> (Duriez et al. 2008).

En dessous de 800°C, la formation de ZrN n'est pas observée et le processus d'oxydation post-transitoire est plus homogène. Au dessus de 1000°C, l'oxyde dense atteint des épaisseurs critiques très importantes et ne se fissure que localement (Duriez et al. 2008).



**Figure I-11 : Métallographies des échantillons de gaines de Zy-4 et M5<sup>®</sup> après oxydation sous air à a-b) 850°C, c-d) 950°C, et e-f) 1000°C (Duriez et al. 2008)**

Pour expliquer la présence de particules de ZrN près de l'interface métal/oxyde (observées après les oxydations sous air), Evans *et al.* proposent la séquence suivante : l'oxyde se forme en surface externe de la gaine ; l'azote, qui diffuse à travers l'oxyde en même temps que l'oxygène, s'accumule à l'interface métal/oxyde car son coefficient de diffusion dans le métal est très inférieur à celui de l'oxygène. Quand son activité est assez importante, il va réagir avec le métal et précipiter sous forme de ZrN entre le métal et l'oxyde. L'activité de l'azote diminue alors et celle de l'oxygène redevient assez importante pour réagir avec le ZrN. L'azote libéré peut donc se dissoudre dans l'oxyde ou dans le métal ou encore, reprendre sa forme moléculaire. Ils expliquent aussi que l'accélération de l'oxydation serait due à un effet des lacunes anioniques créées par l'azote dissous dans l'oxyde : l'azote peut remplacer les ions  $O^{2-}$  dans la structure de l'oxyde, augmentant ainsi la concentration de lacunes anioniques du fait de la valence plus élevée de l'azote ; donc la vitesse de diffusion de l'oxygène augmente (Evans et al. 1972).

Duriez *et al.* reprennent ces observations et proposent un mécanisme qui prend en compte la fissuration de l'oxyde dense : avant la transition cinétique, le phénomène de diffusion de l'oxygène va limiter l'oxydation. L'oxyde dense est protecteur, et il est constitué principalement de grains allongés, orientés dans la direction radiale. Des contraintes de compression s'accumulent dans l'oxyde, et quand il atteint son épaisseur critique, des fissures radiales se forment le long des joints des grains, permettant ainsi l'accès direct de l'air jusqu'au métal. L'oxygène est rapidement consommé au fond de la fissure, créant ainsi une situation de déficit local d'oxygène. L'azote pur peut alors réagir avec la phase  $\alpha$ -Zr(O) du métal ou avec l'oxyde sous-stœchiométrique pour former du ZrN (Steinbrück 2009). Lorsque le front d'oxydation avance, les particules de ZrN interagissent avec l'oxygène qui continue d'arriver et se convertissent en zircone. La transformation  $ZrN - ZrO_2$  est associée, entre autres aspects, à un accroissement volumique (volume molaire ZrN :  $14.8 \text{ cm}^3$ , volume molaire  $ZrO_2$  :  $21.7 \text{ cm}^3$ ). L'oxydation du ZrN présente alors un incrément volumique  $\Delta V/V$  de 46%. L'oxyde est soumis à d'importantes contraintes locales là où les particules de ZrN sont converties en oxyde et donc, il se fissure, ce qui donne à l'oxyde post-transitoire son caractère poreux. L'azote libéré par la conversion  $ZrN \rightarrow ZrO_2$  est à nouveau disponible près du métal pour former du ZrN. La progression du front d'oxydation est ainsi associée à une séquence autoentretenu  $ZrN \rightarrow ZrO_2 \rightarrow ZrN$  (Duriez et al. 2008).

#### 1.3.3.5. Phases susceptibles de réagir avec l'azote

Steinbrück a complété ses investigations en conduisant des essais analytiques visant à déterminer la réactivité, avec l'azote, de l'alliage Zircaloy-4 contenant des quantités connues d'oxygène (Steinbrück 2009; Steinbrück 2010). Des échantillons homogènes dans les domaines  $\beta$  (teneur en oxygène faible),  $\alpha$  (teneur en oxygène comprise entre 7 et 29 at%) et dans le domaine oxyde (oxyde sous-stœchiométrique et oxyde stœchiométrique) ont ainsi été obtenus. Ils ont ensuite été exposés à l'azote, entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  pour les échantillons de phase  $\beta$  et les échantillons d'oxyde, et jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$  pour les échantillons de phase  $\alpha$ . Les résultats obtenus montrent que l'azote réagit très peu avec la phase  $\beta$  et avec l'oxyde stœchiométrique, modérément avec l'oxyde sous-stœchiométrique, et très significativement

avec le métal en phase  $\alpha$ , et ce d'autant plus que le chargement en oxygène est fort (voir Figure I-12). Jusqu'à 1200°C, la vitesse de réaction augmente avec la température en suivant une loi d'Arrhenius, au-delà la tendance s'inverse. Il faut signaler que ces résultats ont montré une forte variabilité d'un échantillon à l'autre et également de fortes disparités axiales sur un même échantillon. Les observations métallographiques des échantillons après essai montrent que les zones réactionnelles sont des composites oxyde/nitride, et le mécanisme réactionnel suivant est proposé :

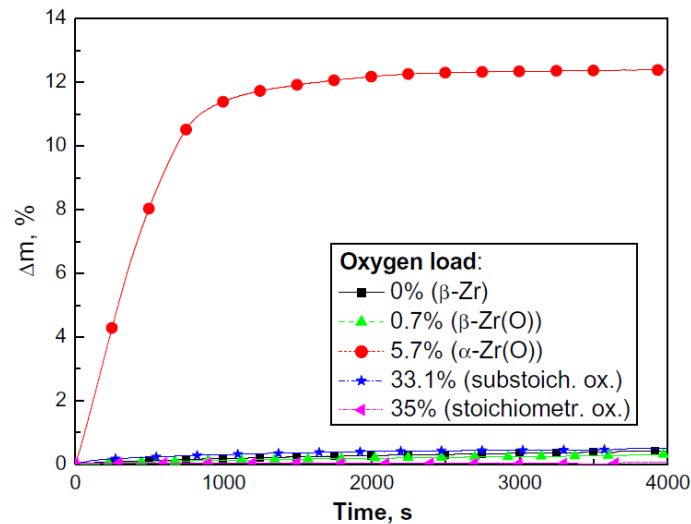
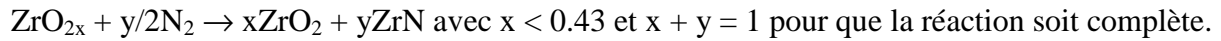


Figure I-12 : Prise de masse des échantillons de Zy-4 pré-oxydés et homogénéisés, puis recuits sous azote à 1200°C (Steinbrück 2009; Duriez et al. 2009)

#### I.3.4. Les mécanismes de la transition cinétique

Comme nous l'avons vu à propos de l'oxydation sous air à haute température, la tenue d'un alliage à l'oxydation est déterminée en grande partie par la résistance à la fissuration de l'oxyde protecteur qui se forme sur le métal. C'est pourquoi les travaux qui ont cherché à apporter des éléments de compréhension sur les raisons de cette fissuration (ou *breakaway* en anglais) sont nombreux. Bien que la plupart de ces travaux soient centrés sur les conditions normales de fonctionnement du réacteur, pour lesquelles les épaisseurs critique atteignent au plus quelques microns, ils proposent des éléments qui peuvent sans aucun doute fournir des pistes pour l'analyse du breakaway dans le domaine des hautes températures correspondant aux situations accidentelles.

L'étude bibliographique de ce paragraphe ne prétend pas être exhaustive mais cherche à présenter les principales idées avancées dans la littérature pour expliquer le breakaway. Elles sont généralement d'ordre mécanique, structural et physico-chimique, ces différents aspects étant couplés.

#### 1.3.4.1. Aspects mécaniques

Pour le système  $ZrO_2 / Zr$ , le rapport de Pilling-Bedworth (rapport entre le volume molaire de l'oxyde et le volume molaire du métal) est de 1,56. Cette valeur élevée conduit, lors de la croissance de l'oxyde, au développement et à l'augmentation de contraintes de compression dans l'oxyde et à des contraintes de traction dans le métal (Cox 1961). L'existence de ces contraintes conduirait, au-delà d'un certain seuil, à la rupture de l'oxyde et donc au breakaway. Les mécanismes pouvant contribuer à relaxer en partie ces contraintes retarderaient donc la fissuration. Bradhurst et Heuer qui ont étudié l'oxydation sous oxygène d'échantillons plans en Zircaloy-2 à 500°C, 600°C et 700°C, ont montré que le fluage du métal est sans doute l'un des mécanismes prépondérants de relaxation (Bradhurst & P. M. Heuer 1970). Ils suggèrent que la déformation plastique de l'oxyde peut aussi jouer un rôle. Ces auteurs ont également évalué, par mesure de la déflexion de leurs échantillons plans après oxydation, l'évolution des contraintes moyennes de compression dans l'oxyde pour des épaisseurs d'oxyde croissantes. Les contraintes moyennes atteignent un maximum lorsque l'oxyde atteint son épaisseur critique (voir Figure I-13). Après la transition cinétique, l'intensité des contraintes diminue et des fissures perpendiculaires à l'interface métal/oxyde apparaissent.

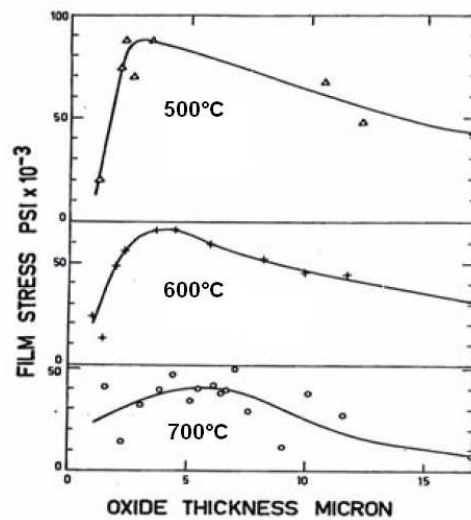


Figure I-13 : Evolution des contraintes dans l'oxyde formé sur des gaines de Zy-2 (Bradhurst & P. M. Heuer 1970)

Busser a trouvé la même tendance en utilisant un modèle de développement des contraintes prenant en compte le fluage de la partie métallique de la gaine : l'évolution des contraintes moyennes est calculée pour un oxyde formé sous air à 470°C sur du Zircaloy-4. Il a montré que les contraintes générées par la croissance de l'oxyde augmentent fortement dès le début de l'oxydation, et que pour une épaisseur d'oxyde avoisinant les 20  $\mu\text{m}$ , l'intensité des contraintes dans l'ensemble de la gaine est d'environ 100 MPa, et de 1.3 Gpa à l'interface métal/oxyde (Busser 2009). Schütze a aussi étudié la distribution de contraintes dans l'oxyde et a montré que la rupture mécanique de l'oxyde est due à l'accumulation des contraintes associées à sa croissance, des contraintes thermiques et des contraintes externes. Il conclut

que dans le cas d'une croissance anionique et d'un oxyde ayant un volume molaire supérieur à celui du métal, la rupture mécanique de la couche résulte de la concentration des contraintes au niveau de points critiques appelés points de surconcentration en défauts (Schütze 1997). Parise a montré qu'il existe des contraintes de traction radiales susceptibles d'ouvrir localement des fissures, dont l'apparition et la localisation sont liées à la géométrie de l'interface métal/oxyde et à la répartition des contraintes (Parise 1996).

#### *1.3.4.2. Lien entre la transition et la transformation de phase quadratique - monoclinique*

La transition cinétique lors de l'oxydation des alliages de zirconium a très tôt été associée à la transformation de phase quadratique - monoclinique de la zircone, aussi bien dans le domaine de la corrosion (Cox 2005; Cox 1976) que pour le domaine accidentel (Schanz & Leistikow 1981). Korobkov a proposé que ce changement de phase génère la création de pores dans l'oxyde, et donc la transition cinétique (Korobkov 1959). La présence de la phase quadratique en quantité appréciable dans les couches pré-transitoires a effectivement été mise en évidence, soit par spectroscopie Raman (Godlewski et al. 1991; Barbéris et al. 1997), soit par diffraction des rayons X (Godlewski et al. 1991; Garzarolli et al. 1991; Petigny et al. 2000). Cette phase quadratique est en fait principalement localisée dans une couche de quelques centaines de nm près de l'interface métal/oxyde (Godlewski et al. 1991; Petigny et al. 2000; Godlewski et al. 2000). La transition cinétique est associée à une nette diminution de la concentration de phase quadratique dans l'oxyde (Godlewski et al. 1991; Petigny Putigny 1998).

De nombreux facteurs sont susceptibles de contribuer à stabiliser la zircone quadratique, aussi un paragraphe complet de cette étude bibliographique est consacré au diagramme de phase de la zircone (§I.4). La stabilité de la couche d'oxyde protectrice est donc probablement liée à la stabilité de la phase quadratique, et ici les aspects mécaniques de la stabilisation sont bien sûr à prendre en compte. Signalons le modèle détaillé de breakaway proposé par Yoo *et al.*, qui postulent l'existence d'un gradient de contraintes de compression dans la couche d'oxyde protectrice, avec un maximum de niveau de contrainte à l'interface métal/oxyde. Au cours de la croissance de la couche, les contraintes sur la surface libre de l'oxyde décroissent, et la fissuration advient pour une épaisseur critique lorsque l'énergie de déformation de compression devient inférieure à la différence d'énergie libre volumique entre la phase quadratique et la phase monoclinique de la zircone. Ce modèle permet de rendre compte de la dépendance de l'épaisseur critique à la température, et a été ajusté à des données expérimentales d'oxydation sous air obtenues entre 400°C et 800°C sur du zirconium pur (Yoo et al. 2001).



#### *I.3.4.3. Aspects physico-chimiques*

Les effets physico-chimiques des éléments d'alliage sont complexes et nous les abordons ici.

##### *Rôle de l'étain :*

L'étain, élément d'alliage utilisé dans le Zircaloy-4 a un effet négatif sur la tenue à la corrosion. Barberis a montré que l'épaisseur de l'oxyde au moment de la transition diminue quand la concentration en étain augmente (Barbérís 1995). Harada, Takeda et Anada confirment que l'augmentation de la concentration d'étain favorise une transition cinétique précoce (Harada et al. 1991; Takeda & Anada 2000). Une corrélation est aussi trouvée entre l'augmentation de la quantité de zircone quadratique et la teneur en étain (Beie et al. 1994; Barbérís 1995). La spectroscopie Mössbauer a été utilisée pour montrer que l'étain est présent dans les couches d'oxyde sous deux états de charge différents,  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ , qui pourraient correspondre respectivement à l'oxyde  $\text{SnO}$  et à du Sn en solution solide dans la zircone (Chekin et al. 1976; Anada et al. 2002; Pêcheur et al. 2002). Bossis a observé également de l'étain métallique dans les oxydes formés sous vapeur d'eau, avec une concentration plus importante près de l'interface métal/oxyde (Bossis 1999). Des analyses en microscopie électronique à transmission ont d'autre part montré qu'une partie de l'étain se concentre aux joints de grains de l'oxyde. Le rôle négatif de l'étain sur la tenue à l'oxydation s'expliquerait alors par l'oxydation retardée de cet étain accumulé au joints de grains, ce qui entraînerait une micro-fracturation de l'oxyde et la déstabilisation de la phase quadratique de la zircone (Takeda & Anada 2000; Sawicki 1999). A noter que l'ensemble de ces investigations détaillées sur le rôle de l'étain ont été réalisées sur des oxydes formés à basse température (500°C maximum), sous eau pressurisée, sous vapeur d'eau ou sous air.

##### *Les précipités intermétalliques $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ :*

La taille et la distribution des précipités des phases de lave (ou en anglais SPPs pour *Second Phase Particles*) sont connus pour avoir un impact déterminant sur l'oxydation du Zircaloy-4 : des précipités de petite taille et uniformément répartis dans l'alliage étant favorable à une bonne tenue à la corrosion (Barbérís et al. 2002).

Pêcheur a décrit le mécanisme détaillé d'oxydation progressive des précipités lors de la croissance de l'oxyde sur l'alliage Zircaloy-4, sous vapeur d'eau à 400°C : les SPPs sont détectés à l'état métallique près de l'interface métal/oxyde, et le rapport Fe/Cr est identique à celui de la matrice. Au-delà de quelques centaines de nanomètres, le Zr des précipités s'oxyde et se transforme en zircone quadratique. Le rapport Fe/Cr est inférieur à la valeur initiale ce qui indiquerait un appauvrissement en Fe du précipité. A une distance de l'interface métal/oxyde supérieure à 1  $\mu\text{m}$ , la majorité des précipités sont oxydés et le rapport Fe/Cr est diminué encore. Une phase métallique Fe-Cr riche en Fe de structure cubique est observée à leur périphérie. Dans la couche externe de l'oxyde, tous les précipités sont oxydés, leur composition en zircone est majoritairement quadratique avec un rapport Fe/Cr très inférieur à sa valeur initiale (Pêcheur 1993). Godlewski reprend ces observations pour proposer une analyse du rôle des précipités sur le comportement à l'oxydation : leur oxydation progressive alors qu'ils sont noyés à l'état métallique dans la zircone va générer, à cause du changement de volume, un champ de contrainte qui stabilise la zircone quadratique. Les contraintes

finissent par se relaxer lorsque les précipités sont complètement oxydés, ce qui déclenche la fissuration de la couche d'oxyde (Godlewski 1994).

Il a été récemment proposé que l'oxydation progressive des SPPs puisse aussi avoir un effet de « pompe à oxygène » vis-à-vis de la zircone environnante, la rendant sous-stoechiométrique et contribuant ainsi à la stabilisation de la phase quadratique, et même de la phase cubique de la zircone (Zhang 2009).

#### *Effet du Niobium :*

L'alliage M5<sup>®</sup> à 1% atomique de niobium est connu pour son très bon comportement à l'oxydation comparativement aux alliages de type Zircaloy, notamment sous irradiation et pour des longues durées. Petigny a montré par diffraction des rayons X, en comparant la composition de couches d'oxyde formées à 470°C sous vapeur d'eau ou sous oxygène sur M5<sup>®</sup> et sur Zircaloy-4, que la proportion de zircone quadratique est nettement inférieure pour le M5<sup>®</sup> que pour le Zy-4, et que pour le M5<sup>®</sup> sa répartition est pratiquement homogène sur l'épaisseur des couches (une dizaine de  $\mu\text{m}$  dans cette étude) (Petigny Putigny 1998). Une moindre quantité de zircone quadratique pour le M5<sup>®</sup> a également été observée sous irradiation, pour des couches d'oxyde formées en REP (Bossis 1999). Ces observations sont cohérentes avec un mécanisme de transition qui serait associé avec la déstabilisation de la phase quadratique de la zircone, puisque l'alliage M5<sup>®</sup> montre une transition cinétique plus tardive et moins marquée que le Zircaloy-4 (Petigny Putigny 1998).

Jeong *et al.* proposent que le bon comportement des alliages Zr-Nb à l'oxydation provienne de ce que le Nb en solution solide dans la phase  $\alpha$ -Zr contribuerait à relaxer les contraintes développées dans l'oxyde, retardant ainsi sa fissuration. Cet effet serait maximum lorsque la concentration de Nb en solution est proche de la limite de solubilité à la température d'oxydation (Jeong et al. 2003).

D'autre part, il a été observé que, l'absence de précipité  $\beta$ -Nb dans un alliage Zr-Nb peut conduire dans certaines conditions à des oxydations catastrophiques (Bossis 1999). La présence des précipités  $\beta$ -Nb dans l'alliage M5<sup>®</sup> joue donc aussi probablement un rôle sur son bon comportement à l'oxydation. Il a cependant été montré que s'ils sont présents, leur quantité semble avoir peu d'incidence sur la cinétique d'oxydation (Klepfer 1963; Bossis 1999). Bossis a montré que ces précipités sont incorporés dans l'oxyde à l'état métallique et s'oxydent progressivement, de manière différée par rapport à la zircone. Leur oxydation est complète ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) à quelques centaines de nm de l'interface métal/oxyde (oxydations à 415°C) (Bossis 1999). L'auteur n'explique cependant pas le rôle de cette oxydation différée sur le bon comportement de l'alliage.

Signalons que pour nos essais d'oxydation, conduits entre 800 et 1000°C, l'alliage M5<sup>®</sup> se trouvera en phase  $\beta$ , et que les précipités seront probablement dissous puisque le niobium est complètement soluble dans la phase  $\beta$  du Zr.

## **I.4. Stabilité des phases de l'oxyde de zirconium**

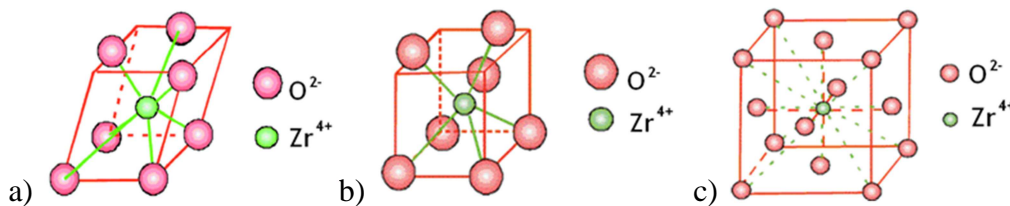
Comme nous l'avons vu, la déstabilisation et la fissuration des couches d'oxyde protectrices qui se forment sur les alliages base zirconium sont fortement liées à l'état cristallographique

de la zirconite qui compose ces couches d'oxyde. Une analyse des paramètres qui ont une influence sur la stabilité des différentes phases de la zirconite s'impose donc. L'effet de l'azote, qui ne doit pas être oublié lorsqu'on s'intéresse à l'oxydation sous air, fera l'objet d'un paragraphe spécifique.

La zirconite ou l'oxyde de zirconium présente trois formes allotropiques à pression atmosphérique (voir diagramme Zr-O en Figure I-1) :

- la phase monoclinique ( $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> ou m-ZrO<sub>2</sub>) stable à des températures inférieures à 1205°C,
- la phase quadratique ( $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> ou q-ZrO<sub>2</sub>) stable entre 1205 et 1525°C, et
- la phase cubique ( $\gamma$ -ZrO<sub>2</sub> ou c-ZrO<sub>2</sub>) stable entre 1525°C et 2710°C, cette dernière température correspond à la température de fusion (Abriata et al. 1986).

Les différentes mailles cristallines et les paramètres de maille sont présentés respectivement en Figure I-14 et dans le Tableau I-1. Les trois variétés polymorphiques sont relativement proches d'un point de vue cristallographique. Le passage d'une structure à l'autre ne nécessite donc que des déplacements atomiques très faibles. Une légère modification de la symétrie par distorsion progressive de la maille cubique peut engendrer ces transformations allotropiques. Ces transformations procèdent donc sans diffusion. En particulier, la transformation quadratique → monoclinique est de type martensitique, ce qui signifie que sa vitesse de propagation peut être très élevée (proche de la vitesse du son) (A. H. Heuer & Rühle 1985).



**Figure I-14 : Mailles cristallines des structures a) monoclinique, b) quadratique, et c) cubique de la zirconite**

| Structure    | Paramètres de maille (nm)   |
|--------------|---|
| Monoclinique | $a = 0.515, b = 0.521, c = 0.532, \beta = 99^{\circ}23'$ (Howard et al. 1988) |
| Quadratique  | $a = 0.509, c = 0.518$ (Komissarova et al. 1960)                              |
| Cubique      | $a = 0.513$ (Duwez & Odell 1950; Tomaszewski & Godwod 1995)                   |

**Tableau I-1 : Paramètres de maille des formes polymorphiques des zirconites monoclinique, quadratique et cubique**

La stabilité de ces phases cristallographiques peut être affectée par divers facteurs : la taille de grains de l'oxyde, les contraintes internes et la présence d'impuretés ou le dopage. Dans les paragraphes suivants, nous allons analyser chaque facteur et leurs effets potentiels sur l'oxydation des gaines. La plupart des investigations citées dans la suite portent sur des conditions d'oxydation « basse température ». Cependant, la bonne compréhension de ces travaux peut aider à l'analyse des mécanismes haute température.

#### I.4.1. Effet de la taille et morphologie de grain

Lorsque les grains de zircone ont une taille inférieure à une valeur critique, la zircone quadratique est théoriquement stable thermodynamiquement. Le diamètre critique, en dessous duquel la phase quadratique est stable, croît avec la température (Figure I-15) (Méthivier 1992). A température ambiante, ce diamètre critique de transformation est estimé à des valeurs proches de 10 nm par Méthivier, et de 20 à 30 nm par Garvie et Srinivasan *et al.* (Méthivier 1992; Garvie 1965; Srinivasan *et al.* 1990). Il a aussi été montré que la proportion de zircone quadratique dans une couche d'oxyde formée sur Zircaloy-4 augmente quand la taille de grains diminue (Barbérís 1995).

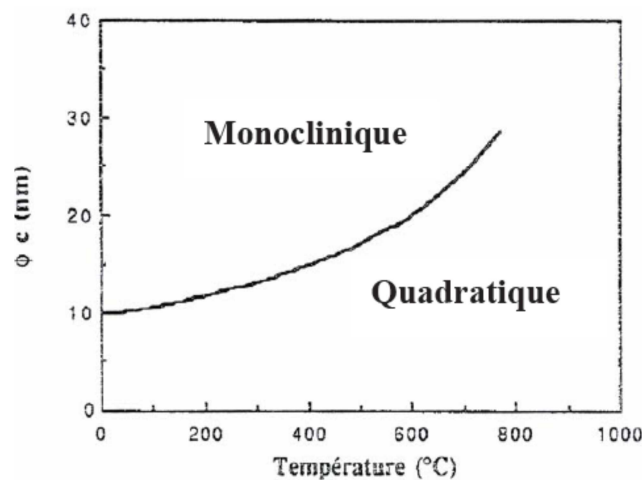


Figure I-15 : Diamètre critique en fonction de la température (Méthivier 1992)

*Lien avec la cinétique d'oxydation :*

Certains auteurs qui ont étudié l'oxydation de différents alliages de Zr (Zy-4, Zr-2.5Nb, Zirlo) sous eau pressurisée (enrichie ou non en lithium) à 360°C, remarquent la présence de grains allongés et de petits grains équiaxes dans les oxydes étudiés (Yilmazbayhan *et al.* 2006; Pêcheur *et al.* 1996). Un lien est fait entre la morphologie de ces grains et la structure cristallographique : les grains équiaxes présentent préférentiellement une structure quadratique, et les grains colonnaires ou allongés sont associées à une structure monoclinique (Yilmazbayhan *et al.* 2006; Pêcheur *et al.* 1996; Bossis *et al.* 2000). Une caractérisation plus détaillée a été réalisée par Pêcheur *et al.* qui montrent que la couche d'oxyde pré-transition est surtout composée de grains colonnaires, excepté dans la couche la plus externe de l'oxyde où il a une concentration élevée de grains équiaxes. Les grains colonnaires sont orientés perpendiculairement à l'interface métal/oxyde et leur largeur et longueur sont respectivement comprises entre 20 et 50 nm et entre 100 et 300 nm. Les grains formés en régime post-transitoire sont principalement équiaxes et de petite taille, autour de 50 nm, et présentent une cohésion intergranulaire très faible (Pêcheur *et al.* 1996).

Pêcheur *et al.* et Yilmazbayhan *et al.* proposent donc que les couches d'oxyde formées à une vitesse d'oxydation basse présentent des grains colonnaires et bien orientés et les couches d'oxyde formées à une vitesse d'oxydation plus haute ont une quantité importante de petits grains équiaxes et moins de grains allongés. La structure colonnaire offrirait une protection

plus importante contre une oxydation ultérieure (Pêcheur et al. 1996; Yilmazbayhan et al. 2006).

## I.4.2. Effet des contraintes

### I.4.2.1. Stabilisation des phases de la zirconie par les contraintes et l'effet de la taille de grain

La pression de l'atmosphère oxydante joue un rôle sur la stabilisation des phases de la zirconie. Plusieurs travaux montrent que les températures de transition de phase de la zirconie diminuent lorsque les contraintes de compression augmentent (Levin et al. 1975; Bouvier 2000). La Figure I-16 reprend un diagramme de phase d'une zirconie pure en fonction de la température et de la pression. En plus des trois formes polymorphiques identifiées précédemment (zirconie monoclinique, quadratique et cubique), la structure orthorhombique ( $O_I$  et  $O_{II}$ ) peut aussi se stabiliser par de fortes contraintes de compression.

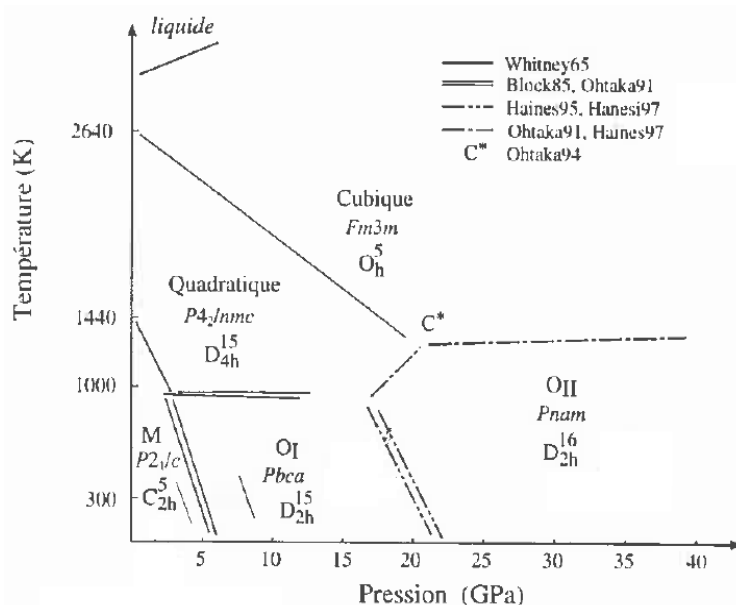
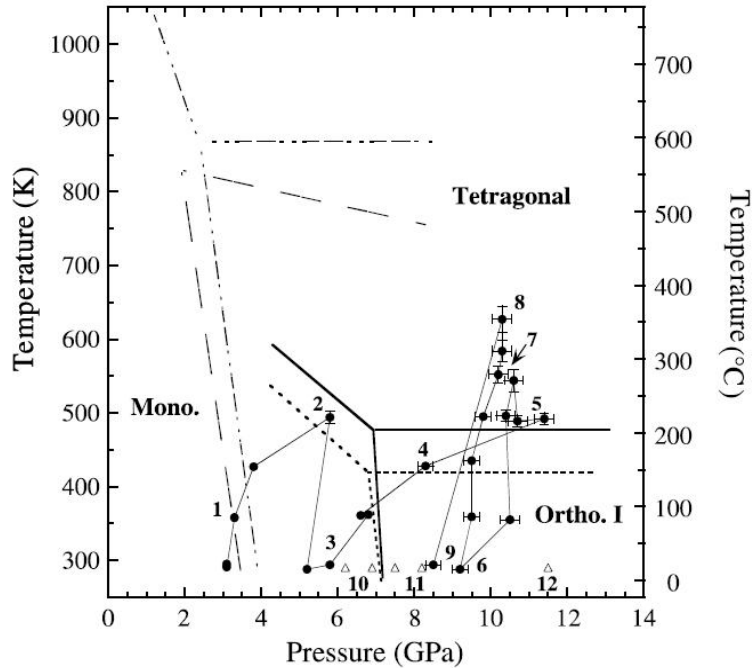


Figure I-16 : Diagramme pression température de la zirconie pure (Bouvier 2000)

Des analyses Raman réalisées sur des échantillons de Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup> oxydés sous vapeur d'eau puis placés dans une cellule de pression isostatique ont permis de mettre en évidence un déplacement des lignes de transition dans le diagramme P-T de la zirconie formée sur les deux alliages (Figure I-17). Les auteurs interprètent ces résultats comme l'effet des tailles des cristaux qui seraient différentes dans les deux oxydes (Bouvier 2000; Bouvier et al. 2002).

Bouvier *et al.* ont aussi montré que la stabilité des phases formées à haute pression, notamment de la phase quadratique, n'est pas affectée par la diminution rapide de la température jusqu'à la température ambiante si l'on maintient une pression de l'ordre du GPa. Par contre, si la pression diminue, ces phases se transforment en monoclinique (Bouvier 2000; Bouvier et al. 2002).



**Figure I-17 : Diagramme de phase P-T de la zirconite à P isostatique. Les domaines d'existence déterminés sur des zircons issues de l'oxydation d'alliages M5<sup>®</sup> et Zy-4 sont respectivement représentés par des traits pleins et des traits en pointillés. Les traits segmentés correspondent aux résultats de Block (Block et al. 1985). Chaque point noir correspond à une mesure réalisée sur un spectre Raman acquis sur des zircons produites par oxydation d'alliages de Zr pour un couple P-T déterminé. Les triangles correspondent à une référence de zirconite monoclinique (Bouvier 2000)**

#### 1.4.2.2. Lien avec l'oxydation

Lors de l'oxydation des gaines, la croissance de la zirconite provoque le développement de contraintes de compression dans l'oxyde. Nous avons vu que cela est dû à l'expansion volumique de la zirconite par rapport au zirconium (le rapport de *Pilling-Bedworth* est de 1.56) qui génère une déformation lors de la transformation  $Zr \rightarrow ZrO_2$ . Ces contraintes induisent une déformation circonférentielle et axiale des gaines. Différentes études montrent qu'il existe en fait un gradient de contrainte dans l'oxyde et que les contraintes sont maximales à l'interface métal/oxyde (de l'ordre du GPa). Comme observé auparavant, la proportion de zirconite quadratique est corrélée à l'intensité des contraintes à l'interface métal/oxyde (Petigny et al. 2000; Bouvier 2000; Godlewski 1994; Godlewski et al. 2000; Godlewski et al. 1991). Cette proportion a été évaluée par spectroscopie Raman et DRX, dans des oxydes formés à 400°C sous vapeur d'eau : elle est estimée à 40% à l'interface métal/oxyde quelque soit le temps d'oxydation et de 15% en surface avant la transition cinétique, puis elle se réduit à 3% après la transition (Godlewski 1994; Godlewski et al. 1991).

La zirconite présente des propriétés thermoplastiques et une haute anisotropie. Cela est confirmé par les valeurs du coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ) et du module élastique (E) des phases quadratique et monoclinique, reprises dans le Tableau I-2. Ces propriétés vont induire des contraintes thermiques internes lors des changements de température qui vont

s'additionner aux contraintes générées pendant l'oxydation. Les variations de ces contraintes thermiques (limitées à une température maximale de 470°C) ne semblent pas avoir d'effet important sur la présence et la stabilité de la phase quadratique (Petigny et al. 2000; Bouvier 2000).

|                             |              | a: [100]              | b: [010]             | c: [001]              |
|-----------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| $\alpha$ (K <sup>-1</sup> ) | Monoclinique | 8x10 <sup>-6</sup>    | 1,2x10 <sup>-6</sup> | 12,6x10 <sup>-6</sup> |
|                             | Quadratique  | 10,5x10 <sup>-6</sup> | -                    | 15,2x10 <sup>-6</sup> |
| E (GPa)                     | Monoclinique | 290                   | 282                  | 180                   |
|                             | Quadratique  | 360                   | -                    | 273                   |

*Tableau I-2 : Coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  et module élastique E de la zircone. Valeurs moyennées entre 27°C et 427°C (Petigny et al. 2000)*

### I.4.3. Effet de la présence d'impuretés ou du dopage

Les phases quadratique et cubique peuvent être stabilisées, à température ambiante et pression atmosphérique, par l'incorporation de dopants dans le réseau cristallin de la zircone. Ces dopants peuvent être des cations de valence inférieure (Y<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) ou de taille différente (Sn) de celle du zirconium (Zr<sup>4+</sup>). La stabilisation de ces structures quadratique ou cubique (cette dernière pour des taux de dopants plus importants) s'interprète alors comme un effet de désordre dû à l'introduction de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin, afin de respecter l'équilibre des charges (Subbarao 1981; Ruh & Garrett 1967).

## I.5. Le système Zr-O-N

Au cours de l'oxydation sous air d'alliages de zirconium, l'azote peut réagir avec le métal pour former du ZrN. Mais d'autres effets sont à prendre en considération : incorporé à la zircone en faible quantité, l'azote modifie la stabilité des différentes phases de l'oxyde. A des concentrations plus élevées, des composés de type oxynitride de zirconium peuvent se former. Nous abordons ces points dans cette partie.

### I.5.1. Considérations thermodynamiques sur le système Zr-O-N

L'examen des diagrammes d'Ellingham donnant les enthalpies libres de formation des composés binaires de nitrures et d'oxydes (Figure I-18 et Figure I-19) montre que les valeurs de  $\Delta G$  pour la réaction  $Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$  sont très inférieures à celles de la réaction  $Zr + 1/2N_2 \rightarrow ZrN$ , quelle que soit la température. On peut donc, en déduire qu'en présence d'azote et d'oxygène la formation de ZrO<sub>2</sub> est fortement favorisée par rapport à la formation du ZrN. En d'autres termes le ZrN ne va se former que pour de très faibles pressions partielles d'oxygène, en pratique en l'absence d'oxygène.

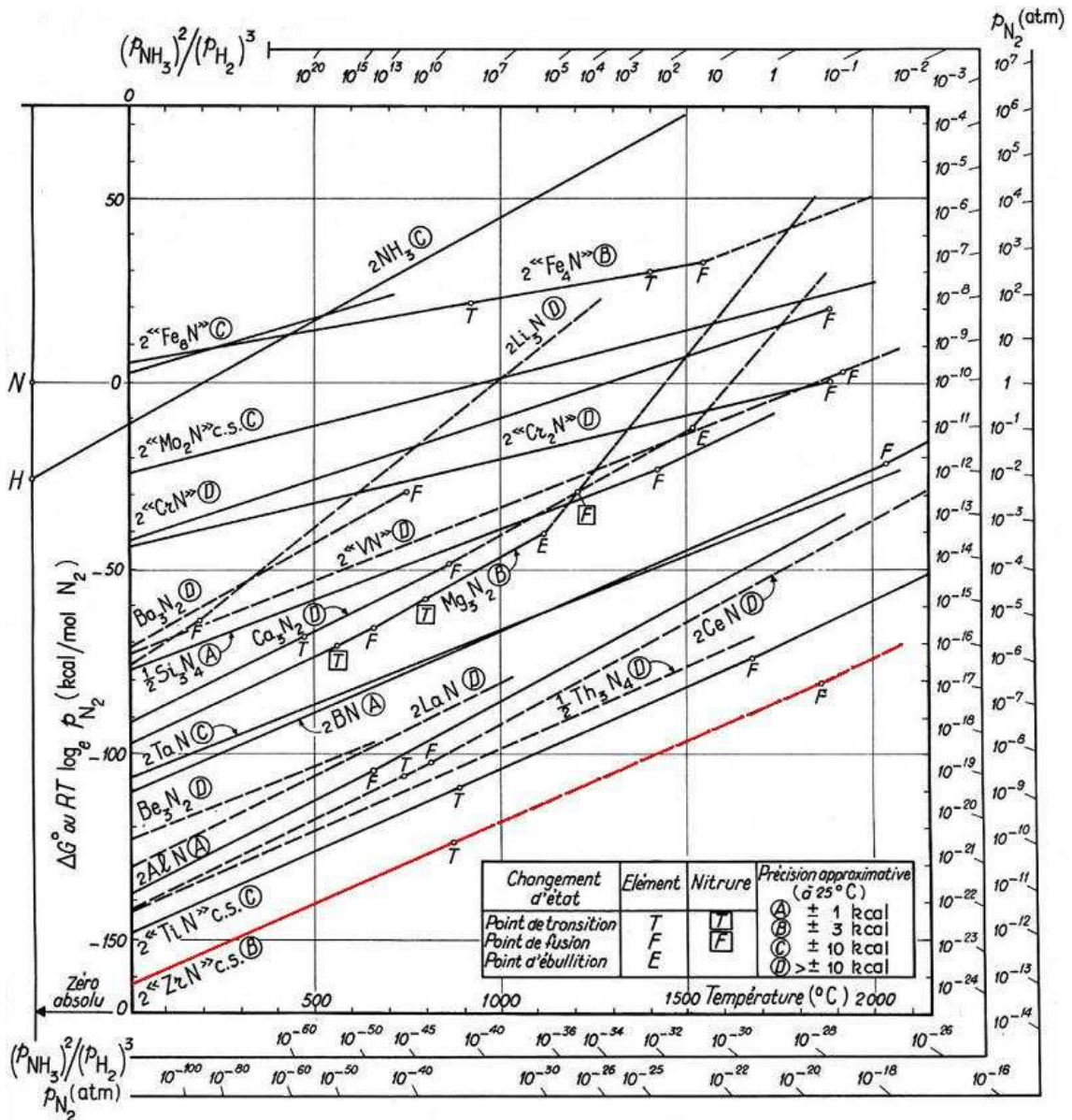


Figure I-18 : Enthalpie libre standard de formation des nitrures en fonction de la température. L'ordonnée se lit :  $\Delta G^\circ$  pour la réaction donnant le nitrure (état standard) à partir du métal (état standard) et de l'azote (état standard gaz  $N_2$  pur, 1 atm).  $\Delta G^\circ = RT \ln p_{N_2}$ , où  $p_{N_2}$  est la pression partielle de l'azote en équilibre avec le nitrure. Les tirés correspondent à des extrapolations dans les domaines où les données sont absentes ou incertaines (Rist et al. 1974)



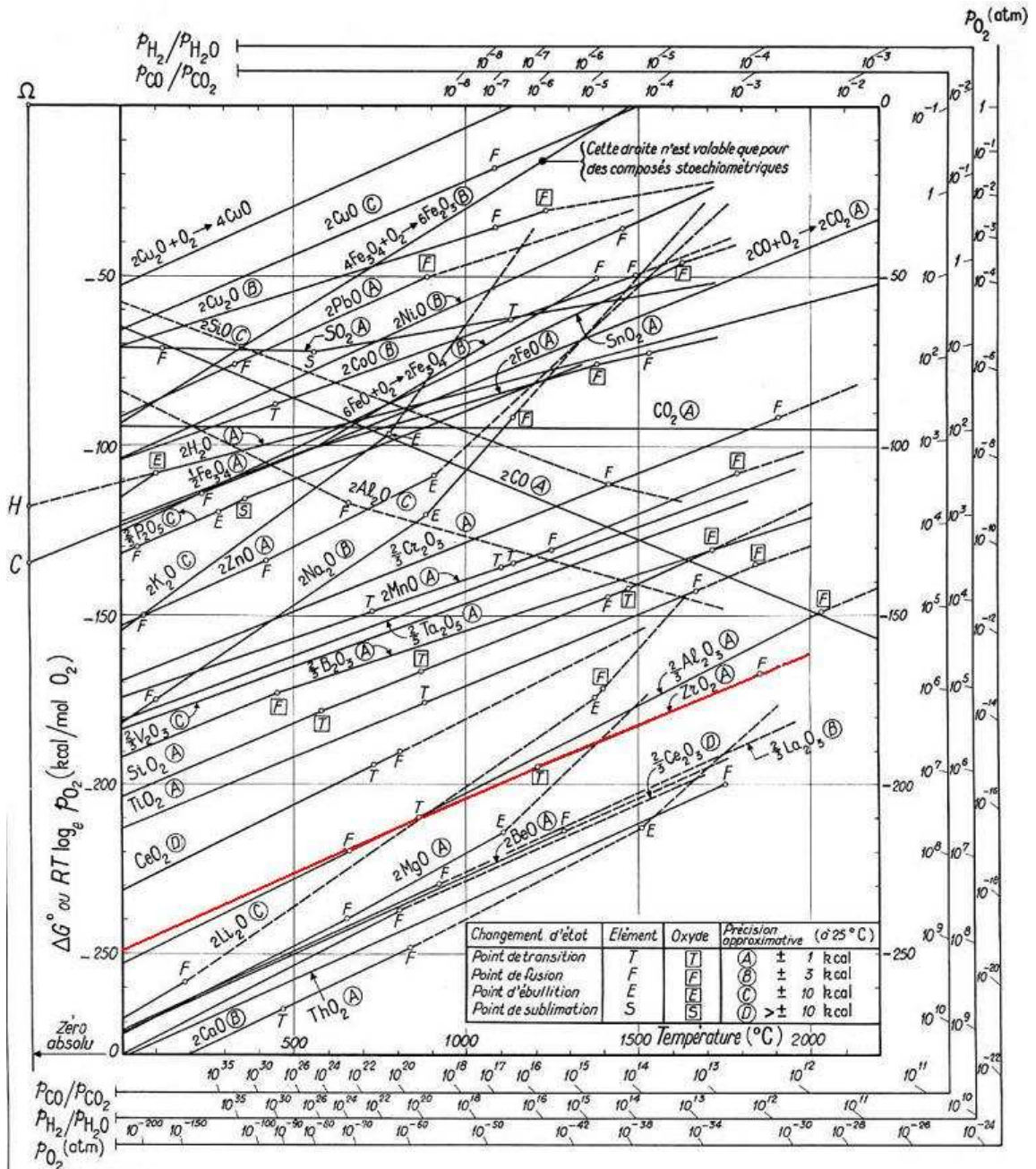


Figure I-19 : Enthalpie libre standard de formation des oxydes en fonction de la température (Rist et al. 1974)

### I.5.2. Le système ternaire Zr-O-N et le ZrO<sub>2</sub>

Le remplacement d'anions O<sup>2-</sup> par des anions N<sup>3-</sup> dans le sous réseau anionique de la zirconie va avoir un effet analogue au remplacement de cations Zr<sup>4+</sup> par des cations Y<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ou Ca<sup>2+</sup>, en créant une lacune d'oxygène pour chaque doublet d'anions remplacés. Les phases quadratique ou cubique peuvent être stabilisées en fonction de la quantité d'azote incorporée, et du nombre ainsi que de la distribution des lacunes d'oxygène produites (Claussen et al. 1978; Cheng & Thompson 1993; M. Lerch 1996).

Pour comprendre les relations de stabilisation des phases entre la zirconite et l'azote, il est nécessaire d'analyser le diagramme ternaire Zr-N-O. La Figure I-20a correspond à une section isotherme à 1700°C du diagramme ternaire du système Zr(Y)-N-O, avec une concentration d'yttrium fixe. Ce système ressemble au système Zr-N-O, du moins à haute température où les polymorphes cubique et quadratique sont stables. Dans la section du diagramme, on trouve des domaines où les composants sont non-stœchiométriques pour les systèmes Zr-N et Zr-O : le nitrure de zirconium  $ZrN_{1\pm x}$ , avec un déficit d'azote ( $x$ ) jusqu'à 0,48, un composant  $Zr_3N_4$  riche en azote, et la zirconite  $ZrO_{2-\delta}$ , avec un déficit d'oxygène ( $\delta$ ) jusqu'à 0,3 à 1700°C, pour laquelle les phases changent de quadratique à cubique avec une région bi-phasique intermédiaire.

Les limites des transformations de phases quadratique  $\leftrightarrow$  quadratique + cubique, et quadratique + cubique  $\leftrightarrow$  cubique sur la Figure I-20b ont une concentration en lacunes constante. On remarque clairement que pendant le processus de nitruration, la solution solide quadratique change vers un mélange biphasé puis vers une solution solide cubique. La quantité d'azote présente dans chaque phase dans la région biphasée varie. De la même manière, la quantité de chaque phase évolue avec le développement de la nitruration (Chung et al. 2001).

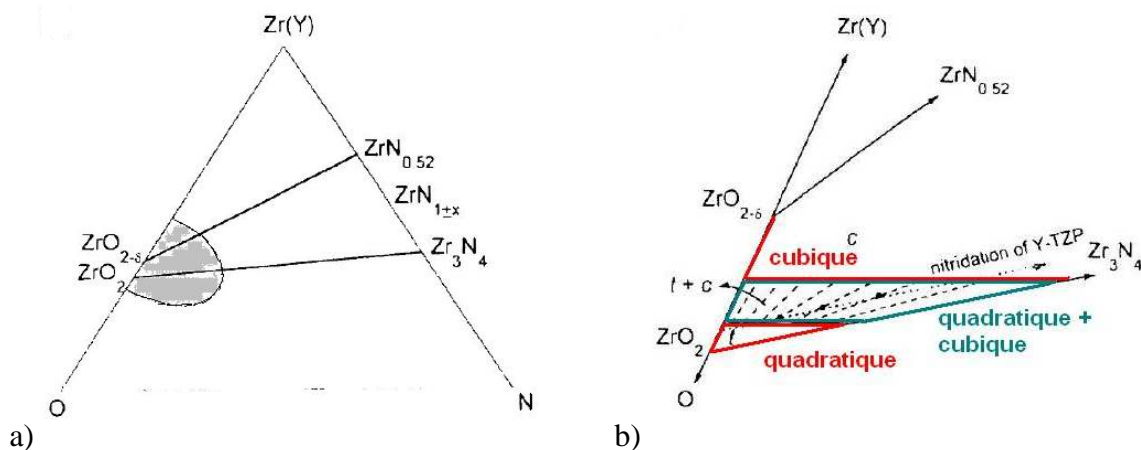
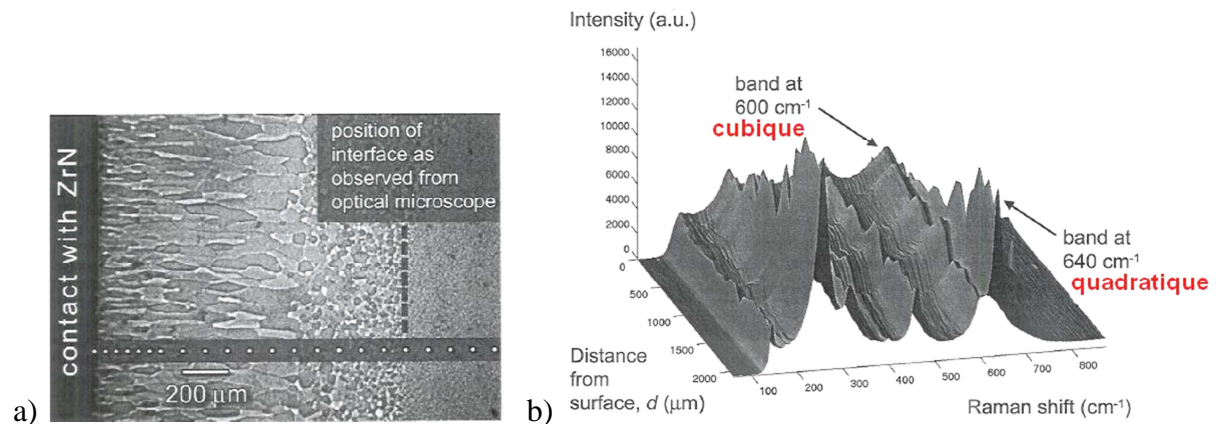


Figure I-20 : Représentation de a) la section isotherme à 1700°C du diagramme ternaire du système Zr(Y)-N-O, b) détails de la zone grisée en a) (Chung et al. 2001)

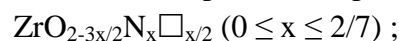
Différents auteurs ont cherché à faire réagir la zirconite avec l'azote : par irradiation laser sous atmosphère  $N_2$  (Kathuria 2007), par attaque chimique par de l'ammoniac (Gilles 1962; Collongues et al. 1967; Sharma, Schweda, et al. 2001; Sharma, Naedele, et al. 2001), par réaction directe avec de l'azote en phase gaz ou par contact avec le  $ZrN$  solide à haute température (Chung et al. 2001; Chung et al. 1999; Deghenghi et al. 2003; Tendeloo et al. 1983; M. Lerch 1996; M. Lerch et al. 1996; Feder et al. 2002). Ces réactions donnent lieu à la formation de la phase cubique riche en azote et de la zirconite quadratique moins enrichie en azote. Ces résultats sont par exemple présentés en Figure I-21, ils sont issus d'une étude par spectroscopie Raman sur d'une couche de Y-TZP (Ytria-doped Tetragonal Zirconia Polycrystal) mise en contact avec du  $ZrN$  pendant 8 h à 1600°C. Les auteurs identifient deux régions dans l'épaisseur du matériau : une région biphasée avec de la zirconite cubique et de la

zirconne quadratique formée de grains allongés, et une région monophasée avec la phase quadratique formée de grains équiaxes (voir Figure I-21a). Ce passage de région biphasée – monophasée est observé sur le profil Raman de la Figure I-21b (Deghenghi et al. 2003).



**Figure I-21 : a) Microscopie optique de l'interface Y-TZP/ZrN et b) profil Raman (Deghenghi et al. 2003)**

La réaction entre la zirconne et le ZrN a été aussi étudiée par Gilles, qui a montré que la zirconne contenant de l'azote en solution solide peut être exprimée de la façon suivante :



où  $\Box$  désigne les lacunes oxygène produites afin de maintenir la charge neutre. Ils indiquent aussi qu'au delà de cette concentration en azote, de l'oxynitride de zirconium pourrait cristalliser (Gilles 1962).

Cheng et Thompson expliquent le rôle de l'anion azote et son lien avec la stabilisation des phases dans la zirconne. Ils étudient la réaction à haute température (entre 1400 et 2000°C) entre l'azote en phase gaz ( $\text{N}_2$ ) et différentes formes cristallographiques de la zirconne. Ils mettent en évidence que les lacunes d'oxygène produites dans une zirconne pure (non dopée, de structure monoclinique) sont ordonnées et donnent lieu à la formation d'oxynitride de zirconium. La formation de cette phase est régie par la vitesse de diffusion de l'azote qui augmente avec l'augmentation de la température de recuit (Cheng & Thompson 1991; Cheng & Thompson 1992; Cheng & Thompson 1993).

Au contraire, la préexistence de lacunes dans la structure de la zirconne (dues au dopage en Y, par exemple) et la distribution aléatoire feraient que les lacunes introduites par l'azote ont des difficultés à s'organiser, et empêcheraient la formation d'oxynitride de zirconium. Toutefois, ces lacunes peuvent engendrer des modifications dans la structure cristalline de la zirconne. Par exemple, la zirconne quadratique  $(3\text{Y})\text{ZrO}_2$  présente des paramètres de maille  $a_t$  et  $c_t$  différents, et lors d'un recuit sous  $\text{N}_2$ , les distances interatomiques changent et le rapport  $c_t/a_t$  diminue jusqu'à la valeur 1, indiquant la formation de la phase cubique ( $a_t = c_t = a_c$ ). Cela est illustré en Figure I-22, courbe (1). La même tendance a été observée par Scott (Scott 1975). Pour de la zirconne  $(8\text{Y})\text{ZrO}_2$  qui présente déjà une structure cubique avant recuit, il n'y a pas de changement de phase lors du recuit, mais une diminution du paramètre de maille  $a_c$  du réseau cristallin (Figure I-22, courbe (2)).

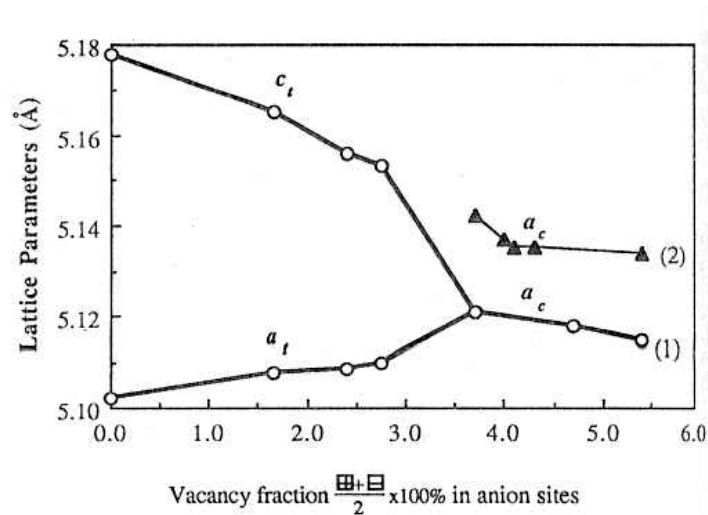


Figure I-22 : Variation de paramètres de maille de la zirconite en fonction du pourcentage de lacunes anioniques pour (1)  $(3Y)ZrO_2 + N_2$ , et (2)  $(8Y)ZrO_2 + N_2$  (Cheng & Thompson 1993)

Cheng et Thompson donnent des pourcentages de lacunes d'oxygènes pour lesquels chaque phase cristallographique de la zirconite est stabilisée. Ainsi la phase de zirconite quadratique va être stable jusqu'à 3.7% de lacunes. Au-delà de cette valeur et jusqu'à 6%, c'est la phase cubique qui va être stable. Ils suggèrent aussi qu'à partir de 6% de lacunes des phases d'oxynitride de zirconium peuvent se former (par exemple le  $Zr_7O_{11}N_2$  avec 7.1% de lacunes) (Cheng & Thompson 1993).

Les lacunes produites dans le sous-réseau d'oxygène par l'incorporation des cations  $Y^{3+}$  ou  $N^{3-}$  ne présentent pas de différences structurales, et elles s'additionnent dans la structure. Une zirconite  $(3Y)ZrO_2$  associée au  $N^{3-}$  et qui présente un total de lacunes de 3.7 %, est comparable à une zirconite  $(8Y)ZrO_2$  non traitée sous  $N_2$  avec le même pourcentage de lacunes. Les deux zirconites présentent une structure cubique. Néanmoins, la dimension de la cellule élémentaire de  $(3Y)ZrO_2$  est plus petite que celle de  $(8Y)ZrO_2$  (voir Figure I-22).

### I.5.3. L'oxynitride de zirconium

Comme vu précédemment, quand la quantité d'azote incorporée dans la zirconite dépasse une certaine quantité, les composés d'oxynitride de zirconium peuvent se former. Les phases d'oxynitride de zirconium sont connues pour avoir une structure cristallographique dérivée de celle de la zirconite cubique (Collongues et al. 1967). Gilles identifie les phases suivantes (Gilles 1962) :

- $\beta'$  ( $Zr_7O_{11}N_2$ )
- $\beta$  ( $Zr_7O_8N_4$ )
- $\gamma$  ( $Zr_2ON_2$ )

La phase  $\beta''$  a été aussi observée lors d'expériences de réaction entre le  $ZrO_2$  pur et l'azote à hautes températures, elle semble être similaire à la  $\beta'$  (Ikeda et al. 1988; Cheng & Thompson

1992). La Figure I-23 illustre les domaines de stabilité de ces phases d'oxynitride de Zr en fonction de la température.

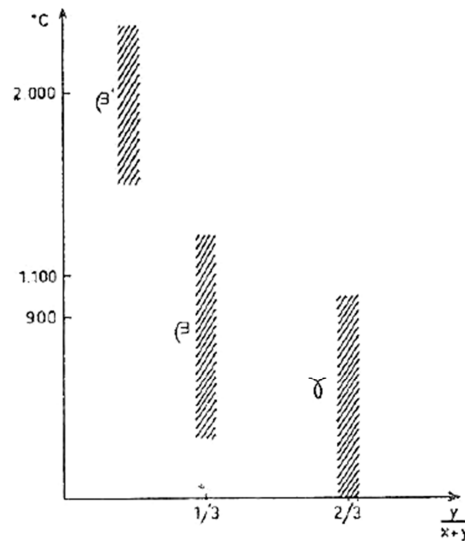


Figure I-23 : Phases  $ZrO_xN_y$  formées au cours de l'attaque de la zircone par l'Ammoniac (Gilles 1962)

Malgré les difficultés pour identifier la structure cristallographique des phases d'oxynitride de zirconium, certains auteurs formulent des hypothèses. Gilles indique que les phases d'oxynitride  $\beta$  et  $\gamma$  peuvent être considérés comme des formes de la zircone cubique stabilisées par la substitution partielle d'ions d'oxygène par des ions d'azote et la création de lacunes anioniques. Il envisage une maille cubique double par rapport à la zircone cubique dans le cas de l'oxynitride  $\gamma$ , et d'une maille rhomboédrique pour l'oxynitride  $\beta$ , et cela en fonction de l'arrangement ordonné des lacunes (Gilles 1962).

Pour l'oxynitride  $\gamma$ , si l'on considère la structure caractéristique de la zircone cubique, les cations et anions se répartissent dans les sites du réseau, mais alors que les cations remplissent la totalité des sites cationiques, 25% des sites anioniques restent inoccupés et l'existence de ces lacunes provoque une déformation de la structure (Gilles 1962).

L'oxynitride  $\beta$  a une composition intermédiaire entre celle de la zircone et celle de l'oxynitride  $\gamma$ . L'oxynitride  $\beta'$  présente aussi une maille rhomboédrique avec un diagramme obtenu par diffraction des rayons X similaire à celui de l'oxynitride  $\beta$ .

La spectroscopie Raman est utilisée dans d'autres études pour caractériser ces phases d'oxynitride de zirconium. Moura *et al.* ont mis en évidence la formation de différentes structures dans le dépôt des couches de  $ZrO_xN_y$  formées par la technique de pulvérisation cathodique réactive à différents compositions et débits ( $\Phi$ ) de mélanges gazeux d'oxygène et d'azote (Moura et al. 2006).

Le Tableau I-3 montre la composition de chaque échantillon déterminé par RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), et la Figure I-24 reprend les spectres Raman acquis sur chaque échantillon. Les auteurs identifient trois régimes structuraux différents : la première zone correspondant à la gamme de flux  $\Phi$  : 6 – 10 sccm, serait caractéristique d'une structure

cubique face centrée de type ZrN ; la seconde zone, dans la gamme  $\Phi$  : 13 - 15 sccm, pourrait correspondre à une structure cubique centrée de type  $\gamma$ -Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> ; et la troisième zone (zone de transition entre la première et seconde zone,  $\Phi$  : 10 - 13 sccm) correspondrait à une structure orthorhombique moins cristallisée de type Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopée en oxygène (Moura et al. 2006; Bazhanov et al. 2005; Carvalho et al. 2005; Vaz et al. 2004).

L'évolution continue des spectres Raman (Figure I-24) est liée à la variation de la composition chimique des échantillons. L'augmentation de la fraction d'oxygène dans les couches induit des arrangements locaux dans la structure que révèle l'apparition de nouvelles bandes sur les spectres Raman. Ces résultats suggèrent la possible coexistence de différentes phases d'oxy-nitride de Zr (Moura et al. 2006).

| Sample                               | Gas flow (sccm) | Zr (at.%) | O (at.%) | N (at.%) | Thickness ( $\mu\text{m}$ ) | Ratio ( $C_{\text{O}} + C_{\text{N}}/C_{\text{Zr}}$ ) |
|--------------------------------------|-----------------|-----------|----------|----------|-----------------------------|---|
| ZrO <sub>.05</sub> N <sub>.49</sub>  | 6               | 65        | $\leq 3$ | 32       | 3.1 $\pm$ 0.4               | 0.49  |
| ZrO <sub>.05</sub> N <sub>.67</sub>  | 7               | 58        | $\leq 3$ | 39       | 2.8 $\pm$ 0.3               | 0.67  |
| ZrO <sub>.09</sub> N <sub>.79</sub>  | 8               | 53        | 5        | 42       | 2.8 $\pm$ 0.5               | 0.89  |
| ZrO <sub>.10</sub> N <sub>.83</sub>  | 9               | 52        | 5        | 43       | 3.5 $\pm$ 0.3               | 0.92  |
| ZrO <sub>.20</sub> N <sub>1.02</sub> | 10              | 45        | 9        | 46       | 4.3 $\pm$ 0.4               | 1.22  |
| ZrO <sub>.26</sub> N <sub>.91</sub>  | 11              | 46        | 12       | 42       | 3.2 $\pm$ 0.4               | 1.17  |
| ZrO <sub>.28</sub> N <sub>1.05</sub> | 12              | 43        | 12       | 45       | 3.9 $\pm$ 0.6               | 1.33  |
| ZrO <sub>.37</sub> N <sub>.95</sub>  | 13              | 43        | 16       | 41       | 3.4 $\pm$ 0.5               | 1.33  |
| ZrO <sub>.37</sub> N <sub>1.07</sub> | 14              | 41        | 15       | 44       | 6.2 $\pm$ 0.5               | 1.44  |
| ZrO <sub>.73</sub> N <sub>.71</sub>  | 15              | 41        | 30       | 29       | 3.3 $\pm$ 0.4               | 1.44  |

**Tableau I-3 : Composition, épaisseur et rapport  $[(C_{\text{O}} + C_{\text{N}})/C_{\text{Zr}}]$  d'échantillons préparés avec différents flux gazeux de réaction  $\Phi$  (Moura et al. 2006). L'unité du flux gazeux sccm (centimètres cubiques standards par minute) est équivalente à  $1,69 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  (unité SI)**

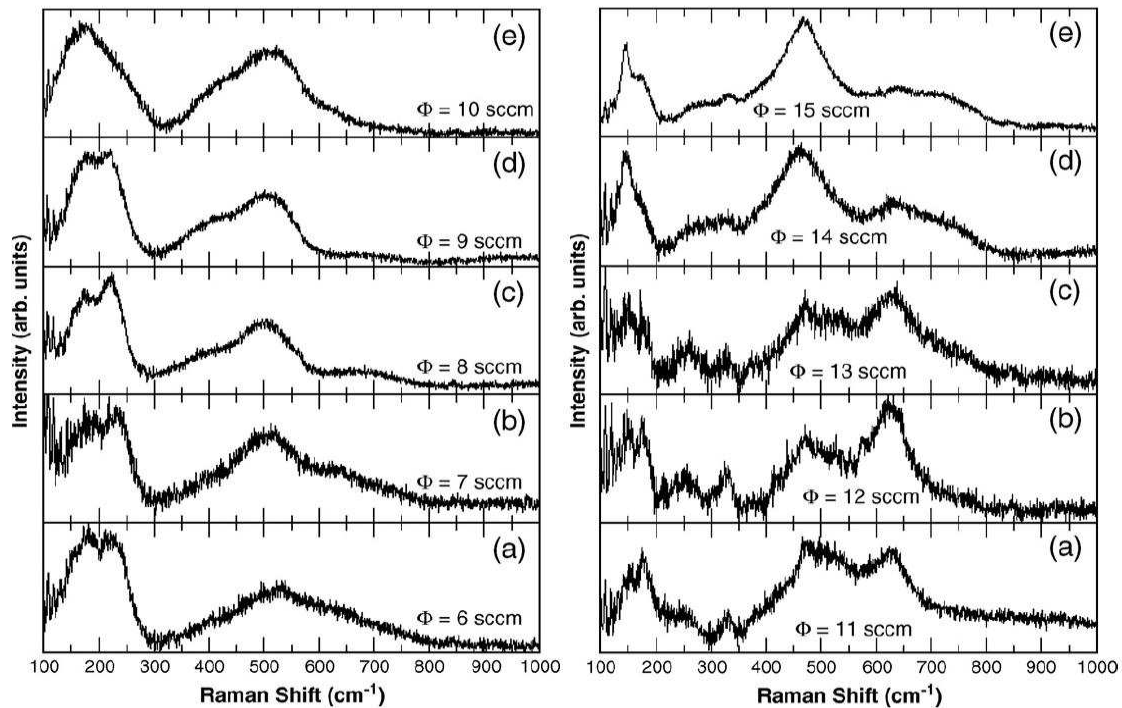


Figure I-24 : Spectres Raman des couches en fonction du flux gazeux de réaction  $\Phi$ . A gauche (a)-(e) correspond à la gamme  $\Phi$  :6-10 sccm, et à droite (a)-(e) à la gamme  $\Phi$  :11-15 sccm (Moura et al. 2006)

#### Déstabilisation des phases d'oxynitride de zirconium :

La décomposition d'oxynitride de Zr en atmosphère neutre suggère qu'une pression minimale d'azote est nécessaire à leur stabilisation et qu'il peut exister un équilibre entre l'azote trivalent de la phase oxynitride et l'azote de la phase gazeuse. Gilles a proposé un diagramme de phases entre les points représentatifs  $ZrO_2$  et  $Zr_3N_4$  du système ternaire Zr-O-N (Figure I-25). Lors de traitements thermiques, en atmosphère nitrurante, d'échantillons de zircone et de nitrure en proportions variables, l'auteur a mis en évidence des domaines correspondant à l'oxynitride de Zr et des domaines multiphasiques :

- $ZrO_2 + \beta$  ou  $\beta'$
- $\beta$  ou  $\beta'$  et  $\gamma$
- $\beta$  ou  $\beta' + ZrN + N_2$
- $\gamma + ZrN + N_2$

Les phases d'oxynitride de Zr sont donc stables au-dessus de 900°C. En-dessous de cette température elles se transforment en zircone (Gilles 1962).

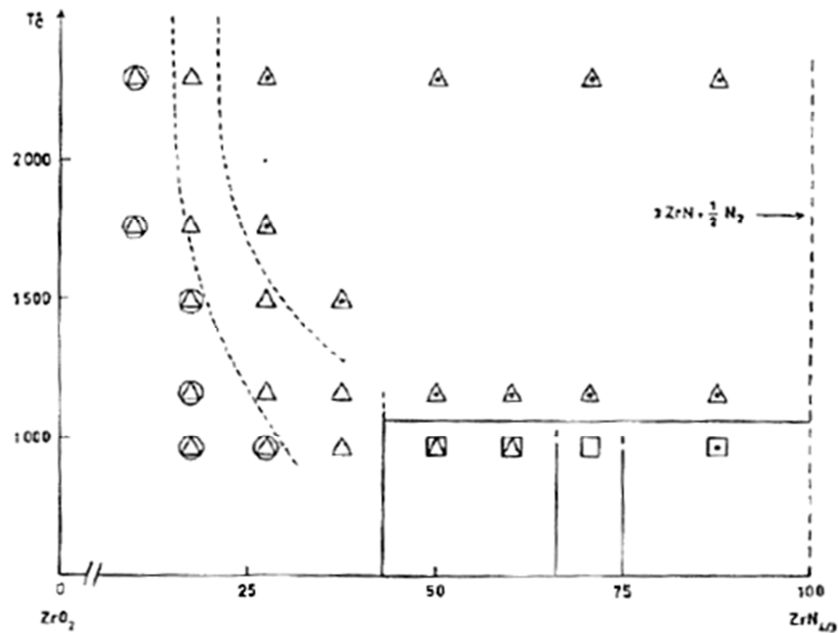


Figure I-25 : Clichés de phases entre les points représentatifs  $ZrO_2$  et  $Zr_3N_4$  du système ternaire Zr-O-N :  
 ○  $ZrO_2$  pure,  $\Delta$  oxynitride  $\beta$  ou  $\beta'$ ,  $\square$  oxynitride  $\gamma$ ,  $\bullet$   $3ZrN + \frac{1}{2}N_2$  (Gilles 1962)

La formation de zirconne a aussi été observée par Reddy *et al.* lors d'oxydations de couches de ZrN déposée sur du Si, à des températures comprises entre 100 et 500°C. Ils ont caractérisé une surface totalement oxydée avec une zirconne  $ZrO_{1.8\pm 0.1}$  monoclinique et texturée, et une zone d'interface entre cet oxyde et la couche de ZrN pouvant être constituée d'une phase d'oxynitride de Zr ou d'un mélange de zirconne et de ZrN (Reddy *et al.* 2007). La Figure I-26 illustre ces résultats obtenus par des analyses GIXRD (diffraction des rayons X à incidence rasante) : (a) correspond au ZrN déposé sur Si (ZrN/Si) qui a une structure cubique, (b), (c) et (d) correspondent à des oxydations à 475°C après respectivement 6, 8 et 10 h, et (e) à la zirconne  $ZrO_{1.8\pm 0.1}$  monoclinique.



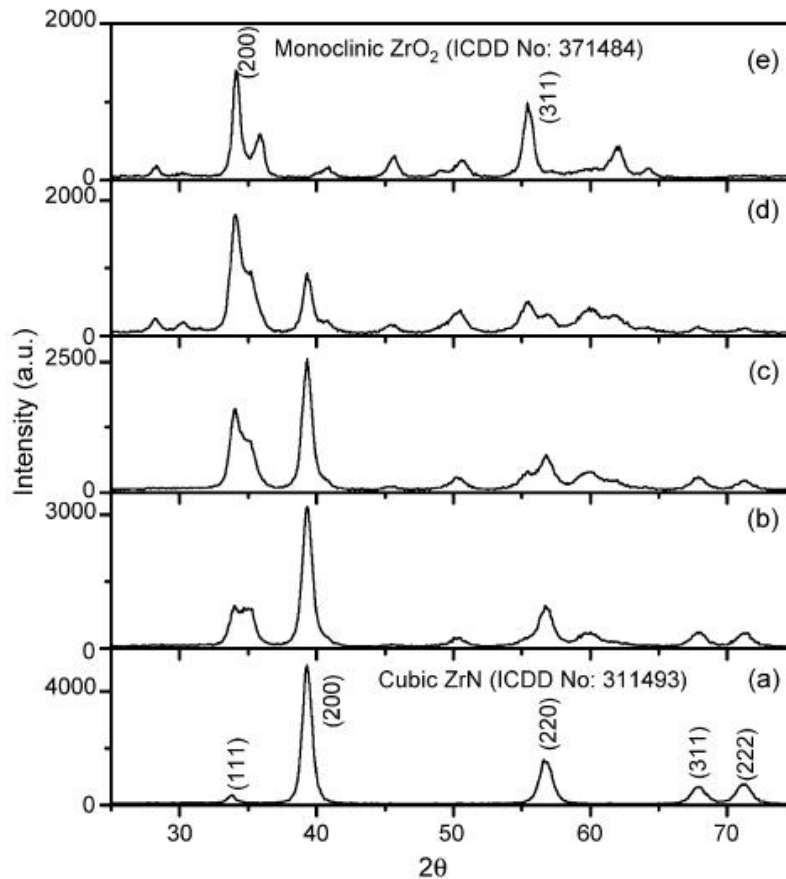


Figure I-26 : Spectres GIXRD des couches ZrN/Si, (a) ZrN déposé, (d), (c) et (d) oxydée à 475°C pendant 6, 8 et 10 h, (e) couche oxydée complètement (Reddy et al. 2007)

#### I.5.4. Diffusion

Nous avons vu que la réactivité de l'oxygène avec le zirconium est plus forte que celle de l'azote. A cela s'ajoute la diffusion de l'oxygène en milieu solide qui est aussi plus élevée. Cela a été observé lors de la formation d'un oxynitride de Zr à partir d'une zircone cubique stabilisée par de l'yttrium (Kilo et al. 2004; Kilo et al. 2007; Kilo et al. 2008), ainsi que lors de la transformation de la zircone quadratique vers la cubique par l'addition d'azote (Chung et al. 1999; Deghenghi et al. 2003). Les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'azote dans les deux composés sont repris dans le Tableau I-4 pour différentes températures. Le coefficient de diffusion de l'oxygène peut être deux et à trois ordres de grandeur supérieur à celui de l'azote à la même température. Pemsler observe aussi une diffusion plus importante de l'oxygène lorsqu'il compare la vitesse de déplacement de l'interface métal/oxyde et d'une particule de ZrN formée dans une couche d'oxyde de zirconium (Pemsler 1958).

Par ailleurs, Lerch *et al.* concluent qu'à 1400°C la vitesse de diffusion de l'azote dans la zircone pure est inférieure de trois ordres de grandeur à celle de l'oxygène (M. Lerch et al. 1996).

| Coefficients de diffusion dans un composé d'oxynitride de Zr <sup>(1)</sup> et la zircone cubique (stabilisée par Y et N) <sup>(2, 3)</sup> |  |  |                                      |                                      |
|---|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Température   | D <sub>oxygène</sub> (m <sup>2</sup> /s) | D <sub>azote</sub> (m <sup>2</sup> /s) |                                      |                                      |
| 800°C   | <sup>(1)</sup> 1.0x10 <sup>-11</sup>     | <sup>(1)</sup> 1.9x10 <sup>-14</sup>   | <sup>(2)</sup> 1.2x10 <sup>-14</sup> | <sup>(3)</sup> 3.3x10 <sup>-15</sup> |
| 900°C   | <sup>(1)</sup> 2.3x10 <sup>-11</sup>     | <sup>(1)</sup> 1.2x10 <sup>-13</sup>   | <sup>(2)</sup> 6.6x10 <sup>-14</sup> | <sup>(3)</sup> 1.6x10 <sup>-14</sup> |
| 1000°C  | <sup>(1)</sup> 5.0x10 <sup>-11</sup>     | <sup>(1)</sup> 6.0x10 <sup>-13</sup>   | <sup>(2)</sup> 2.7x10 <sup>-13</sup> | <sup>(3)</sup> 5.8x10 <sup>-14</sup> |

**Tableau I-4 : Coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'azote dans différents composés : (1) (Kilo et al. 2008), (2) (Chung et al. 1999) et (3) (Deghenghi et al. 2003)**

Les travaux repris dans ce paragraphe montrent que le système Zr-O-N est complexe, et que lorsque l'azote réagit avec des zircons de différentes natures, les effets peuvent être nombreux et complexes. De la même manière, nous pouvons nous attendre à ce qu'il réagisse avec l'oxyde formé sur les alliages de Zr sous atmosphère d'air, et qu'il ait une influence déterminante sur la composition et la stabilité des phases dans les couches. Cela sera à prendre en compte pour l'interprétation des résultats de notre étude.

## I.6. Conclusions

Même si l'oxydation du zirconium et ses alliages est étudiée depuis longtemps, il reste encore des zones d'ombre, notamment par rapport à la compréhension du mécanisme d'oxydation sous atmosphère d'air à haute température. Bien que les travaux réalisés récemment donnent des résultats cinétiques riches permettant d'expliquer la dégradation accélérée des alliages en condition accidentelle, l'absence d'études dédiées à la caractérisation structurale, chimique et mécanique de ces oxydes rend difficile la compréhension du mécanisme d'oxydation et la comparaison avec les oxydes formés en conditions REP.

L'alliage M5<sup>®</sup> présente une meilleure résistance à l'oxydation que l'alliage Zircaloy-4 en conditions REP et en conditions accidentelles. Cette différence de comportement est liée à différents facteurs : les éléments d'alliages qui entraînent des conséquences sur le couple de propriétés mécaniques/oxydation, l'évolution des contraintes de compression dans l'oxyde lors de sa croissance qui serait à l'origine de la transition cinétique, ainsi que sur les phases présentes dans les oxydes, et plus précisément la zircone quadratique qui retarderait la transition cinétique.

Il paraît évident que pour évaluer les mécanismes d'oxydation de ces alliages, il est nécessaire de connaître la structure de l'oxyde et ses liens avec les propriétés mécaniques, physico-chimiques et morphologiques. L'azote provenant de l'atmosphère oxydante constitue un paramètre important qui contribuerait à affecter les mécanismes d'oxydation en accélérant la vitesse d'oxydation et en formant de composés complexes dans l'oxyde.



---

## **Chapitre II**

### **Matériaux et méthodes expérimentales**

---



## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les principales caractéristiques des matériaux étudiés. Puis, nous détaillons les procédures expérimentales utilisées pour préparer et caractériser les couches d'oxyde.

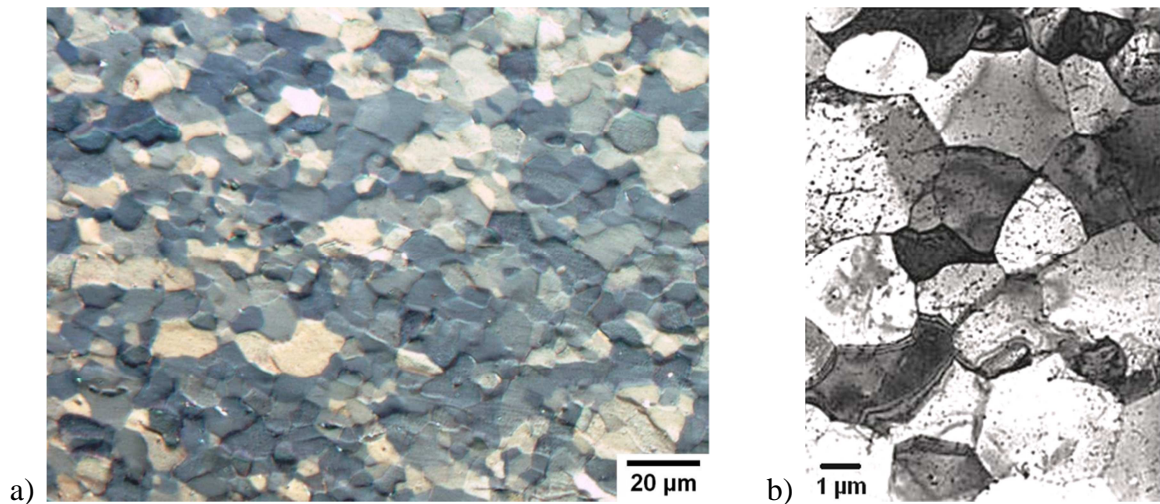
## II.2. Matériaux étudiés

Les matériaux de cette étude ont été choisis dans le but de comparer les comportements d'alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup> lors d'oxydations sous air à haute température. Le Zircaloy-4 a été réceptionné sous forme de tubes de gainage de géométrie REP 17x17 et de plaques. Les tubes sont disponibles dans deux états métallurgiques différents : l'état détendu (noté, dans la suite, SRA pour *Stress Relieved Annealed*) et l'état recristallisé (noté RXA pour *Recrystallized Annealed*). Les plaques de Zircaloy-4 et les tubes de M5<sup>®</sup> ont été réceptionnées sous forme recristallisée. La composition chimique des matériaux étudiés est donnée dans le Tableau II-1 (données AREVA CEZUS).

| Matériau               | Sn      | Nb      | Fe     | Cr     | O             | C         | Si      | S         | Zr         |
|------------------------|---------|---------|--------|--------|---------------|-----------|---------|-----------|------------|
| Zy-4 RXA (tube)        | 1.3 %   | <40 ppm | 0.22 % | 0.11 % | 0.14 %        | 120 ppm   | 87 ppm  | 16-28 ppm | complément |
| Zy-4 SRA (tube)        | 1.32 %  | <40 ppm | 0.21 % | 0.11 % | 0.141 %       | 134 ppm   | 88 ppm  | 13-20 ppm | complément |
| M5 <sup>®</sup> (tube) | <30 ppm | 1.00 %  | 0.03 % | 40 ppm | 0.139-0.149 % | 20-26 ppm | -       | 14-18 ppm | complément |
| Zy-4 RXA (plaque)      | 1.33 %  | <40 ppm | 0.21 % | 0.11 % | 0.124 %       | 130 ppm   | 100 ppm | 5-10 ppm  | complément |

*Tableau II-1 : Composition chimique des alliages de zirconium étudiés (fractions massiques)*

Les microstructures des alliages Zircaloy-4 recristallisé (réceptionné sous forme de plaque) et M5<sup>®</sup> (tube) sont données respectivement en Figure II-1a-b. Les deux micrographies présentent des grains relativement équiaxes. La taille moyenne de grain est estimée être de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$ .



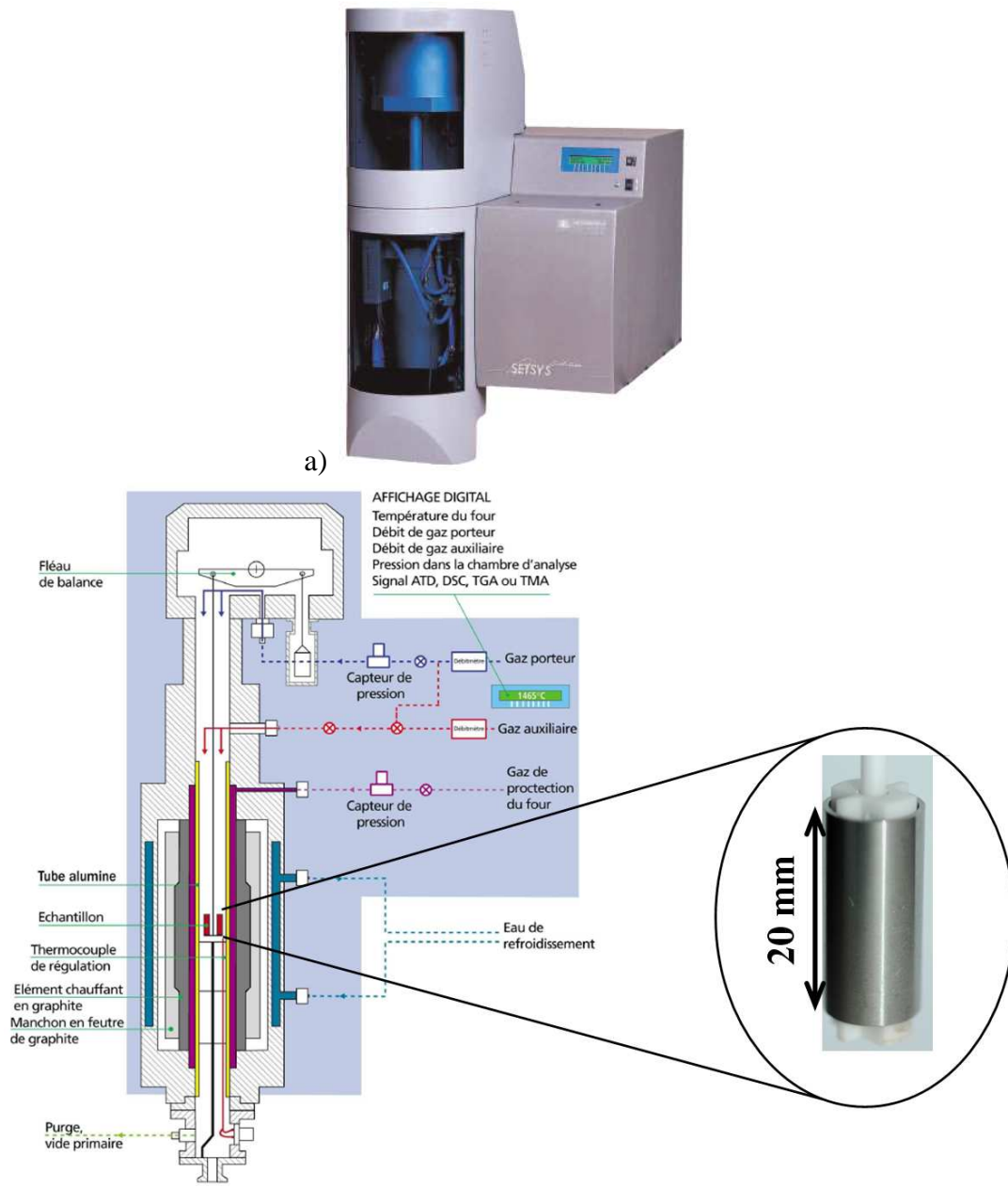
*Figure II-1 : Microstructures des alliages a) Zircaloy-4 recristallisé observée en microscopie optique en mode lumière polarisée (Krebs et al. 2011) et b) M5<sup>®</sup> observée en MET (Mardon et al. 2000)*

### II.3. Oxydations en thermobalance

Les échantillons des différents alliages étudiés ont été oxydés sous atmosphère d'air synthétique en conditions isothermes dans une thermobalance. Dans le paragraphe suivant nous présentons l'appareil utilisé, ses performances en termes de régulation et la procédure adoptée pour interpréter les courbes de cinétique d'oxydation.

#### II.3.1. Procédure expérimentale

Les oxydations sont réalisées dans une thermobalance SETARAM SETSYS Evolution disponible dans les locaux de l'IRSN. La photo de l'appareil est présentée en Figure II-2a. Les tronçons de gaine réceptionnés sont d'abord découpés en échantillons de 20 mm de longueur (voir la photo d'un échantillon vierge en Figure II-2b). Après ébavurage et nettoyage, chaque échantillon est suspendu verticalement au fléau de l'appareil puis positionné dans le four vertical en alumine, comme représenté sur le schéma de la Figure II-2b. La température du four est régulée par deux thermocouples de type Pt-6%Rh/Pt-30%Rh. Le premier (noté T four dans la suite) est placé en dessous de l'échantillon. Le second (noté T échantillon) est situé à une distance d'environ 1 mm de la surface interne de l'échantillon et à une hauteur d'environ 6 mm par rapport au bas de l'échantillon. Le flux de gaz dans le four est contrôlé par deux débitmètres. L'évolution de la masse de l'échantillon est mesurée précisément (résolution proche de  $10^{-3}$  mg) et de manière continue grâce au système d'acquisition.



**Figure II-2 : Themobalance SETARAM SETSYS Evolution, a) vue d'ensemble et b) schéma de l'appareil et photo d'un échantillon de gaine suspendu au fléau**

Les oxydations isothermes sont réalisées dans un intervalle de température compris entre 800°C et 1000°C avec des temps d'exposition à l'air variables. Après un pompage en vide primaire et un balayage d'argon dans l'enceinte du four, les oxydations sont contrôlées par des séquences programmées. Chaque montée en température se déroule à une vitesse de 20°C/min sous argon (débit d'Ar de 500 mL/min) afin d'éviter la formation d'oxyde en condition non isotherme. Arrivé à la température de palier choisie, une attente de 5 minutes est observée (toujours sous atmosphère protectrice) afin de stabiliser la température de l'enceinte. L'air sec synthétique est ensuite injecté dans le four à un débit relativement important (entre 500 et 1000 mL/min) afin :



- de limiter l'augmentation de la température lorsque que l'air entre en contact avec le tube métallique (on rappelle que la réaction d'oxydation  $Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$  est fortement exothermique,  $\Delta H = -1100 \text{ KJ/mol}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) ;
- que l'oxygène soit en excès dans le four (environ 30 fois la quantité susceptible de réagir avec la gaine) et ainsi éviter un possible phénomène de nitruration de la gaine généré par un appauvrissement en oxygène.

Les oxydations sont stoppées à des instants précis, lorsque la prise de masse mesurée est celle souhaitée. Pour cela de l'argon est de nouveau injecté dans l'enceinte et le four est coupé.

### II.3.2. Etanchéité du système

Lors de toute oxydation isotherme, il est nécessaire de minimiser une éventuelle prise de masse de l'échantillon lors des étapes de chauffage et de refroidissement. C'est pourquoi l'argon est utilisé comme gaz inerte lors de ces deux étapes. Les évolutions de la prise de masse ( $\Delta m/S$ ) et de la température mesurée par le deuxième thermocouple ( $T$  échantillon), lors d'une montée à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  et d'un maintien de 10 minutes à  $1000^\circ\text{C}$  suivi d'un refroidissement (le tout sous argon) sont tracées en fonction du temps sur la Figure II-3. Malgré toutes les précautions prises, ces mesures montrent clairement que l'échantillon de gaine prend de la masse lors de ce cycle thermique ( $\Delta m/S = 1.5 \text{ g/m}^2$  à la fin du cycle, soit une épaisseur d'oxyde équivalente à  $1 \mu\text{m}$ ) et donc qu'il réagit avec les impuretés présentes dans le gaz et/ou dans l'enceinte du four. Cet oxyde se forme essentiellement à haute température puisque la vitesse d'oxydation augmente exponentiellement avec la température. Cette épaisseur de  $1 \mu\text{m}$  d'oxyde formée pendant la phase sous argon d'un essai est une limite haute (puisque nos essais d'oxydation sont réalisés à des températures inférieures ou égales à  $1000^\circ\text{C}$ ) qui nous semble acceptable compte tenu que l'épaisseur minimale des couches que nous étudions est de  $5 \mu\text{m}$ .

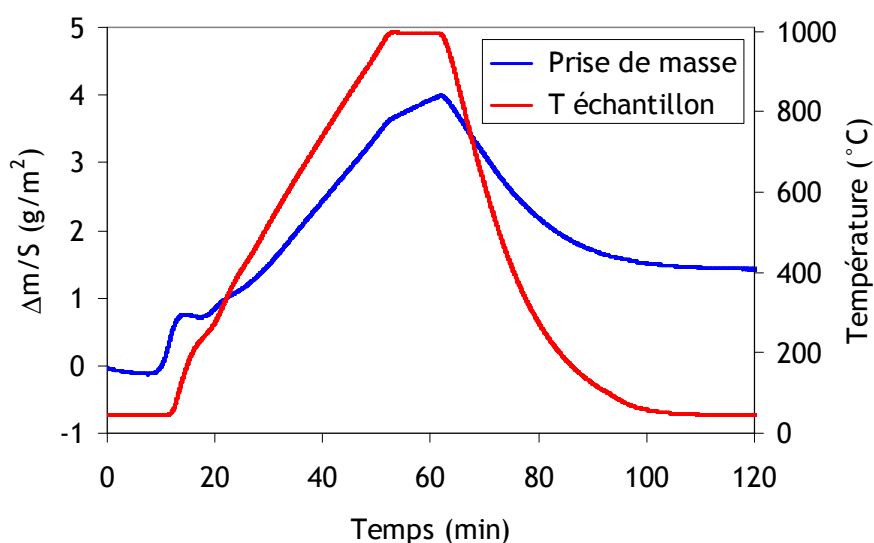


Figure II-3 : Prise de masse mesurée lors d'un cycle thermique sous argon

### II.3.3. Analyse de la régulation

Dans cette partie, nous analysons la régulation de la température du four en comparant deux vitesses de chauffage, nous mettons en évidence les phénomènes associés à l'injection d'air, et nous nous intéressons aux vitesses de refroidissement mesurées à la fin d'un cycle d'oxydation.

Les graphiques de la Figure II-4a-b montrent l'évolution des températures mesurées par les thermocouples T four et T échantillon, et de la température de consigne lors d'une transition d'un chauffage à vitesse constante (respectivement à 20°C/min et à 60°C/min) vers un palier isotherme à 800°C. Dans les deux cas, juste avant le palier isotherme, les températures relevées par les thermocouples sont inférieures à la température de consigne. Arrivé au palier isotherme, à une vitesse de 20°C/min, les températures relevées par les thermocouples ne sortent pas d'un intervalle compris entre 806 et 799°C, et il faut environ 3 minutes pour que la température de consigne soit atteinte. A 60°C/min, cet intervalle s'étale entre 814 et 797°C, il faut alors environ 5 minutes pour atteindre la consigne. On peut s'attendre à ce que des dépassements plus importants apparaissent lorsque la température du palier isotherme augmente. Afin de les limiter, on utilisera une vitesse de chauffage de 20°C/min.

L'injection de l'air dans l'enceinte du four entraîne aussi des variations de température. Les températures mesurées par les thermocouples lors d'un palier à 800°C au moment d'un changement d'atmosphère Ar/air sont données en Figure II-4c. A l'instant de l'injection, les températures augmentent très rapidement d'environ 5 à 20°C. Cela est dû à l'enthalpie de réaction d'oxydation du Zr, qui génère une courte mais vive augmentation de la température pendant la phase d'oxydation rapide du métal « nu » exposé à l'air. Les températures se stabilisent à nouveau environ 10 minutes après l'injection d'air.

La Figure II-4d donne les températures relevées par les thermocouples (T four et T échantillon) au moment du refroidissement. La vitesse de refroidissement instantanée est donnée à titre indicatif, le long de la courbe. Entre 800 et 500°C (température en dessous de laquelle on peut raisonnablement considérer qu'il n'y a plus de réaction d'oxydation), la vitesse moyenne de refroidissement est d'environ 45°C/min.

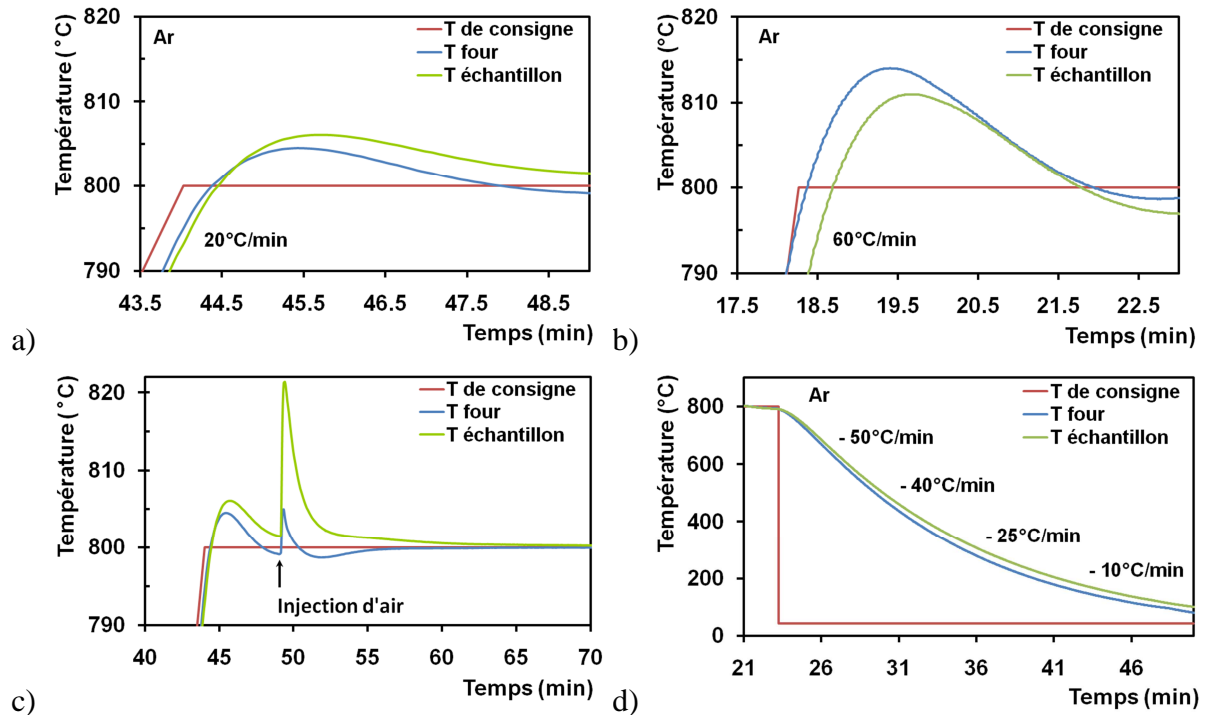
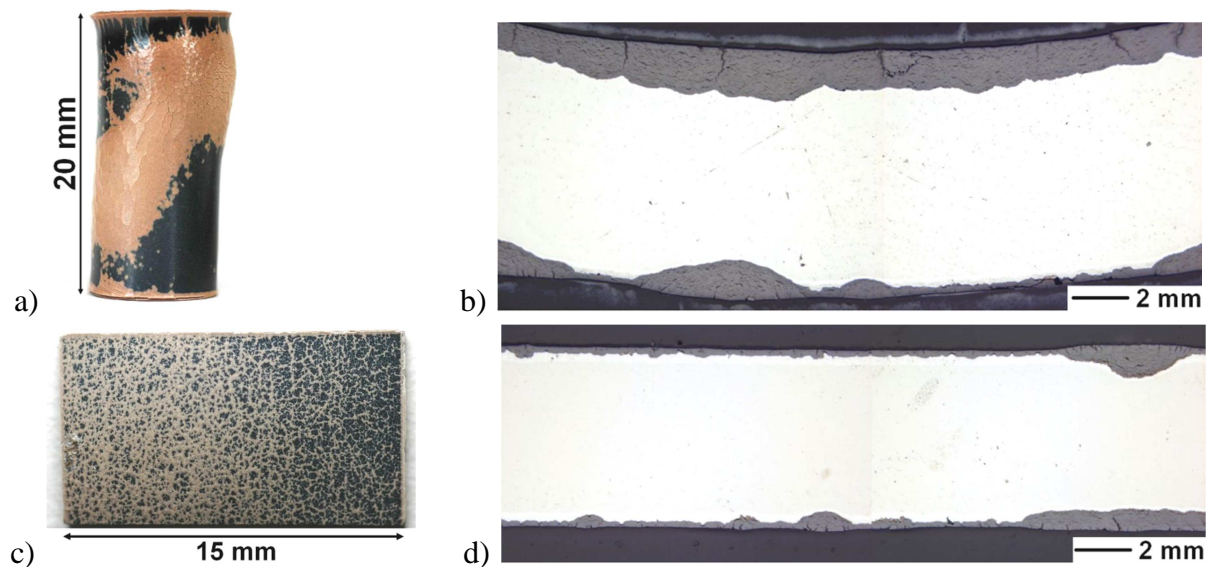


Figure II-4 : Températures de consigne, du four et de l'échantillon relevées par les thermocouples au cours a) d'une transition chauffage à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  - palier isotherme à  $800^{\circ}\text{C}$ , b) d'une transition chauffage à  $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ /palier isotherme à  $800^{\circ}\text{C}$ , c) d'un changement d'atmosphère Ar/air lors d'un palier isotherme à  $800^{\circ}\text{C}$ , et d) d'un refroidissement continu

### II.3.4. Analyse des courbes d'oxydation

Les macrographies de la Figure II-5a-c illustrent l'hétérogénéité de l'oxyde formé sur la surface de deux échantillons respectivement de gaine et de plaque Zy-4, après oxydation sous air à  $800^{\circ}\text{C}$ . Les micrographies de la Figure II-5b-d révèlent des couches d'oxyde, d'épaisseurs très variable (et donc des niveaux d'avancement de l'oxydation localement différents) et confirment les hétérogénéités macroscopiques.



**Figure II-5 : a-c) Macrographies et b-d) micrographies de deux échantillons de gaine et plaque de Zy-4 après oxydation sous air à 800°C**

Les données mesurées en thermobalance donnent la prise de masse globale sur la totalité de l'échantillon. Une vitesse moyenne d'oxydation peut donc être calculée par dérivation par rapport au temps de cette prise de masse globale.

La Figure II-6a illustre la cinétique d'oxydation d'une gaine à 850°C sous air. Les courbes rouge, bleue et verte correspondent respectivement à la température mesurée sur l'échantillon, à sa prise de masse et à sa dérivée qu'on appellera dans la suite vitesse d'oxydation.

La cinétique observée est caractéristique des oxydations pour des températures comprises entre 600°C et 1000°C. Lors de l'injection de l'air dans le four ( $t = 0$ ), on remarque un pic d'oxydation intense et une élévation significative de la température. Ces phénomènes provoquent une accélération de l'oxydation (Leistikow & Berg 1987). Après le pic d'oxydation, la prise de masse suit un comportement parabolique à cubique typique du régime pré-transitoire. La vitesse d'oxydation est pilotée par la diffusion anionique de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde protectrice dont l'épaisseur croît. La vitesse diminue jusqu'à une valeur minimum, puis augmente lorsque la couche protectrice se fissure. La position temporelle du minimum de la vitesse donne l'instant de la transition cinétique. La Figure II-6b montre en détail le positionnement de cet instant à l'aide de l'inverse de la vitesse d'oxydation. Après la transition cinétique, la vitesse d'oxydation augmente.

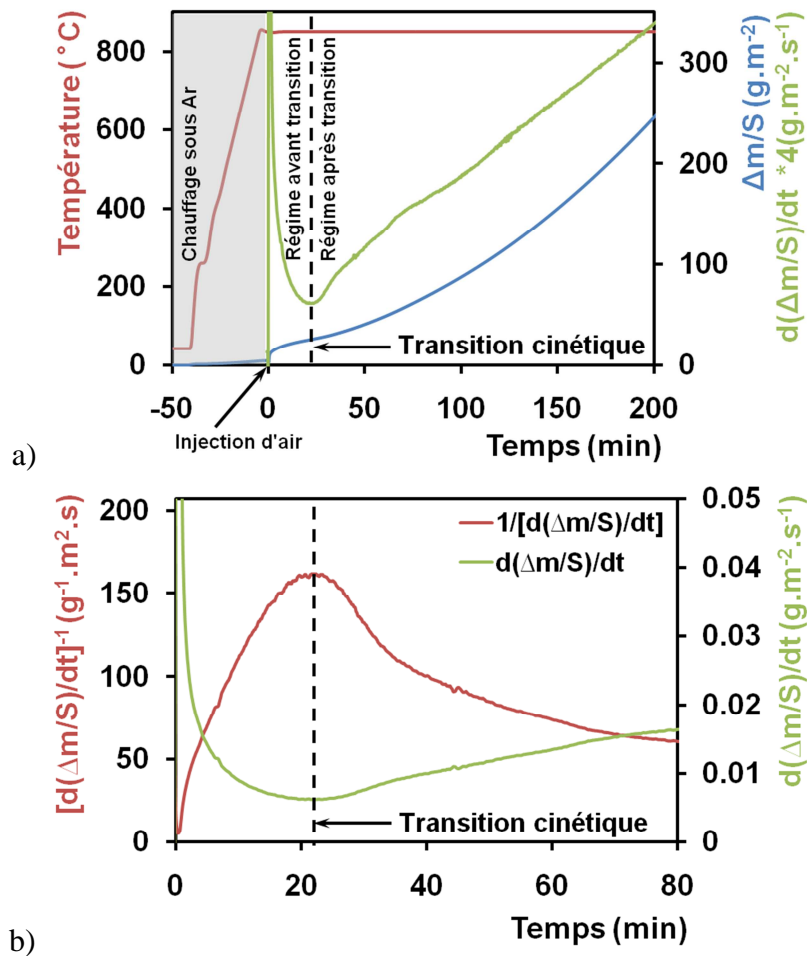


Figure II-6 : a) Cinétique d'oxydation isotherme à 850°C sous air d'un échantillon de Zy-4 (température mesurée, prise de masse et sa dérivée colorée respectivement en rouge, bleu et vert), b) dérivée de la prise de masse et son inverse détaillées en zone de transition cinétique

## II.4. Méthodes de caractérisation

Les durées des oxydations ont été choisies de manière à disposer de couches d'oxyde pré- et post-transitoires de différentes épaisseurs. Les échantillons sont ensuite préparés pour être caractérisés par différentes techniques : macroscopie et microscopie optique, microscopie électronique à balayage, spectroscopie micro-Raman, diffraction de rayons X, microsonde électronique (EPMA), spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) et analyse par réaction nucléaire (NRA). Dans la suite, nous présentons le protocole de préparation métallographique et le principe des principales techniques de caractérisation. Les résultats obtenus par réaction nucléaire n'ayant pas donné des résultats probants, le principe de ces mesures et leurs exploitations ne seront donc pas commentés dans la suite de ce document.

#### II.4.1. Préparation métallographique des échantillons

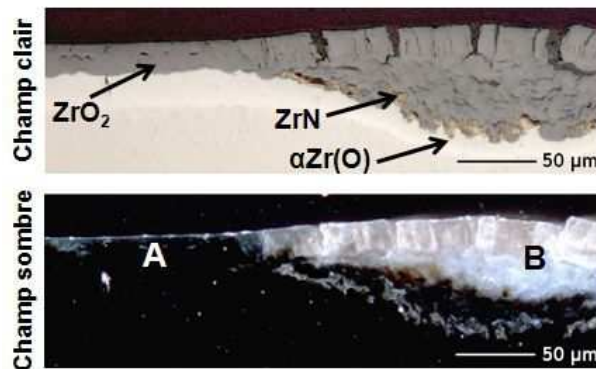
Pour caractériser les couches d'oxydes formées sur les échantillons, un protocole standard est appliqué afin d'obtenir des poli-miroirs métallurgiques. Les échantillons sont d'abord découpés perpendiculairement à la surface (coupe radiale le plus souvent), puis enrobés dans de la résine. Ils sont ensuite polis mécaniquement jusqu'au papier abrasif 4000, suivi d'une finition avec des suspensions diamantées (3 $\mu$ m puis 1 $\mu$ m), et finalement d'un polissage mécano-chimique avec une suspension de silice colloïdale pendant environ 5 minutes. Puis, ils sont abondamment rincés à l'eau et soigneusement séchés.

Pour les échantillons analysés à la microsonde électronique de Castaing ou au MEB, une fine couche de carbone (de quelques nanomètres) est déposée sur la surface de ces échantillons.

#### II.4.2. Macroscopie et microscopie optique, et microscopie électronique à balayage

Un appareil photo classique équipé d'une optique macro et de flashes additionnels est utilisé pour caractériser les échantillons macroscopiquement.

Un microscope LEICA IM50 équipé d'une caméra couleur haute résolution (2080  $\times$  1544 pix<sup>2</sup> soit une surface de 143  $\times$  106  $\mu$ m<sup>2</sup> en grossissement  $\times$ 500) est utilisé pour les observations métallographiques. Les modes champ clair et champ sombre sont utilisés respectivement afin de révéler la morphologie de l'oxyde, et pour différencier les zones denses des zones poreuses (voir exemples en Figure II-7).



*Figure II-7 : Micrographies en champ clair et champ sombre révélant la présence d'un oxyde avec une zone dense (A) et une autre poreuse (B)*

La microscopie électronique à balayage utilise les électrons émis par l'interaction du faisceau incident (constitué d'électrons dits « primaires ») avec l'échantillon, pour constituer une image. En effet, certains électrons primaires sont diffusés de manière élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique ; ce sont les électrons dits « rétro diffusés ». Au cours du choc, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit « secondaire ». Après avoir été captés par des détecteurs, les électrons secondaires permettent de constituer des images à contraste topographique (images dites « SE » pour « Secondary Electrons ») et les électrons

rétro diffusés permettent de réaliser des images à contraste chimique (images dites « BSE » pour « Back Scattered Electrons »).

### II.4.3. Spectroscopie et imagerie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de plus en plus utilisée pour la caractérisation de matériaux. Cette méthode possède en effet de nombreux atouts. Elle est tout d'abord non destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer facilement à des systèmes réels. De plus, l'échantillon n'est pas dégradé par une préparation spécifique. Elle est maintenant facile à mettre en œuvre, et ne requiert qu'une faible quantité de matière par échantillon. Les durées d'acquisition des spectres sont faibles, en général de l'ordre de la seconde à quelques dizaines de secondes. Elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas (échantillons monocristallins, matériaux hétérogènes, matériaux composites...). Elle est également sensible à la cristallinité des matériaux, permettant en particulier l'identification et l'étude de matériaux « amorphes », matériaux pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à mettre en œuvre.

Elle peut être couplée plus ou moins facilement avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures *in situ*, permettant de travailler en milieu « hostile », notamment à haute température ou haute pression, ou plus simplement sous atmosphère contrôlée.

Les nombreux développements instrumentaux ont permis l'essor de la spectrométrie Raman depuis une vingtaine d'années, et en particulier dans le domaine de l'imagerie. La résolution spatiale voisine du micron permet en effet des analyses topologiques ou cartographiques d'excellente qualité avec des durées d'acquisition sans cesse plus courtes.

Cette technique de caractérisation est la principale utilisée dans cette étude, aussi nous la présentons en détail dans ce paragraphe.

#### II.4.3.1. Approche classique

Lorsqu'on éclaire une molécule ou un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, la radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Dans ce dernier cas, il peut y avoir alors une diffusion élastique (diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une petite fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus correspond à la diffusion Raman et génère soit des radiations décalées vers les basses fréquences appelées Stokes soit des radiations à hautes fréquences appelées anti-Stokes. Lorsqu'un cristal est excité par un champ électrique (radiation excitatrice), les électrons se déplacent par rapport à leur noyau créant un moment dipolaire électronique. Pour de faibles champs, la polarisation  $\mathbf{P}$  est proportionnelle au champ  $\mathbf{E}$  :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$$

$\chi$  est le tenseur de susceptibilité diélectrique. Il représente la capacité à se déformer de l'ensemble des nuages électroniques. Le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre (i.e. les vibrations du réseau atomique) module la susceptibilité électronique. Pour de faibles amplitudes  $U$  de vibration de fréquence  $\Omega$ , cette dépendance peut s'écrire au premier ordre :

$$\chi = \chi_0 + \left( \frac{\partial \chi}{\partial U} \right) U, \text{ avec } U = U_0 \cos(q \cdot r - \Omega t)$$

Le champ électrique incident s'écrit :

$$E = E_0 \cos(k_i \cdot r - \omega_i t)$$

où  $k_i$  et  $\omega_i$  sont respectivement le vecteur d'onde et la pulsation de l'onde incidente. La combinaison des deux équations précédentes permet d'explicitier le moment dipolaire induit sous la forme :

$$P = \varepsilon_0 \chi_0 E_0 \cos(k_i \cdot r - \omega_i t) + \frac{\varepsilon_0 E_0 U_0}{2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial U} \right) \{ \cos[(k_i + q) \cdot r - (\omega_i + \Omega)t] + \cos[(k_i - q) \cdot r - (\omega_i - \Omega)t] \}$$

Cette dernière équation montre qu'au premier terme est associé une radiation de fréquence  $\omega_i$ . Cette radiation est la radiation Rayleigh. Le second terme traduit l'émission de deux rayonnements de fréquence  $\omega_i - \Omega$  et  $\omega_i + \Omega$  qui correspondent respectivement aux rayonnements Stokes et anti-Stokes.

Même si l'analyse rigoureuse des processus ne peut se faire que dans le cadre de la physique quantique, cette approche classique permet déjà de mettre en lumière les lois de conservation qui régissent la diffusion Raman au premier ordre dans un cristal:

$$\omega_i = \omega_d \pm \Omega \quad \text{et} \quad k_i = k_d \pm q$$

$\omega_i$  et  $k_i$  caractérisent le rayonnement incident,  $\omega_d$  et  $k_d$  le rayonnement diffusé, et  $\Omega$  et  $q$  la vibration du réseau.

Ainsi, la diffusion Raman est due à une modulation de la polarisabilité par les vibrations du réseau. Ce mécanisme est illustré sur les schémas de la Figure II-8. Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule ou le cristal (et perte d'énergie pour le photon) : on retrouve le rayonnement Stokes (Figure II-8b). Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence supérieure à la fréquence incidente, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule ou le cristal (et gain d'énergie pour le photon) : on retrouve le rayonnement anti-Stokes (Figure II-8c). A



température ambiante, l'intensité de la diffusion anti-Stokes est faible car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann (Barbillat et al. 1999). C'est pourquoi sauf besoin spécifique (mesure de température en particulier) on ne considérera que les raies Stokes, plus intenses.

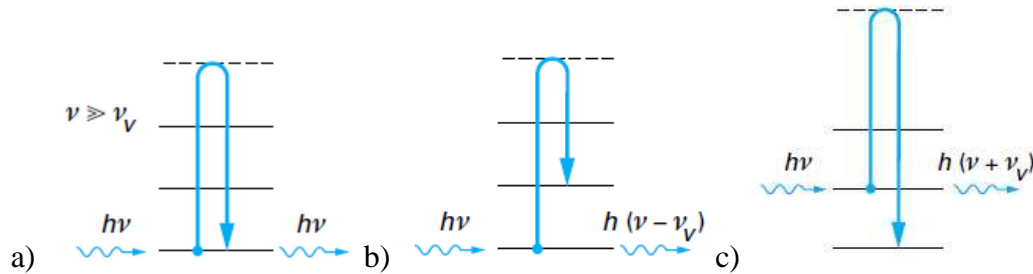


Figure II-8 : Mécanisme de diffusion a) Rayleigh, b) Raman Stokes, et c) Raman anti-Stokes (Barbillat et al. 1999)

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé. Si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et elle est nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé en nombre d'onde (voir l'exemple d'un spectre Raman en Figure II-9). L'échelle des spectres Raman devient ainsi commune avec celle des spectres infra-rouge. Le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Avec  $\lambda$ , la longueur d'onde de la radiation en cm,  $\nu$ , la fréquence de la radiation en Hz et  $c$ , la vitesse de la lumière dans le vide  $3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$ .

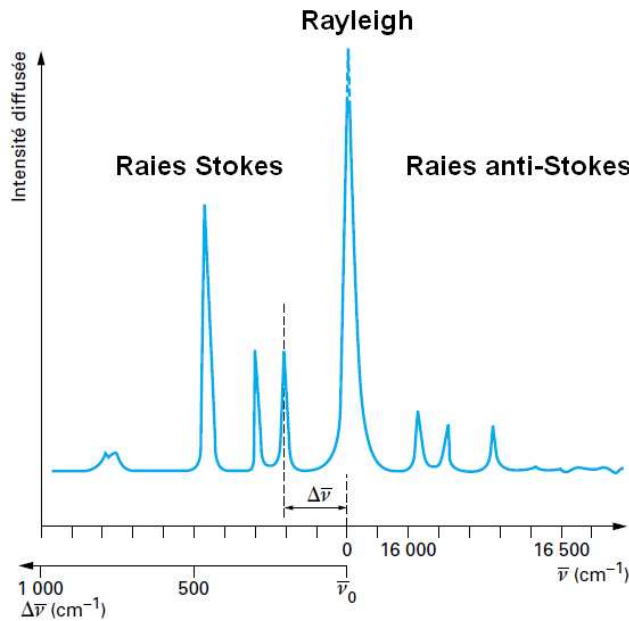


Figure II-9 : Exemple de spectre Raman avec  $\bar{\nu}$  le nombre d'onde absolu,  $\Delta\bar{\nu}$  le nombre d'onde relatif, et  $\bar{\nu}_0$  la radiation de l'excitatrice ((Barbillat et al. 1999)

#### II.4.3.2. Instrumentation

La majeure partie des mesures présentées dans ce document a été effectuée sur deux spectromètres Renishaw RM1000 et InVia (voir l'image d'un spectromètre équivalent en Figure II-10a). Pour ce type de mesures, ces spectromètres représentent un parfait compromis entre luminosité et qualité du signal. Deux spectromètres Jobin-Yvon T64000 ont été utilisés plus ponctuellement, pour travailler avec d'autres raies excitatrices que celle disponible sur les spectromètres Renishaw. Ils ne seront pas décrits dans les détails ici. La Figure II-10b illustre les éléments optiques communs aux deux spectromètres Renishaw. Les principaux éléments sont :

- La source laser dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon à analyser par une optique appropriée. Au cours de cette étude, nous avons utilisé principalement des lasers  $\text{Ar}^+$  avec une raie excitatrice dans le visible (longueur d'onde,  $\lambda = 514 \text{ nm}$ ). Le laser est alors polarisé verticalement sur l'échantillon. Un jeu de filtres de densité permet d'obtenir un faisceau incident de puissance variable focalisé sur l'échantillon à étudier.
- La platine porte-échantillon qui permet de se déplacer dans les trois directions de l'espace, avec un pas de déplacement mécanique minimal de  $0.1 \mu\text{m}$ .
- Le microscope et ses objectifs. Ici, l'objectif sert simultanément à focaliser le faisceau laser sur l'échantillon et à collecter la lumière diffusée. Différents grandissements sont disponibles, depuis le 5x jusqu'au 50x. Notons que le volume sondé et l'intensité du signal dépendront de l'ouverture numérique de l'optique (qui est proportionnelle à l'angle de collection de la lumière).
- Le système de rejection de l'excitatrice. Ici, il s'agit de filtres de « notch » ou « edge » qui coupent le rayonnement soit de part et d'autre de l'excitatrice (filtre notch), soit au-

dessus de l'excitatrice (filtre edge). L'utilisation de tels filtres permet d'obtenir des spectromètres très lumineux. Par contre, leur fréquence de coupure est voisine de  $100 - 150 \text{ cm}^{-1}$ , selon le réglage du filtre et sa vétusté. On perd donc la partie basse fréquence des spectres.

- Le spectromètre qui sert à disperser en fréquence la lumière diffusée. Différents réseaux (1800 et 2400 traits/mm) assurent ce rôle.
- Le détecteur qui est ici une caméra CCD (pour *Charge Coupled Device*). Cette caméra est une matrice de 525 x 512 pixels.

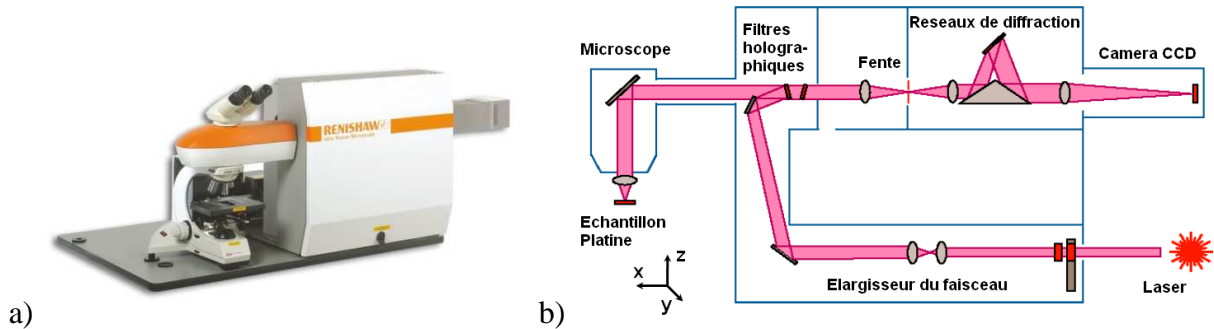


Figure II-10 : a) Vue d'ensemble d'un spectromètre Raman Renishaw, et b) schéma de principe de l'appareil

On notera enfin que ce spectromètre est confocal. La confocalité n'est pas classiquement assurée par la présence d'un pinhole sur le trajet de la lumière diffusée (voir *résolution axiale* en paragraphe suivant). Ici, le filtrage spatial est assuré par la fente d'entrée du spectromètre pour une des directions, et par la réduction du nombre de lignes lues sur le CCD dans la seconde direction. Le fait de disposer d'un microscope confocal permet d'améliorer la résolution spatiale, qu'elle soit latérale ou axiale. Nous n'avons pas travaillé en conditions confocales au cours de ce travail car la perte de signal associée est trop pénalisante.

#### II.4.3.3. Résolution spectrale et résolution spatiale

Tout au long de cette étude, nous ferons appel à l'imagerie Raman pour caractériser les couches d'oxyde formées. Les caractérisations par spectroscopie Raman sont basées sur l'analyse des fréquences, des largeurs et des intensités des raies des spectres enregistrés. Dans le cadre de caractérisations locales, il est nécessaire de connaître les différents paramètres expérimentaux inhérents à l'appareillage tels que la résolution spectrale et spatiale.

##### Résolution spectrale

On trouvera différentes définitions de la résolution spectrale. Celle-ci peut traduire la capacité à résoudre deux fréquences. Outre les paramètres inhérents aux matériaux, cette résolution dépendra principalement de paramètres instrumentaux : largeurs des fentes, dispersion du ou des réseaux, distance focale du spectromètre. Plus le spectromètre est résolutif, moins il sera lumineux. La résolution spectrale peut aussi traduire la précision avec laquelle on peut extraire la fréquence d'une raie. Cette précision dépendra du matériau ou du système étudié.

Elle peut être bonne à très bonne dans le cas de matériaux présentant des raies fines, intenses et séparées. Dans ce cas, différentes études menées au laboratoire sur du silicium et sur du diamant ont montré que cette précision peut être aussi bonne que  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ . La précision dépend alors essentiellement du rapport signal sur bruit de la mesure.

Dans notre cas, les mesures montreront qu'il est nécessaire d'extraire les fréquences de raies non isolées, et souvent peu intenses, comme ce sera le cas des doublets haute et basse fréquence de la zirconite monoclinique. Les images Raman montreront que la précision peut encore être relativement bonne, meilleure que  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , à la condition d'utiliser des durées d'acquisition suffisantes. Notons que l'écart entre deux pixels consécutifs sur le CCD est compris entre  $0.9 \text{ cm}^{-1}$  à  $1.7 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du réseau.

Les fréquences sont obtenues après ajustement des raies par des fonctions spécifiques. Nous y reviendrons dans le chapitre suivant. L'obtention de ces fréquences est nécessaire notamment pour remonter aux états de contraintes dans la zirconite.

### Résolution spatiale

La résolution spatiale, plus précisément le volume sondé lors de l'analyse ponctuelle sous microscope est définie par deux composantes : la résolution latérale et la résolution axiale.

Dans le cas le plus favorable (analyse d'un monocristal ou d'un matériau optiquement homogène), la *résolution latérale* est donnée par la taille du spot lumineux sur l'échantillon. Ce diamètre correspond au diamètre de la tâche d'Airy qui est définie par :

$$\Delta\delta = \frac{1.22 \lambda}{2 ON}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de lumière incident à travers une optique d'ouverture numérique  $ON = 2n \sin\alpha$  ( $n$  est l'indice optique du milieu et  $\alpha$  l'angle sous lequel la lumière est collectée).

Le critère de Rayleigh stipule que deux objets sont distincts (sur une image) si le sommet de la tâche de diffraction de l'un correspond au premier minimum nul de (la tâche de diffraction de) l'autre (Figure II-11).

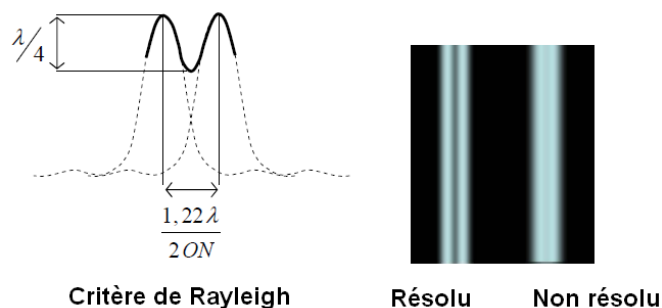


Figure II-11 : Résolution latérale selon le critère de Rayleigh (Romain-Latu 2006)

Outre les imperfections optiques, le fait d'analyser un matériau polycristallin peut contribuer fortement à la dégradation de la résolution latérale. Lorsque la taille de grains est bien plus petite que le diamètre du spot laser, il est plus que probable que les photons incidents puissent « rebondir » entre les différents grains. Il devient alors difficile de déterminer d'où provient le signal. L'analyse des profils ou images nous montrera que la résolution reste voisine du  $\mu\text{m}^2$ . Lors d'un profil ou d'une cartographie, le pas mécanique est un autre paramètre qui détermine en partie le rendu final des détails de l'image. Cette partie est traitée dans le Chapitre III.

Le laser focalisé sur la surface de l'échantillon présente lui une distribution en intensité que l'on assimile à une gaussienne (De Wolf et al. 1996) :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-2(x - x_0)^2}{b^2}\right)$$

$x_0$  est la position à laquelle le spectre est mesuré, et  $b$  est la demi-largeur du faisceau à  $1/e^2$  en intensité.

La *résolution axiale* est en partie donnée par la profondeur de pénétration du laser dans l'échantillon et par les conditions d'analyse, confocales ou non confocales. Elle dépend en premier lieu des propriétés optiques du matériau, et en particulier de son coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'analyse. Dans un solide opaque à la longueur d'onde excitatrice, l'analyse sera une analyse de surface avec une profondeur de pénétration pouvant être aussi faible que quelques dizaines de nanomètres. Dans le cas de matériaux transparents à la longueur d'onde excitatrice, elle est également fixée par l'indice de réfraction du matériau : plus celui-ci est grand, plus la profondeur sondée est importante.

On peut restreindre la profondeur sondée en travaillant en conditions confocales. Rappelons qu'un pinhole est alors placé sur le trajet de la lumière diffusée, et agit comme un filtre spatial, schématiquement en bloquant la lumière provenant d'en dessous ou d'en dessus du plan focal.

Ici aussi, il est évident que la texture de la couche (taille des grains) va influencer fortement sur la profondeur sondée. L'effet sera alors de diminuer la profondeur de pénétration du laser dans la couche. De plus, il est fréquent de détecter dans le même spot plusieurs phases aux propriétés optiques différentes, ce qui complique d'autant plus la détermination de la zone sondée.

Pour nos couches d'oxyde, on estime que la profondeur de pénétration est voisine du  $\mu\text{m}$ , voire moins.

#### *II.4.3.4. Imagerie spectrale*

Différentes techniques d'imagerie spectrale ont été développées et permettent l'obtention d'images Raman de manière plus ou moins rapide. Dans tous les cas, il s'agit d'obtenir point par point, sur l'échantillon, un spectre. L'image est alors reconstruite à partir des informations contenues dans les spectres : intensité, fréquence et largeur des raies.

Dans cette étude, les images ont été obtenues de la manière suivante : le faisceau laser est focalisé ponctuellement sur l'échantillon et on balaye sa surface pas à pas à l'aide de la platine de déplacement micrométrique. En chaque point un spectre complet de la zone éclairée par le faisceau est enregistré.

La mesure consiste alors à définir la zone à analyser, le maillage, et la durée d'acquisition des spectres individuels. La majeure partie des images sont acquises sur des durées comprises entre 10 et 40 heures.

Les logiciels commerciaux WiRE (Renishaw) et LabSpec (Jobin Yvon) ont été utilisés pour la construction des images. Cette partie est aussi traitée plus en détail dans le Chapitre III.

Comme nous l'avons déjà mentionné, les spectromètres Renishaw ont été utilisés lors des acquisitions d'images. La stabilité de ces instruments a été telle que les éventuelles dérives en fréquences ont toujours été inférieures à la précision souhaitée des mesures. Il n'a jamais été nécessaire d'injecter une référence de fréquence dans le trajet optique.

#### II.4.3.5. Raman *in situ*

Au cours de ce travail, quelques analyses *in situ* ont été conduites dans une cellule spécifique. La Figure II-12 schématise cette cellule qui a été utilisée pour faire des acquisitions Raman en temps réel et en température lors de cycles de chauffage et d'oxydation. La cellule permet de chauffer un échantillon plan jusqu'à 800°C sous atmosphère contrôlée. L'échantillon est positionné dans la cellule et chauffé par une lampe incorporée dans le four. La température est mesurée par un thermocouple positionné dans le four, situé à 1 mm en dessous de la sole du four. Le flux du gaz (argon, air ou oxygène) est contrôlé par des débitmètres. Les spectres Raman sont mesurés sur l'échantillon à travers une lamelle de verre (silice fondue).

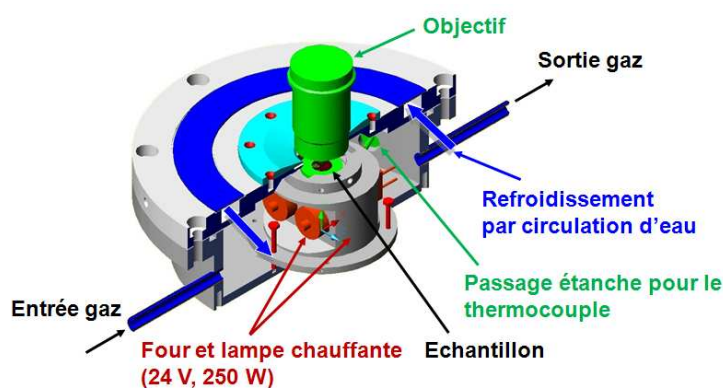


Figure II-12 : Schéma de la cellule haute température

#### II.4.4. Diffractométrie des rayons X

Le principe de la technique de diffraction X est basé sur l'analyse de rayons X diffractés par la matière cristalline soumise à un rayonnement X incident monochromatique (longueur

d'onde  $\lambda$  fixe). L'identification des phases cristallines est possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre.

Les expériences DRX *in situ* ont été réalisées à l'IM2NP de Marseille. Le diffractomètre utilisé est un PANalytical X'pert MPD équipé d'un tube de rayons X avec une raie d'émission centrée à la longueur d'onde de 1,5418 Å et couplé à un four pour des analyses en ligne (Figure II-13). L'appareil étant configuré dans la géométrie classique Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ), l'échantillon est placé dans un four fixe (HTK1200) pouvant alternativement fonctionner sous flux ou sous vide. Le four est relié à une pompe à membrane (permettant d'obtenir un vide primaire) ainsi qu'à 2 bouteilles (l'une d'argon et l'autre d'air) dont le débit est contrôlé par un débitmètre à bille. La température de l'échantillon est donnée par un thermocouple en contact avec celui-ci.

L'analyse a été faite avec la raie  $\text{CuK}\alpha$ , dans un intervalle  $2\theta$  compris entre  $25^\circ$  et  $40^\circ$ , avec un pas de  $0.02^\circ$  et un temps d'acquisition de 10 s par diffractogramme. Les échantillons, des plaques de Zy-4 RXA, ont été oxydés sous air à  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ . Le système de mesure permet de suivre l'évolution des diffractogrammes et donc, des phases cristallines présentes lors de l'oxydation. Un logiciel développé par l'équipe de l'IM2NP permet l'enregistrement et le traitement des données.

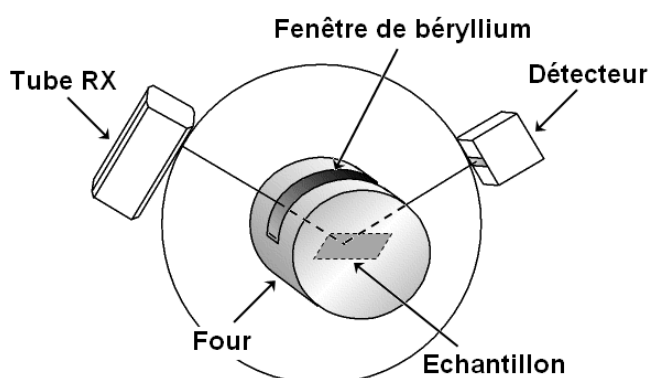


Figure II-13 : Schéma d'un diffractomètre de rayons X couplé à un four

## II.4.5. Microanalyse par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde

### II.4.5.1. Principe et instrumentation

Pour nos analyse nous disposons également d'une microsonde de Castaing CAMECA SX50 (appelée aussi EPMA pour *Electron Probe MicroAnalyzer*, schématisée en Figure II-14). Il s'agit d'une méthode d'analyse élémentaire inventée en 1951 par Raymond Castaing. Elle consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. En effet, certains électrons cèdent une part de leur énergie aux atomes de l'échantillon, provoquant l'éjection d'un électron d'une des couches de l'atome. On parle alors d'atome «excité». L'électron éjecté laisse place à un trou,

qui sera rempli par un électron d'une couche supérieure. La transition entraîne l'émission d'un photon appartenant au domaine des rayons X. Son énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques impliqués, et est caractéristique de la nature chimique de l'atome excité. L'analyse du spectre X émis par l'échantillon permet par conséquent de faire une analyse de composition élémentaire. Par comparaison avec des standards de composition connue, on peut rendre l'analyse quantitative (Chomel & Rocher 1989).

L'analyse du rayonnement X se fait ici par dispersion de longueur d'onde (ou WDS : « Wavelength Dispersive Spectroscopy »). Avec cette méthode, les photons X sont séparés par diffraction par un cristal analyseur qui permet de détecter la longueur d'onde souhaitée. L'appareil dont nous disposons possède quatre spectromètres munis de cristaux diffractants qui permettent de couvrir toute la table de Mendeleïev. Cependant, les éléments légers (faible numéro atomique  $Z$ ) émettent des photons X de faible énergie, et ces photons sont facilement absorbés par les autres atomes. Leur détection et leur quantification sont donc plus difficiles, et en particulier les seuils de détection sont plus élevés que pour les autres éléments. L'azote et l'oxygène rentrent dans cette catégorie.

Le faisceau d'électrons incidents est couplé à un système de balayage qui permet, grâce à l'analyse spectrale, d'obtenir des cartographies chimiques des échantillons. Les cartographies peuvent également être obtenues par déplacement de l'échantillon sous le faisceau. C'est ce deuxième mode de balayage que nous avons préférentiellement utilisé.

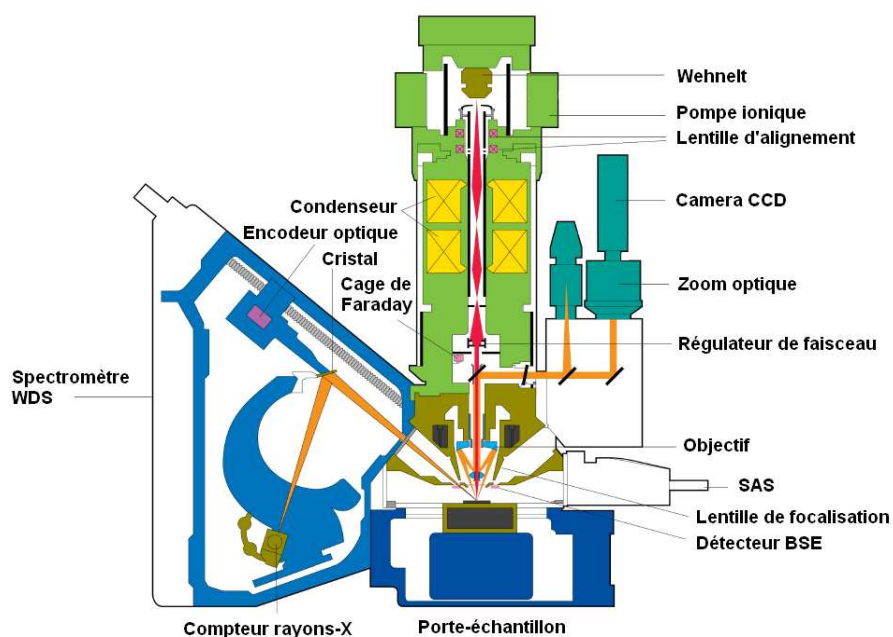


Figure II-14 : Schéma d'une microsonde électronique

#### II.4.5.2. Acquisition et traitement

Pour l'analyse quantitative d'un élément donné, le spectromètre est calé sur la longueur d'onde d'une raie caractéristique de l'échantillon, par exemple Zr  $L\alpha$  ; l'intensité du signal sur



l'échantillon est comparée à l'intensité d'un standard de composition connue. Le volume sondé est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ .

Une platine déplace l'échantillon sous le faisceau et permet de déterminer la répartition d'un élément le long du trajet de l'échantillon. Cette analyse peut être linéaire (profil) ou plan (cartographie). Des profils et des cartographies ont ainsi été acquis sur nos échantillons avec des pas de 2, 1 ou  $0.5 \mu\text{m}$  pour les éléments suivants : Zr, Fe, Cr, Sn, O, N et Nb.

## II.4.6. Spectromètre de masse des ions secondaire SIMS

### II.4.6.1. Principe et instrumentation

La technique SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) permet d'analyser les ions secondaires produits par pulvérisation ionique de la surface d'un échantillon. La pulvérisation de la surface est réalisée à l'aide d'un faisceau finement focalisé d'ions primaires dont l'énergie varie typiquement entre 250 eV et 15 keV selon la profondeur d'analyse à effectuer. La fraction ionisée de manière pulvérisée est analysée en termes de rapport masse/charge par un spectromètre de masse. Le SIMS est un instrument d'analyse utilisé pour mesurer à l'échelle microscopique les concentrations et les compositions isotopiques de tous les éléments connus, jusqu'à des teneurs très faibles ( $10^{15}$  atomes/cm<sup>3</sup>). La Figure II-15 schématise les éléments d'un SIMS.

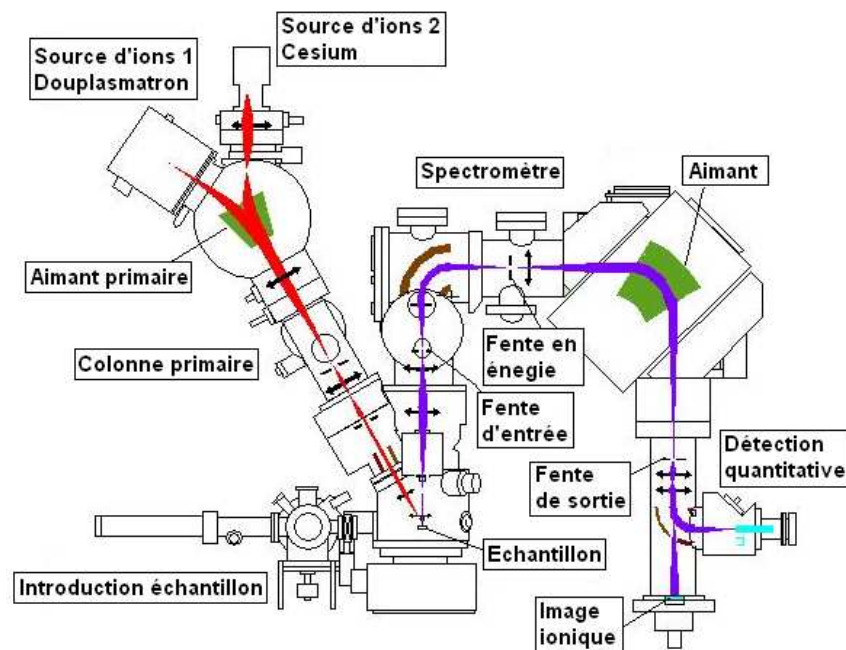


Figure II-15 : Schéma d'un SIMS magnétique

#### *II.4.6.2.Acquisition et traitement*

Par déplacement de l'échantillon sous le faisceau primaire focalisé, il est possible de réaliser des profils ou des cartographies. Cette méthode permet également de réaliser des profils de concentration en profondeur, en suivant l'intensité du signal pour une espèce donnée en fonction de la profondeur ablatée.

## **II.5. Conclusions**

Au cours de ce chapitre, nous avons cherché à décrire les alliages étudiés et surtout les méthodes d'analyse qui permettront de déterminer les éléments et les phases présentes dans les couches d'oxyde. Nous avons insisté sur la présentation de la spectroscopie et de l'imagerie Raman qui est la technique principale tout au long de cette étude. Il reste maintenant à définir quels seront les paramètres expérimentaux et les méthodes utilisées pour la construction des images Raman. Ceci fait l'objet du prochain chapitre.



---

## **Chapitre III**

### **Traitement et exploitation des données Raman**

---



### **III.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons une analyse de sensibilité des paramètres instrumentaux utilisés lors des acquisitions d'images Raman. Puis, nous détaillons les différentes méthodes de traitement et d'exploitation des données ainsi que leurs apports dans la caractérisation des couches d'oxyde. Nous traitons ensuite un exemple concret d'analyse Raman avec l'ensemble des méthodes présentées.

### **III.2. Sensibilité et influence des paramètres instrumentaux**

Dans cette partie, nous allons évaluer la précision et la résolution de nos mesures Raman en fonction de plusieurs paramètres : l'objectif optique, la puissance laser, le temps d'acquisition et le pas micrométrique entre deux points de mesure.

#### **III.2.1. Choix de l'optique**

Les couches d'oxyde formées sur nos échantillons ont une épaisseur comprise entre quelques microns et une centaine de microns. Les précipités ou les particules de nitrure de zirconium peuvent avoir une taille inférieure au micron. Le choix de l'objectif optique est donc important afin d'obtenir le meilleur compromis entre une bonne résolution optique et un temps d'acquisition de l'image Raman raisonnable : ce choix conditionne en partie la durée d'acquisition des spectres individuels, et donc le nombre de spectres maximal qui constituera l'image Raman. Parmi l'ensemble des objectifs disponibles, c'est l'objectif de grossissement x50 (d'ouverture numérique  $ON = 0.8$ ) qui présente le meilleur compromis, aussi nous l'avons utilisé pour la majeure partie de nos caractérisations. L'utilisation d'une optique à forte ouverture numérique induit par ailleurs une faible profondeur sondée, voisine du micron.

#### **III.2.2. Puissance laser**

La puissance laser est un paramètre important à contrôler. On souhaite toujours utiliser la puissance la plus forte possible, car cela réduit la durée d'acquisition des spectres individuels. Pourtant, de fortes puissances peuvent produire un échauffement local dans l'oxyde de zirconium et ainsi modifier fortement les fréquences mesurées. En effet, l'échauffement entraîne la dilatation de la maille cristalline, qui se traduit par une diminution de la fréquence Raman et par une augmentation de la largeur des raies de la zircone. L'échauffement dépend aussi de la nature et des propriétés thermiques de l'oxyde, et de ses échanges thermiques avec le métal ou l'environnement. Il est donc primordial de comprendre quels peuvent être les effets d'une forte puissance laser sur la couche d'oxyde.

Nous avons évalué le déplacement en fréquence, en fonction de la puissance laser, de différentes raies du spectre de zircone monoclinique acquises sur une couche d'oxyde dense (d'environ  $20\ \mu\text{m}$  d'épaisseur) formée à  $800^\circ\text{C}$  sur du Zy-4. Les déplacements ont été

mesurés à l'interface métal/oxyde et à proximité de la surface externe de l'oxyde, pour des puissances laser à l'entrée du spectromètre comprises entre 8 mW et 370 mW.

A proximité de la surface externe de l'oxyde, la fréquence des raies n'a pas été affectée par la puissance laser. A l'interface métal/oxyde, la fréquence des raies reste constante jusqu'à une puissance de 40 mW, puis elle diminue avec l'augmentation de la puissance (variation maximale observée de  $-0.7 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette différence de comportement entre les deux zones de l'oxyde s'explique en partie par la faible pénétration du laser dans le métal : la densité de puissance absorbée par le métal est bien plus importante que dans l'oxyde, ce qui induit un fort échauffement local. L'échauffement provoqué par le laser est donc plus marqué à l'interface métal/oxyde qu'en surface externe de l'oxyde.

Ces variations sont assez faibles lorsqu'on les compare à celles mesurées lors d'une étude portant sur l'analyse de couches d'oxyde de M5<sup>®</sup> formées sous vapeur d'eau en autoclave à 360°C (épaisseur d'oxyde comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 19  $\mu\text{m}$ ). Dans un intervalle de puissance laser sensiblement équivalent et à l'interface métal/oxyde, la position de l'une des raies de monoclinique a montré une variation maximale de  $-7 \text{ cm}^{-1}$  (Bouvier 2000).

La Figure III-1 présente deux spectres acquis respectivement à 20 mW et 370 mW. Hormis les décalages décrits ci-dessus et les différences d'intensité (l'intensité étant proportionnelle à la puissance laser), l'augmentation de la puissance laser ne semble pas sensiblement modifier le spectre Raman. Cette augmentation n'entraîne donc pas de transformations de phases. Néanmoins dans nos analyses, afin de prévenir une possible transformation de la phase quadratique en phase monoclinique, et afin de limiter les perturbations dues à l'effet de l'échauffement local, la puissance laser à l'entrée du spectromètre a été fixée à 20 mW.

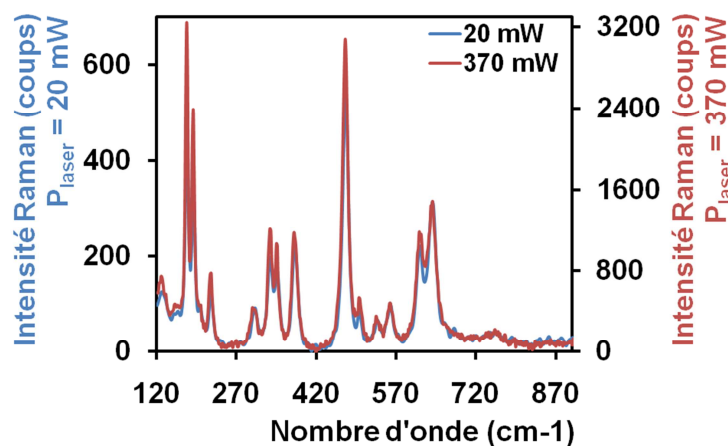


Figure III-1 : Superposition de spectres Raman de zircone monoclinique acquis à des puissances laser de 20 mW et de 370 mW

### III.2.3. Pas mécanique

Le pas mécanique du déplacement de la table XY est aussi un paramètre à contrôler. Il dépend de l'information recherchée. Il est, par exemple, aussi fin que possible (0.1  $\mu\text{m}$  dans les deux directions) pour l'analyse de la phase quadratique, connue pour être localisée dans une faible

épaisseur de l'oxyde près de l'interface métal/oxyde. Il peut être plus grossier lors de mesures sur des couches épaisses (50  $\mu\text{m}$  et plus). Le but étant toujours d'optimiser le temps d'acquisition des images, et d'adapter la résolution à la surface de la zone d'intérêt et à l'information recherchée.

#### **III.2.4.Acquisition d'images et temps d'acquisition des spectres individuels**

Lors de l'acquisition d'un spectre Raman, la qualité de transmission de l'information est désignée par le rapport signal sur bruit. L'amélioration de ce rapport peut se faire, entre autres, en augmentant le temps d'acquisition du spectre. Dans notre cas, un temps d'acquisition de 20 secondes amplifie, sans pour autant le saturer, le signal Raman émis, et permet la visualisation et l'identification des pics de très faible intensité. Cette durée d'acquisition des spectres individuels a été utilisée lors de l'acquisition de la majeure partie des images.

### **III.3. Matériaux et spectres de référence**

Un spectromètre Raman est sensible à son environnement (température, puissance laser...). L'environnement extérieur peut induire des variations des spectres en fréquence ou en intensité dans le temps. L'acquisition systématique de spectres sur des échantillons de référence (silicium, pastilles témoin de zircone monoclinique, quadratique et cubique) avant et après chaque expérience a permis de suivre et éventuellement de corriger ces possibles variations.

Pour interpréter les spectres obtenus sur les couches d'oxyde, des spectres (appelés dans la suite « spectres de référence ») sont acquis sur différents échantillons de référence composés de zircone monoclinique, quadratique ou cubique, ainsi que de nitrure de zirconium cubique. La zircone monoclinique de référence est une zircone commerciale Tosoh de grande pureté. La poudre a été compactée à 450 MPa puis recuite à 900°C pendant 5 heures en atmosphère déshydratée. La taille des cristallites a été évaluée à 35 nm (Bouvier 2000). Les zircons quadratique et cubique ont aussi été obtenues après compactage puis recuit de zircons stabilisés à l'yttrium, respectivement de type TZ-3Y ZrO<sub>2</sub> et TZ-9Y ZrO<sub>2</sub> (Tosoh). Comme les poudres de ZrN commerciales s'oxydent très rapidement sous l'effet de la température et ne sont pas stables au contact du laser, nous avons choisi de prendre directement comme référence le nitrure de zirconium formé sur nos échantillons.

Les spectres de référence sont illustrés en Figure III-2a-b-c-d. Ils ont été obtenus dans les mêmes conditions d'acquisition que celles des échantillons étudiés. On note que les raies d'émission Raman de la zircone monoclinique sont bien plus intenses que celles des autres composés de référence. Ces variations sont en partie dues aux structures cristallines et traduisent partiellement la stœchiométrie des phases.

La théorie des groupes est un outil qui permet de dénombrer les modes Raman observables (raies des spectres). La zircone monoclinique a ainsi 18 modes Raman. En pratique, à température ambiante, seulement 14 modes sont observés. Dans la gamme de fréquence



considérée (comprise entre  $100\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ ), on retrouve 13 de ces modes (signalés  $m_1, m_2, \dots, m_{13}$  en Figure III-2a). D'autre part, le mode de faible intensité (situé vers  $760\text{ cm}^{-1}$ ) est souvent attribué à un mode du second ordre. Les vibrations de haute fréquence mettent plutôt en jeu le sous réseau d'oxygène, alors que les basses fréquences activent le sous réseau des atomes de zirconium (Bouvier 2000). Pour la zircone quadratique, 6 modes sont attendus et peuvent être observés dans nos conditions d'acquisition (repérés  $q_1, q_2, \dots, q_6$  en Figure III-2b). Ces modes sont caractéristiques à la fois de mouvements des atomes d'oxygène et des atomes de zirconium. Quant à la zircone cubique, un seul mode Raman de second ordre est observé vers  $620\text{ cm}^{-1}$  (voir Figure III-2c) (Králik et al. 1998; A. P. Mirgorodsky et al. 1999). La zircone cubique est un matériau très lacunaire. Les lacunes d'oxygène provoquent une distorsion de la structure cubique et surtout la perte de la symétrie de translation. Ces effets de désordre font que tous les modes peuvent participer à la diffusion Raman : le spectre reflète donc partiellement la courbe de densité d'états de vibration du matériau.

Le ZrN a une structure cubique de type chlorure de sodium et, pour des raisons de symétrie, n'a pas de spectre de premier ordre. Le ZrN est également un matériau lacunaire. De même que pour la zircone cubique, les lacunes d'azote provoquent une distorsion de la structure cubique et la perte de la symétrie de translation : le spectre reflète donc partiellement la courbe de densité d'états de vibration du matériau. A ce spectre se superpose également le spectre du second ordre. Le spectre Raman est alors composé de différentes bandes larges qui reflètent la dispersion des modes acoustiques et optiques: deux bandes larges présentant des maxima à environ  $165, 220, 400, 500$  et  $670\text{ cm}^{-1}$  (Cassinese et al. 2000; Chen et al. 2004).

Pour ce qui concerne la zircone monoclinique, nous avons comparé les spectres Raman enregistrés sur trois matériaux différents :

- une pastille de référence de zircone monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub> commerciale),
- la poudre commerciale utilisée pour faire la pastille précédente, et
- une poudre de zircone obtenue à partir de l'oxydation complète d'un échantillon de Zy-4.

La comparaison globale de spectres (Figure III-3a) montre qu'il n'y a pas de différences marquantes entre la zircone monoclinique de la poudre commerciale et la pastille. Par contre, la poudre provenant du Zy-4 a un spectre dont les pics sont décalés de  $-0.6\text{ cm}^{-1}$  et plus élargis par rapport aux précédents (voir détail de la superposition des spectres en Figure III-3b). Nous avons tenu compte de ces différences pour l'analyse de nos couches d'oxyde.

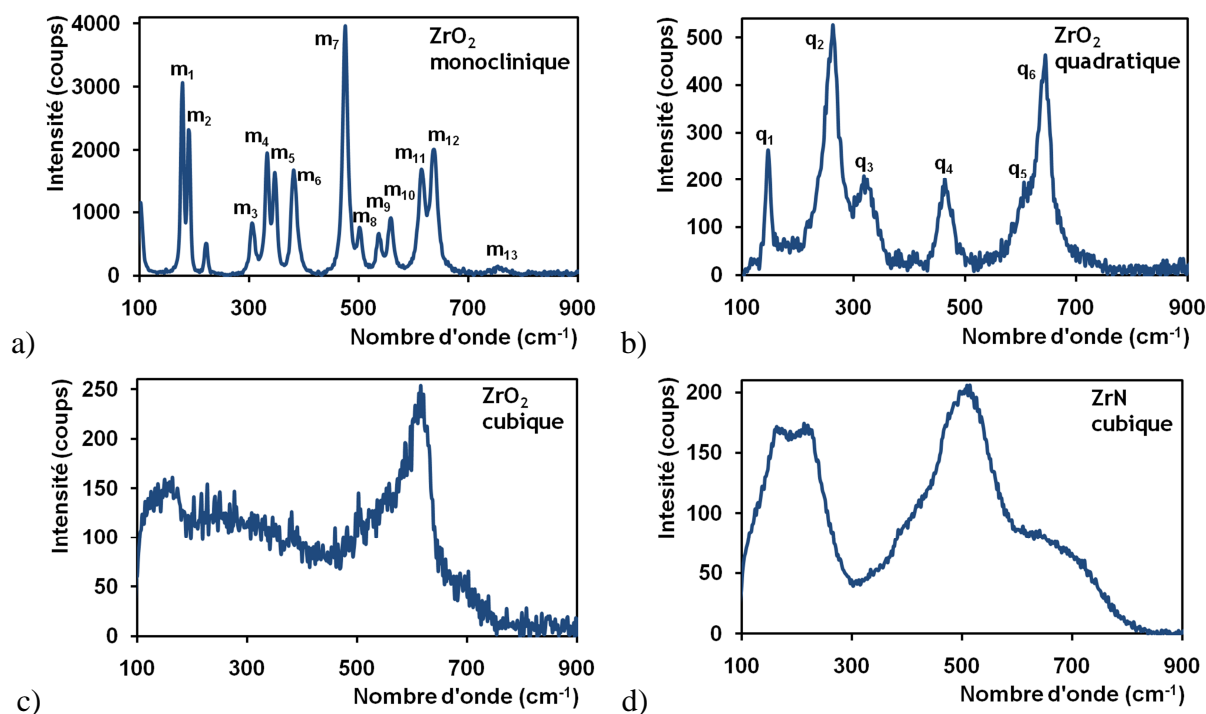


Figure III-2 : Spectres Raman acquis, dans les mêmes conditions, sur des échantillons de référence de a) zircon monoclinique, b) zircon quadratique, c) zircon cubique et d) nitrure de zirconium cubique

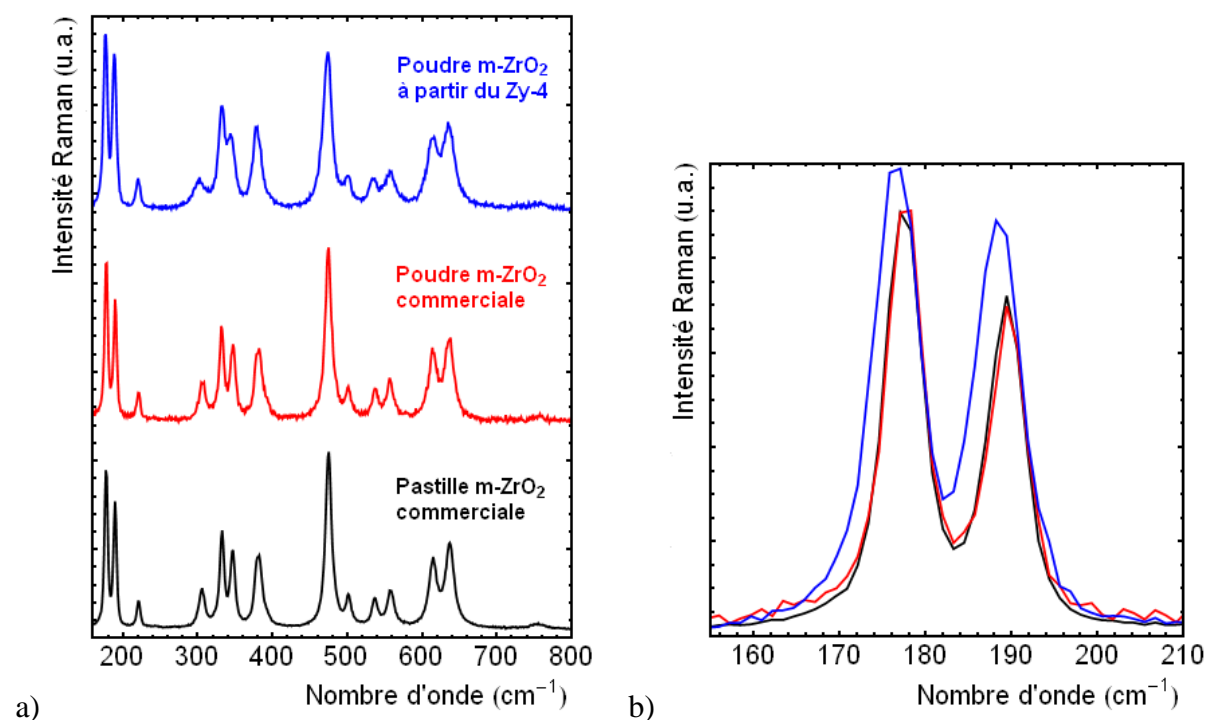


Figure III-3 : a) Spectres Raman acquis sur une pastille de m-ZrO<sub>2</sub> commerciale, une poudre de m-ZrO<sub>2</sub> commerciale et une poudre produite par l'oxydation complète d'un échantillon de gaine de Zy-4, b) zoom sur l'intervalle de fréquence compris entre 155 et 210 cm<sup>-1</sup>

### **III.4. Méthodes d'analyse**

Les informations qui peuvent être extraites d'un spectre Raman sont multiples :

- le nombre et les fréquences des raies renseignent sur les structures cristallines présentes dans l'échantillon,
- l'intensité d'un pic est liée à la concentration de la phase cristalline, ainsi qu'à d'autres paramètres comme ses propriétés optiques, la taille et l'orientation des grains, la cristallinité et les défauts,
- la largeur des pics à mi-hauteur peut également fournir des informations sur la cristallinité, la taille de grain et les défauts ou dopants qui peuvent être présents,
- le déplacement en nombre d'onde (ou en fréquence) des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température de l'échantillon,
- la polarisation donne des informations sur l'orientation et/ou la symétrie cristalline,
- le profil de raie peut renseigner sur les dopants présents dans le matériau ou les effets de taille de grain.

Dans la suite de ce paragraphe, nous décrivons les méthodes d'analyse employées pour traiter les spectres Raman, puis nous détaillons la procédure appliquée pour extraire les différents paramètres cités ci-dessus.

#### **III.4.1. Examen d'un « fichier image » et variabilité des signaux**

La Figure III-4 donne un exemple de profil enregistré sur l'un de nos échantillons. Pour obtenir ce profil, différents spectres ont été enregistrés en déplaçant l'échantillon sous l'objectif depuis l'interface métal/oxyde jusqu'à la surface externe de la couche d'oxyde. L'examen de cette figure montre immédiatement plusieurs caractéristiques communes aux « fichiers image » que l'on a pu obtenir au cours de ce travail. On note tout d'abord de très fortes variations d'intensité entre les signaux recueillis à l'interface interne et ceux provenant de la surface de la couche. On remarque ensuite de fortes variations de la ligne de base, aussi bien à basse fréquence qu'à haute fréquence. A basse fréquence, la remontée d'intensité peut traduire une forte diffusion Rayleigh, alors qu'à plus haute fréquence, le fond du spectre traduit un signal de photoluminescence qui se superpose au signal Raman. Enfin, l'examen des spectres individuels montre la présence de plusieurs phases dans la plupart des points analysés, nous y reviendrons dans la suite.

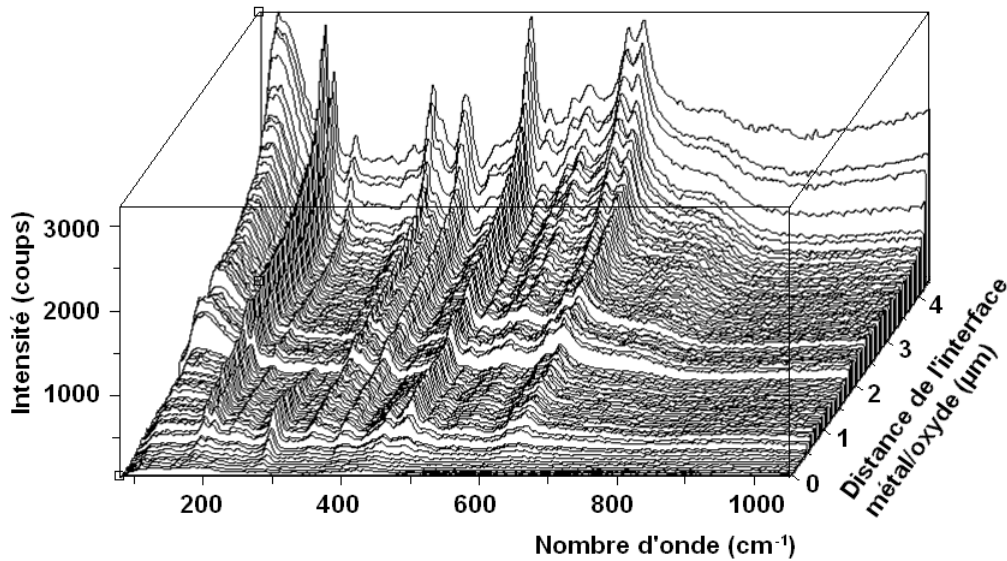


Figure III-4 : Exemple d'un profil enregistré lors de l'analyse de l'un de nos échantillons (pas de 0.1  $\mu\text{m}$ )

Il convient maintenant d'extraire les informations acquises lors de cette analyse : présence ou absence des phases recherchées, état de contrainte dans la couche... Pour cela, différentes méthodes peuvent être utilisées, nous les décrivons ci-dessous. Les algorithmes utilisés sont disponibles dans les logiciels commerciaux WiRE ou LabSpec.

### III.4.2. Utilisation de l'intensité intégrée des signaux

L'intensité intégrée des signaux est la méthode la plus simple et la plus rapide pour obtenir une première information sur la présence et la concentration de chaque phase cristalline dans l'oxyde. Pour la mettre en œuvre, on positionne à l'écran deux curseurs à chaque extrémité de la raie à analyser (voir illustration en Figure III-5). Les deux points d'intersection entre les lignes et le spectre génèrent une droite qui donne une ligne de base de la raie. On évalue ensuite l'aire comprise entre la raie et cette ligne de base. Cette aire est ensuite tracée en fonction des coordonnées spatiales, donnant un profil ou une image de cette intensité.

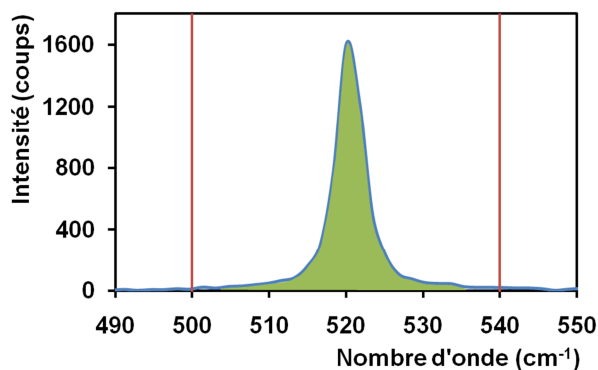


Figure III-5 : Illustration de la méthode d'analyse en intensité intégrée des signaux

### III.4.3.Extraction des hauteurs, des fréquences et des largeurs des raies par ajustement

Cette méthode permet l'analyse d'une seule raie ou bien d'un groupe de raies en « déconvoluant » les spectres (comme pour l'exemple de la Figure III-6 et du Tableau III-1). Pour cela, on impose d'abord une ligne de base à l'intervalle du nombre d'onde défini, puis on ajuste chaque raie par un profil donné (fonction lorentzienne ou mixte lorentzienne-gaussienne). La fonction mixte permet de corriger partiellement l'élargissement instrumental. Le calcul donne le meilleur ajustement des courbes afin d'obtenir un spectre calculé proche du spectre expérimental (voir Figure III-6). Pour chaque courbe (correspondant à chacune des raies), les paramètres suivants sont extraits par la quantification de chaque fonction mathématique : la position ou la fréquence, la largeur à mi-hauteur, la hauteur, l'aire et le profil de la raie (Tableau III-1). Cette méthode s'applique aussi sur un « fichier image », pour obtenir un profil ou une image du paramètre considéré.

Le logiciel LabSpec permet la visualisation directe (et, si besoin la correction) du calcul lorsque cette méthode est appliquée sur un spectre individuel ou sur un ensemble de spectres. Par contre, le logiciel WiRE ne permet cette visualisation que sur un spectre individuel.

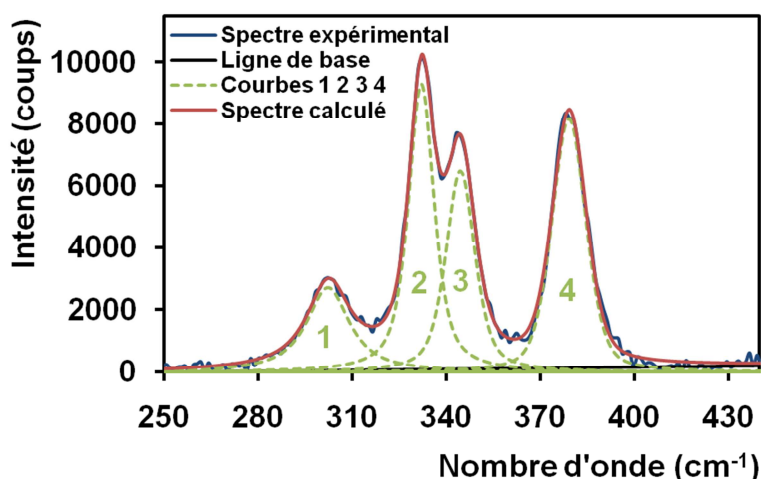


Figure III-6 : Exemple de déconvolution d'un spectre expérimental composé de quatre raies

| Nom courbe | Position | Largeur | Hauteur | Aire      | % Gaussienne | Type fonction |
|------------|----------|---------|---------|-----------|--------------|---------------|
| Courbe 1   | 302.16   | 16.49   | 2720.77 | 68844.70  | 7.30         | Mixte         |
| Courbe 2   | 331.96   | 9.79    | 9285.76 | 128506.00 | 37.18        | Mixte         |
| Courbe 3   | 344.44   | 11.01   | 6481.89 | 95950.40  | 44.81        | Mixte         |
| Courbe 4   | 379.06   | 12.86   | 8163.94 | 130955.00 | 63.95        | Mixte         |

Tableau III-1 : Quantifications des courbes de déconvolution présentées en Figure III-6

#### **III.4.4.Reconstruction à partir de spectres modèles**

Les profils et les images obtenues jusqu'à présent l'ont été en travaillant sur des raies isolées ou des ensembles restreints de raies. Le spectre dans son ensemble peut être aussi traité en considérant que chaque spectre élémentaire est une combinaison linéaire de spectres modèles caractéristiques d'une phase donnée. Lorsque le matériau à évaluer est multiphasé, l'avantage de cette méthode est évident puisque point par point on obtient une grandeur sensible à la concentration de chaque phase. Par contre, pour que ce type d'analyse donne des résultats exploitables, on conçoit facilement qu'il faut connaître à priori tous les spectres modèles.

Dans notre cas, il est difficile de remonter aux concentrations absolues. En effet, les matériaux envisagés ici ont des réponses (sections efficaces de diffusion Raman) très variables. De plus, la réponse est fonction de la cristallinité du matériau. Enfin, il est toujours difficile de prévoir la réponse d'un ensemble de petits cristaux aux propriétés optiques et aux tailles de grain différentes.

Pour ce type d'analyse, WiRE et LabSpec peuvent être utilisés. Toutefois, LabSpec permet la visualisation du calcul : la comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé, et la visualisation de la combinaison linéaire. Il donne donc la possibilité d'identifier les intervalles, en nombre d'onde, où la combinaison linéaire n'est pas correcte et ainsi, d'évaluer le choix des spectres modèles. Cette méthode devient très utile lors d'analyses des spectres avec des espèces chimiques inconnues (ce sera notamment le cas, dans notre étude, pour l'analyse des phases d'oxy-nitruure de zirconium).

Les premiers essais ont immédiatement révélé deux difficultés. La première est liée à la forte variation d'intensité et de forme de la ligne de base des spectres. Il n'est pas possible de simuler ces lignes de base à l'aide de nos spectres modèles. C'est pour cela que l'on a cherché à les soustraire au mieux des fichiers originaux. L'utilisation d'un polynôme de degré deux a donné les meilleurs résultats. Nous y revenons ci-dessous.

La seconde est liée à la forte variation d'intensité des spectres qui constituent le fichier à analyser. De ce fait, les informations relatives aux phases minoritaires ressortent peu dans l'analyse. Pour remédier à cela, les fichiers (et les spectres références) ont été normalisés avant le traitement. On peut alors visualiser plus facilement la localisation des différentes phases recherchées. Par contre, cette normalisation donne une forte importance au bruit de la mesure et aux erreurs de correction de la ligne de base, ce qui introduit une erreur sur le calcul. Dans la majeure partie des analyses, c'est le logiciel LabSpec qui a donné les meilleurs résultats.

#### **III.4.5.Analyse en composantes principales PCA**

Il est également possible d'examiner les fichiers image par des outils de traitement statistique de données. L'analyse en composantes principales ou PCA (*Principle Component Analysis*) est une méthode mathématique d'analyse de données qui permet la compression et la classification des données. Ici, le problème consiste à réduire la dimensionnalité d'un ensemble de données (matrice de spectres) en trouvant un nouvel ensemble de variables (nouveaux spectres) plus petit que l'ensemble original des variables (chacun des spectres qui

composent la matrice), qui néanmoins contient la plupart de l'information de la matrice de spectres. Par information, on parle de la variation présente dans cette matrice, et donnée par les corrélations entre les variables originelles. Les nouvelles variables (ou nouveaux spectres), appelées composantes principales (PC), sont non corrélées et sont ordonnées par fraction de l'information totale que chacune contient.

L'objectif principal de la PCA est de réduire la dimensionnalité tout en conservant le plus d'information possible, la première PC (première nouvelle variable) contient la plus grande quantité de variation (et donne l'image Raman la moins déformée), et la deuxième PC contient en deuxième lieu la plus grande quantité de variation (et ainsi de suite pour les PC suivantes).

Cette méthode est un moyen :

- de décorrélérer les spectres expérimentaux originaux dans une nouvelle matrice constituée des nouveaux spectres PC, et
- de débruiter la matrice de spectres originale en considérant que les spectres PC, donnés par le calcul, qu'on décide de ne pas prendre en compte sont des spectres de bruit.

Néanmoins les caractéristiques spécifiques de ces PC ne peuvent pas être substituées aux spectres expérimentaux de composantes pures, et ne donnent donc pas d'information sur la présence ou la concentration des espèces chimiques.

Dans notre cas, cette méthode peut servir à détecter d'éventuelles variations suspectes, et à formuler des hypothèses qui seront ensuite vérifiées avec les méthodes d'analyse présentées précédemment.

Quelques essais de principe ont été conduits et n'ont pas été concluants. Cela est sans doute dû à la trop forte variabilité des spectres expérimentaux et à la difficulté de soustraire correctement une ligne de base à l'ensemble des spectres expérimentaux.

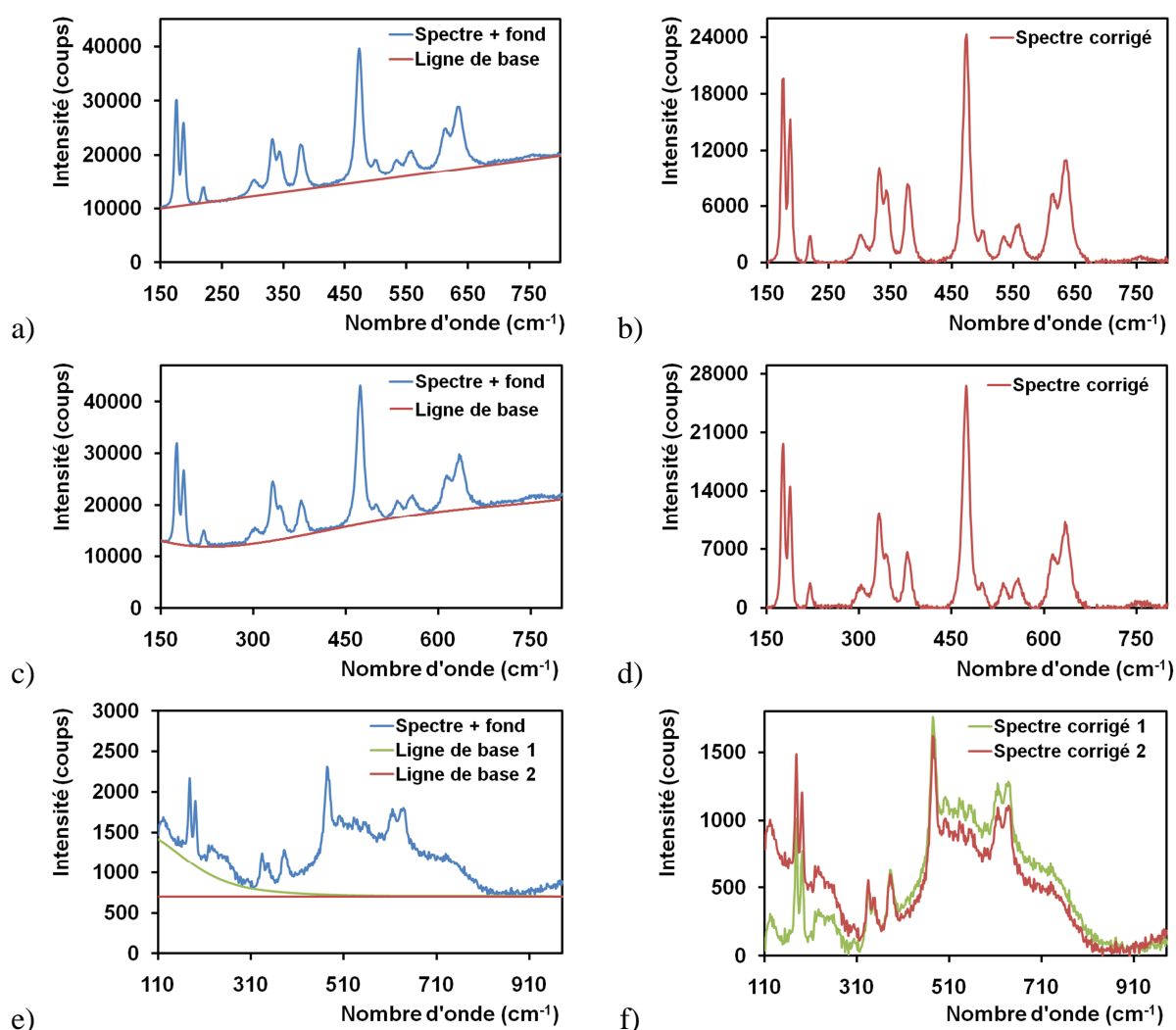
#### **III.4.6. Correction de la ligne de base**

Différents phénomènes peuvent contribuer à induire ou modifier la ligne de base d'un spectre : la forte diffusion Rayleigh à basse fréquence, la luminescence de l'échantillon... Cette ligne de base peut également provenir de problèmes instrumentaux, très souvent liés à l'utilisation de filtres de Notch qui contribuent à modifier le signal à basse fréquence.

L'identification peut se montrer difficile ou imprécise car le fond n'a pas forcément un comportement linéaire, et de plus, sa forme peut varier d'un spectre à un autre. A cela s'ajoute la complexité des spectres enregistrés sur nos oxydes. Les graphiques de la Figure III-7a-c montrent deux spectres Raman enregistrés sur différents points d'une même pastille de zircon monoclinique (zircon commerciale). Il s'agit des spectres de zircon monoclinique pure et cristallographiquement ordonnée. Dans le premier cas, le fond de fluorescence peut être défini comme une droite, il est donc relativement facile à identifier et à corriger (voir spectre corrigé en Figure III-7b). Dans le second cas, le fond n'est pas linéaire (voir exemple en Figure III-7c), mais il est aussi relativement facile à identifier (spectre corrigé en Figure III-7d). Un troisième exemple, en Figure III-7e, montre un spectre Raman enregistré sur une couche d'oxyde formée sur Zircaloy-4. Le spectre présente, en plus de la zircon

monoclinique, une ou plusieurs phases non identifiées. Comme illustré sur le graphique, le niveau de complexité de ce spectre donne plusieurs possibilités pour la ligne de base. Les différents spectres obtenus après chaque correction sont illustrés en Figure III-7f. A première vue, le spectre corrigé 1 semble être correct. Mais une analyse complémentaire, réalisée avec différents spectromètres et différents lasers, a montré que le fond compris entre 110 et 310  $\text{cm}^{-1}$  provient de l'échantillon, et qu'il ne doit donc pas être supprimé. Dans ce cas, c'est le spectre corrigé 2 qui est retenu. Cette analyse montre bien que beaucoup de précautions doivent être prises dans la correction des spectres afin de limiter la perte ou la modification des informations.

Les spectres traités précédemment sont corrigés manuellement. Dans la suite, cette méthode sera réservée à l'analyse de spectres individuels ou bien à de petites séries de spectres. Pour les images spectrales (matrices de spectres de grandes tailles), la méthode de correction sera directement programmée dans les méthodes de traitement de manière à corriger ces spectres automatiquement, en utilisant un polynôme de degré deux.



**Figure III-7 : a-c-e) Spectres Raman expérimentaux et lignes de bases délimitant le fond de fluorescence, b-d-f) spectres Raman après correction de la ligne de base**



### III.5. Apport des différentes méthodes d'analyse

Nous allons illustrer l'application de chacune de ces méthodes d'analyse sur un exemple concret. Dans cet exemple, nous traitons une image Raman (cartographie) avec les méthodes suivantes : intensité intégrée des signaux, extraction de fréquences et de largeurs de raie et combinaison linéaire de spectres modèles.

Une cartographie Raman a été acquise sur une couche d'oxyde d'environ 27  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, formée sur l'alliage M5<sup>®</sup>, à 800°C sous atmosphère d'air (Figure III-8a). L'oxyde, n'ayant pas passé la transition cinétique, il est dense et uniforme en épaisseur. La dimension de la zone cartographiée est de 151.25 x 31.25  $\mu\text{m}^2$ . Le pas mécanique utilisé pour l'acquisition des spectres est de 1.25 x 1.25  $\mu\text{m}^2$  (dans les directions longitudinale et radiale, parallèlement à la surface de la gaine). Au total 3172 spectres ont été acquis (matrice de 122 x 26 spectres).

Avant tout traitement, il est nécessaire d'observer en détail les spectres présents et d'identifier les spectres représentatifs de cette matrice. La Figure III-8b illustre les quatre types de spectres présents dans cette cartographie. Pour cet exemple, l'identification des phases est relativement simple, on trouve donc des zones composées : de métal (qui n'a pas de signal Raman), de zircone monoclinique + de zircone quadratique, de zircone monoclinique pure, et de zircone monoclinique avec un fond de photoluminescence (PL).

Les analyses suivantes ont pour objectifs d'évaluer la présence sur l'ensemble de la matrice des phases monoclinique et quadratique de la zircone. Pour cela, un pic caractéristique de chacune des phases a été choisi : le pic  $m_2$  situé à 189  $\text{cm}^{-1}$  (flèche bleue en Figure III-8b) pour la zircone monoclinique et le pic  $q_2$  situé à 270  $\text{cm}^{-1}$  (flèche rouge) pour la zircone quadratique.

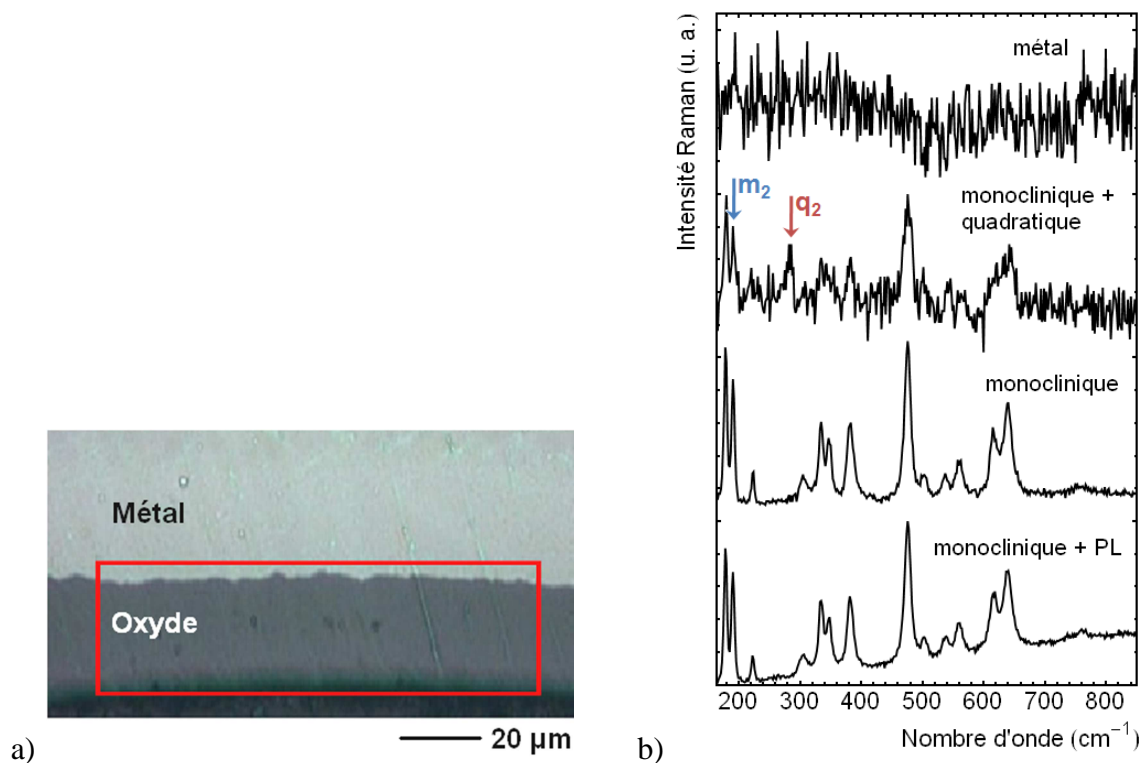


Figure III-8 : a) Image optique d'une couche d'oxyde de M5<sup>®</sup> avec la localisation de l'image Raman, b) spectres représentatifs de l'ensemble des acquisitions Raman

### III.5.1. Utilisation de l'intensité intégrée des signaux

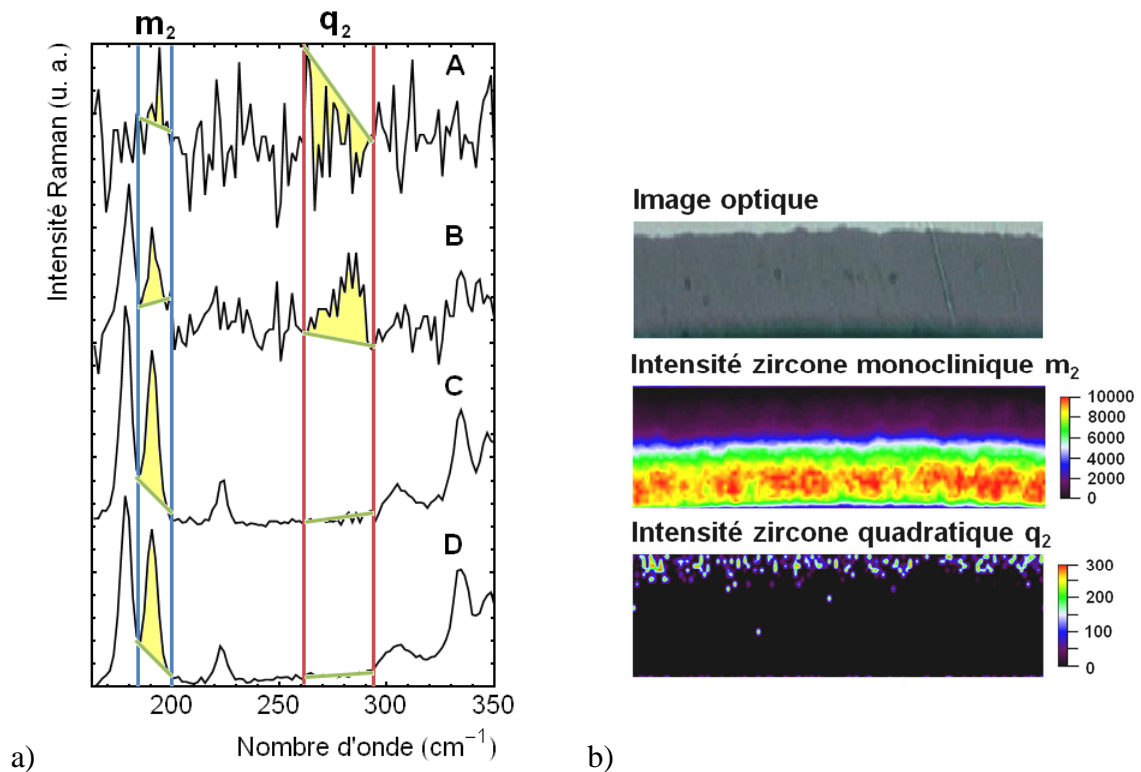
On évalue la présence des phases monoclinique et quadratique de la zircon en mesurant l'intensité intégrée du pic sélectionné de chaque phase. Cette mesure est réalisée de manière individuelle pour chaque phase ou chaque pic. Le calcul est automatique sur chaque spectre contenu dans la matrice. La Figure III-9a illustre l'application de cette méthode sur les quatre types de spectres identifiés précédemment : Les lignes verticales bleues et rouges marquent respectivement chaque intervalle en nombre d'onde fixé de façon à analyser chaque extrémité des pics de monoclinique ( $m_2$ ) et de quadratique ( $q_2$ ). Les lignes vertes représentent les lignes de base calculées sur chaque intervalle.

L'intensité intégrée du signal mesurée sur chaque intervalle est colorée en jaune pour les deux phases monoclinique et quadratique. On remarque que cette méthode d'analyse est affectée par la présence du bruit dans le signal (voir spectre A, acquis sur le métal, en Figure III-9a). On observe également que dans le cas où un pic est partiellement superposé avec un autre, une partie de son intensité n'est pas prise en compte (intervalle du  $m_2$ ). Néanmoins, dans la majeure partie des cas, cette perte d'information est minime.

En mesurant l'aire en chaque point d'acquisition Raman, on peut reconstruire une image Raman de l'intensité intégrée de chaque pic (Figure III-9b). Les deux images de zircon monoclinique et quadratique reproduisent l'information contenue dans la matrice de spectres. Le seuil de mesure a été fixé à 0, le bruit négatif n'est donc pas pris en compte dans ces images. Le bruit positif, dû au faible rapport signal/bruit du pic analysé, est présent sur

l'image de la zirconne quadratique. L'intensité du signal est beaucoup plus importante dans le cas de l'image de zirconne monoclinique, et le bruit est alors négligeable.

A partir de ces images, on peut localiser précisément chaque phase. La zirconne monoclinique est présente dans toute l'épaisseur de l'oxyde et son intensité augmente lorsqu'on s'éloigne de l'interface métal/oxyde (on rappelle que l'intensité d'un pic d'une phase varie entre autres en fonction de la quantité de cette phase, de sa stœchiométrie ou encore de sa texture). La phase de zirconne quadratique est présente, sous forme d'îlots, dans l'oxyde proche de l'interface métal/oxyde. Les îlots ne sont toutefois pas parfaitement définis.



**Figure III-9 :** a) Illustration de l'analyse des pics monoclinique  $m_2$  et quadratique  $q_2$  par la méthode d'intensité intégrée des signaux sur quatre spectres A, B, C et D ; b) images Raman résultantes de l'analyse de chaque pic  $m_2$  et  $q_2$

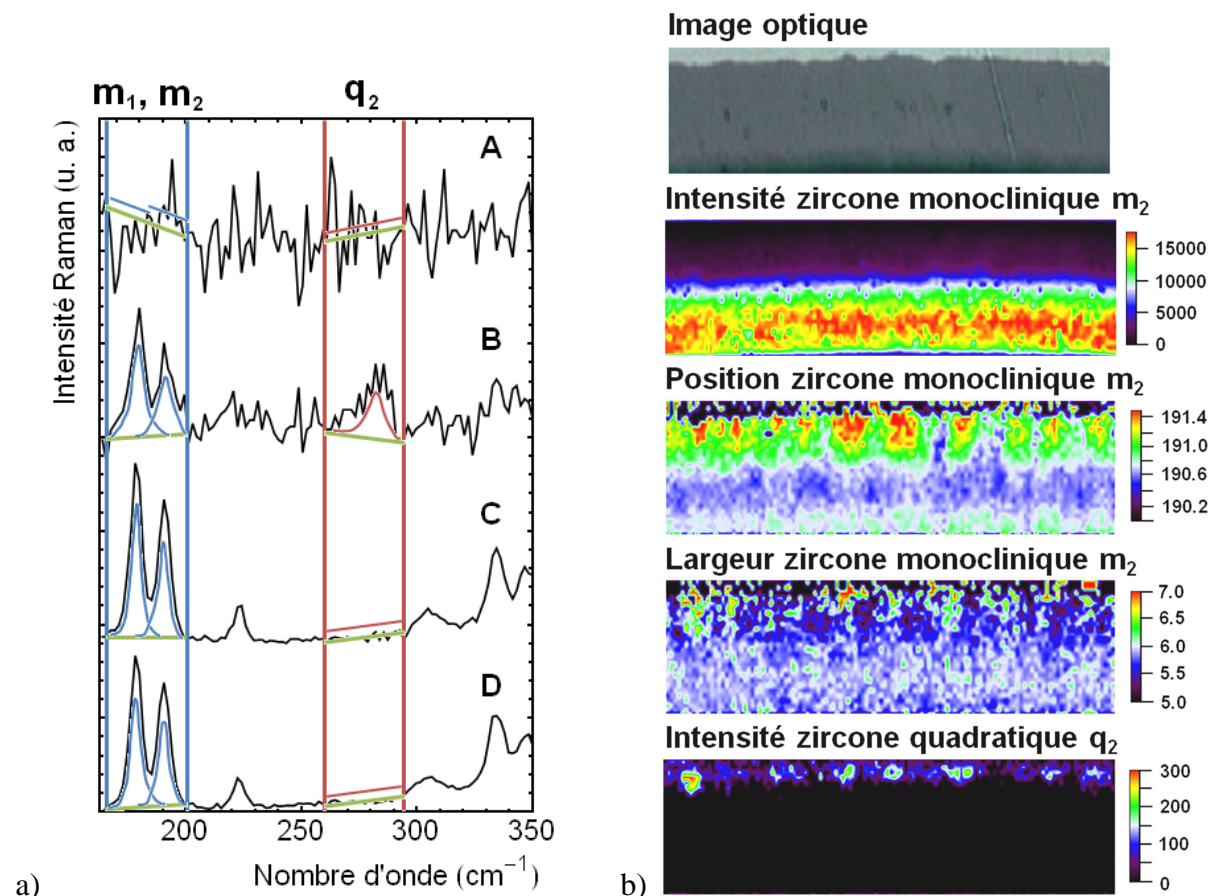
### III.5.2.Extraction des hauteurs, des fréquences et des largeurs de raie

La Figure III-10a illustre l'utilisation de cette méthode sur les quatre spectres types identifiés : Les lignes verticales bleues et rouges délimitent les intervalles de nombre d'onde évalués pour chacun des pics de monoclinique  $m_1$  et  $m_2$  et de quadratique  $q_2$  avec les lignes de base calculées (lignes vertes). Chaque raie est ensuite ajustée par une fonction mixte lorentzienne gaussienne, ce qui permet d'isoler l'information que porte chaque raie. En comparant les intervalles du pic  $m_2$  (Figure III-9a) et des pics  $m_1$  et  $m_2$  (Figure III-10a), on illustre clairement l'avantage de cette méthode : dans le second cas, la possibilité de fixer un intervalle plus grand permet d'avoir une ligne de base correcte.

L'ajustement est paramétré avec des limites de variation des positions et des largeurs des pics afin d'éviter des superpositions éventuelles et des largeurs de pics irréalistes. L'ajustement est

ensuite réalisé automatiquement sur chacun des spectres de la matrice (courbes bleues et rouges respectivement pour les phases monoclinique et quadratique en Figure III-10a). On obtient ainsi les paramètres de chaque raie (largeur, position, hauteur, aire et profil de raie). Cette méthode présente l'avantage de ne pas être trop affectée par le bruit car si l'ajustement de la courbe n'est pas possible, la valeur de l'aire devient nulle. Néanmoins, il est important de vérifier visuellement les résultats obtenus car l'ajustement peut être mauvais sur certains pics.

Une fois les paramètres de raie obtenus, ils peuvent être tracés pour donner une image Raman d'intensité, de position ou de largeur du pic (Figure III-10b). Concernant la zirconite monoclinique, l'image d'intensité est en accord avec celle obtenue avec la méthode précédente (Figure III-9b). Les images de position et de largeur des pics donnent des informations complémentaires (état de contraintes et arrangement cristallin). L'image d'intensité de la zirconite quadratique présente une meilleure résolution (les îlots sont mieux définis). Néanmoins, cette méthode peut être perturbée lors de l'analyse des pics de basse intensité qui peuvent présenter de fortes variations de position, de largeur ou encore de forme de raie. Dans ce cas, la méthode d'intensité intégrée des signaux peut donner de bien meilleurs résultats.

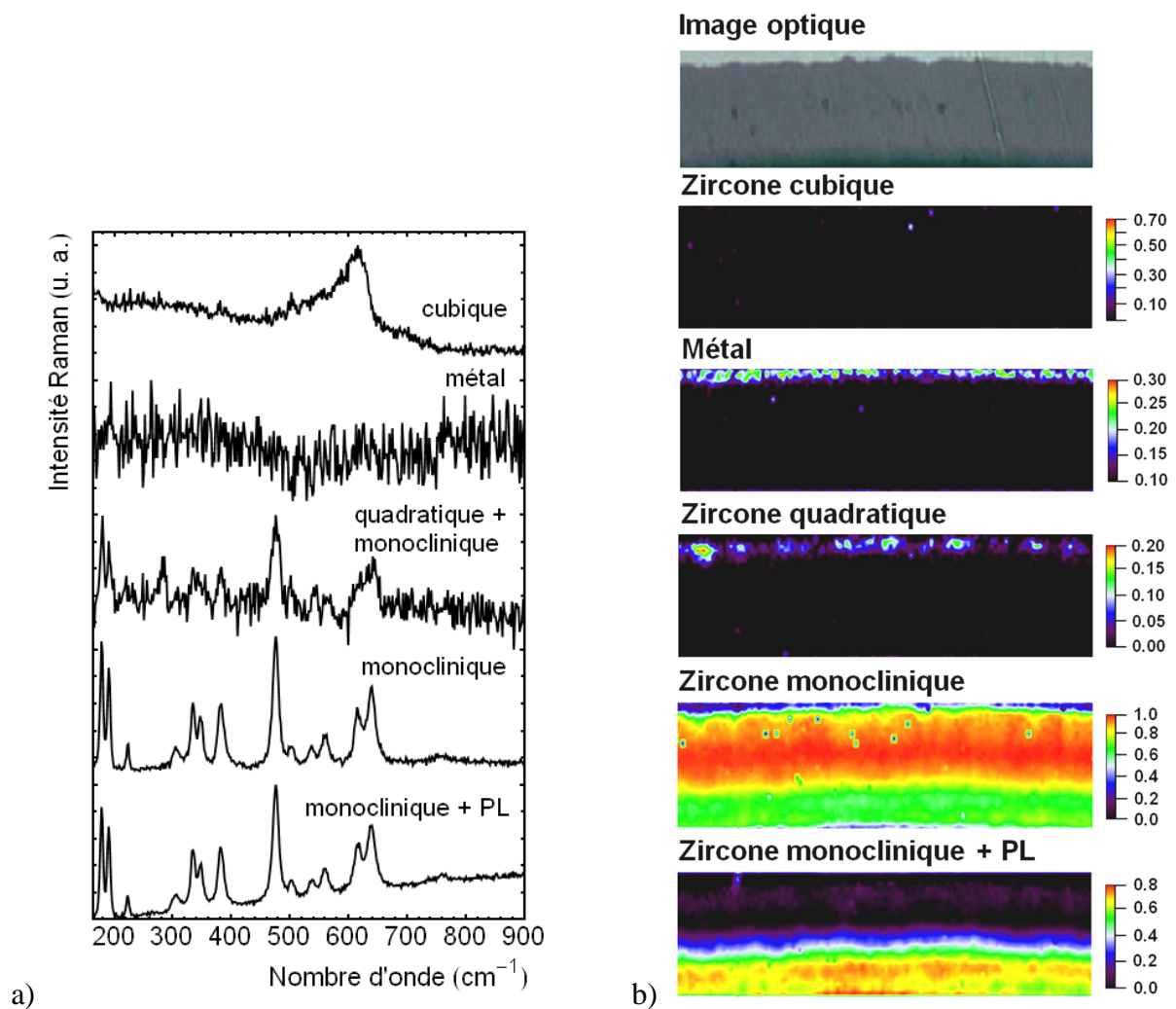


**Figure III-10 : a) Illustration de l'analyse des pics de monoclinique  $m_2$  et de quadratique  $q_2$  par la méthode d'extraction des hauteurs, des fréquences et des largeurs de raie sur quatre spectres A, B, C et D ; b) images Raman résultantes de l'analyse de chaque pic  $m_2$  et  $q_2$**

### III.5.3. Utilisation de spectres modèles

Cette méthode est complémentaire aux deux précédentes. La Figure III-11a montre cinq spectres modèles qui vont être utilisés pour le calcul et comparés avec toute la matrice des spectres de l'échantillon M5<sup>®</sup> oxydé à 800°C. Ici, afin de simplifier l'exemple, nous avons considéré les quatre types de spectres déjà identifiés (métal, zircon monoclinique pure et aussi avec un enrichissement de phase de zircon quadratique, et zircon monoclinique avec un fond PL) plus le spectre de zircon cubique.

L'ajustement par la méthode de combinaison linéaire de chaque spectre modèle à chaque spectre expérimental qui compose la matrice donne une image Raman de la fraction de ce spectre modèle présent dans la matrice des spectres. Dans notre cas, on obtient cinq images Raman (Figure III-11b) : la première met en évidence une bonne efficacité de cette méthode car la phase de zircon cubique n'est pas présente dans l'oxyde et le calcul ne trouve aucun ajustement avec ce spectre. Ici aussi, les îlots de phase quadratique sont parfaitement détectés et définis. On ne voit donc que les spectres modèles correctement définis et décrivant l'ensemble des données de la matrice des spectres expérimentaux. L'ajustement complet peut donner une reconstruction semi-quantitative des phases présentes dans la zone analysée. Notons que pour cet exemple, les spectres n'ont pas été normalisés.



*Figure III-11 : a) Spectres modèles ajoutés au calcul de combinaison linéaire sur une matrice des spectres expérimentaux, b) images Raman résultantes de l'analyse de chaque spectre modèle qui donnent la fraction des espèces chimiques*

### III.6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons cherché à décrire le protocole qui sera utilisé pour l'acquisition et les analyses des profils et des images Raman. Nous avons en particulier décrit différentes méthodes de reconstruction des images Raman. Ces différentes méthodes doivent permettre tout d'abord de localiser les différentes phases susceptibles d'être présentes dans les couches d'oxyde. Elles doivent également permettre, par l'analyse de la fréquence de certaines raies caractéristiques de la zircone monoclinique, de remonter au moins qualitativement aux états de contrainte dans la couche.

Les exemples décrits ci-dessus montrent donc que les images Raman peuvent être riches d'information. Chaque image reflète en effet l'état structural et mécanique de la couche d'oxyde à un instant donné de l'avancement de la réaction. En répétant ce type de mesures pour différentes durées d'oxydation, on pourra donc décrire l'évolution de la couche d'oxyde

en fonction de la progression du front d'oxydation. Ce type d'analyse sera conduit pour les deux alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup> dans les prochains chapitres.

---

## **Chapitre IV**

### **Caractérisation structurale de couches d'oxyde pré- et post-transitoires de Zircaloy-4**

---





## IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à caractériser des oxydes formés sur l'alliage Zircaloy-4 sous air à haute température. Nous allons d'abord présenter les principaux résultats cinétiques obtenus sur des échantillons de gaine, puis, nous nous consacrons à caractériser la morphologie, la chimie, la structure et la mécanique des couches d'oxyde formées. Pour cela, nous utilisons principalement la spectrométrie micro-Raman, des examens complémentaires en microscopie optique, microscopie électronique à balayage et microanalyse électronique sont également présentés afin de compléter l'analyse.

## IV.2. Cinétiques d'oxydation d'échantillons de Zircaloy-4 recristallisé ou détendu

Les graphiques de la Figure IV-1 montrent les résultats cinétiques obtenus lors d'oxydations en thermobalance, sous atmosphère d'air, de plusieurs échantillons en alliages de Zircaloy-4 recristallisé (Zy-4 RXA) et détendu (Zy-4 SRA). Les prises de masse ( $\Delta m/S$ ) et les vitesses de prise de masse ( $d(\Delta m/S)/dt$ ) sont tracées pour des oxydations isothermes à 800°C, 900°C et 1000°C (respectivement en Figure IV-1a-c-e et Figure IV-1b-d-f). Pour chaque échantillon, on trouve un premier régime pré-transitoire où la prise de masse suit un comportement parabolique à cubique (de type  $\Delta m/S = k t^{1/n}$ , où  $n$  est compris entre 2 et 3), jusqu'à la transition cinétique, puis la prise de masse s'accélère de manière continue (Figure IV-1a-c-e). Les courbes de vitesse permettent une meilleure visualisation de cette cinétique (Figure IV-1b-d-f). On identifie facilement pour chaque échantillon le premier régime, pré-transitoire, au cours duquel la vitesse d'oxydation augmente rapidement à l'instant de l'injection d'air, puis diminue. La cinétique s'accélère ensuite marquant ainsi l'entrée dans le régime post-transitoire. On remarque que les deux alliages Zy-4 RXA et Zy-4 SRA ont des cinétiques très similaires.

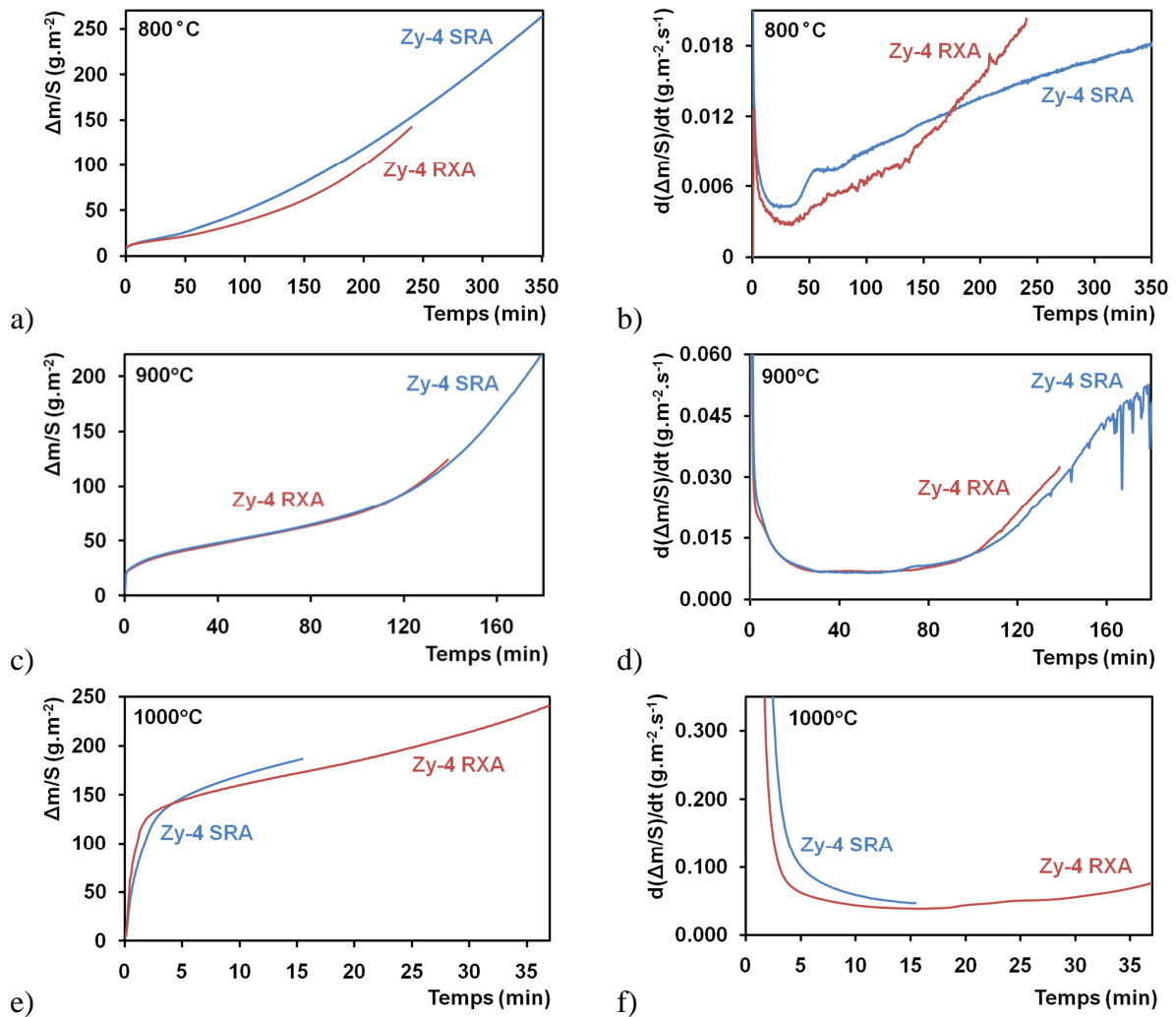


Figure IV-1 : Cinétiques d'oxydation sous air d'échantillons en alliage de Zircaloy-4 recristallisé (Zy-4 RXA) et détendu (Zy-4 SRA), évolutions de la prise de masse et de la vitesse d'oxydation respectivement à a-b) 800°C, c-d) 900°C, et e-f) 1000°C

### IV.3. Caractérisation macroscopique et microscopique des couches d'oxyde formées

Dans un premier temps, nous présentons les caractéristiques, à l'échelle macroscopique, des échantillons oxydés. Les couches d'oxyde sont ensuite examinées en microscopie optique. Puis, nous analysons la morphologie des grains par examen au MEB et à la spectroscopie Raman, ainsi que la présence de certains éléments d'alliage dans l'oxyde par microanalyse X.

#### IV.3.1. Caractérisation macroscopique

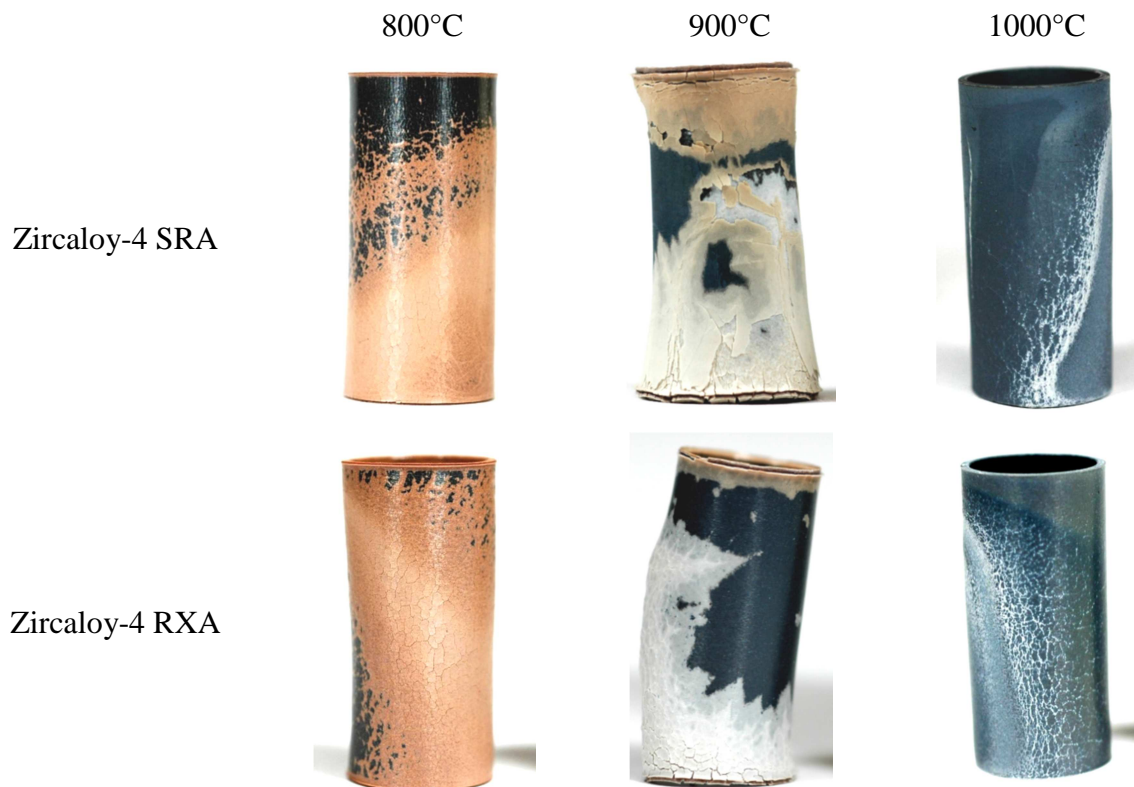
La Figure IV-2 reprend les macrographies des échantillons de Zircaloy-4 détendu et recristallisé après oxydation sous air à 800°C, 900°C et 1000°C. Pour une température donnée, les essais ont été arrêtés pour un indice ECR (*Equivalent Cladding Reacted*)

identique pour chaque type de matériau. Cet indice correspond au rapport entre la prise de masse finale et la prise de masse maximum possible (c'est-à-dire que tout le Zr s'est transformé en  $ZrO_2$ ).

Ces macrographies montrent que, pour une même température, l'oxyde formé paraît relativement similaire pour les deux matériaux. Elles mettent aussi en évidence des déformations parfois importantes des échantillons, ainsi que des éventuelles desquamations de la couche externe de l'oxyde. Les différentes couleurs de l'oxyde indiquent les différents états d'oxydation locale. L'oxyde dense, formé avant la transition cinétique, est noir à 800°C, il est gris foncé à 900°C et à 1000°C. Après la fissuration et la transition cinétique, il devient rose à 800°C, et il est plutôt blanc pour des températures supérieures à 900°C. Cette gamme de couleur traduit des différences de stœchiométrie : la zircone noire est connue pour être un oxyde sous-stœchiométrique, l'oxyde blanc correspondrait à une zircone stœchiométrique. On remarque que l'oxydation n'est jamais homogène et cela est dû à des phénomènes de déstabilisations locales liées à la rupture progressive de l'oxyde dense. On remarque aussi que la rupture de l'oxyde est favorisée par des effets de bord (elle apparaît plus précocement sur les extrémités des tronçons de gaine).

On note que les quatre échantillons oxydés à 900°C et 1000°C ont un ECR équivalent, et que les échantillons oxydés à 1000°C paraissent pourtant moins dégradés que ceux oxydés à 900°C. Cela s'explique par le fait qu'à 1000°C l'oxyde dense pré-transitoire est plus épais que celui formé à 900°C. L'oxyde formé avant la transition cinétique atteint une épaisseur critique qui augmente avec la température d'oxydation. A 800°C, l'épaisseur critique est d'environ 20  $\mu\text{m}$ , à 900°C et à 1000°C, elle est respectivement d'environ 30  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ .

A 1000°C, la répartition des zones blanches indique clairement un effet lié à l'écoulement gazeux autour des échantillons. Les essais du programme MOZART ont permis de comprendre qu'il s'agissait d'un effet de déficit transitoire en oxygène en partie basse des tubes, juste après l'injection d'air, l'oxygène étant complètement consommé en partie haute. Ce déficit génère une nitruration précoce et une déstabilisation de l'oxyde dense. On prendra soin pour les analyses microscopiques de sélectionner des zones d'observation dans la partie haute des échantillons, non soumise à ce problème.



*Figure IV-2 : Images macroscopiques des échantillons de gaine de Zy-4 SRA et Zy-4 RXA après oxydation sous air à 800°C (ECR = 20%), 900°C (ECR = 28%) et 1000°C (ECR = 27%)*

### IV.3.2. Caractérisation microscopique

La Figure IV-4 illustre l'évolution de la couche d'oxyde formée à 800°C sur des échantillons en alliage Zircaloy-4 RXA. Trois oxydations ont été interrompues à des moments différents (5 min, 15 min et 120 min repérés sur la Figure IV-4a). Les métallographies des échantillons correspondant à chaque traitement sont illustrées respectivement en Figure IV-4b-c-d.

Après 5 min d'oxydation, l'oxyde a une épaisseur d'environ 5 µm. Après 15 min, il mesure environ 10 µm. Ces deux mesures ont été réalisées avant la transition cinétique. Le troisième échantillon a passé la transition cinétique, mais comme l'oxydation de ces échantillons est spatialement hétérogène, des zones qui n'ont pas encore subi la transition cinétique (oxyde dense situé à gauche dans l'image en Figure IV-4d) peuvent subsister sur la même coupe métallographique à côté d'un oxyde poreux, caractéristique d'un oxyde post-transition.

Sur les trois couches d'oxyde dense pré-transitoire, on remarque des fissures circonférentielles localisées aléatoirement. Elles semblent ralentir l'oxydation et être liées à la morphologie de l'interface métal/oxyde qui devient accidentée lorsque ces fissures apparaissent. A températures supérieures à 1000°C, ces fissures sont plus rares et l'interface métal/oxyde devient relativement plane et homogène.

Nous avons vu, dans le Chapitre I, qu'un aspect caractéristique de l'oxydation sous air à haute température est la formation de particules de nitrure de zirconium (ZrN) en régime post-transitoire. Ces particules sont de couleur dorée sur la métallographie en Figure IV-4d. Pour des températures comprises entre 800°C et 900°C, les particules de ZrN se situent près de

l'interface métal/oxyde. Au dessus de ces particules, on identifie une importante zone d'oxyde poreux. Au delà de 900°C, les particules de ZrN sont plus grandes et plus dispersées dans l'oxyde poreux (Duriez et al. 2008).

La comparaison de micrographies d'un même oxyde en champ clair et en champ sombre (Figure IV-3) permet d'identifier différentes régions sur ces couches d'oxyde (nous reprenons ici l'analyse de Duriez *et al.*, (Duriez et al. 2008) :

- la région 1 correspond à l'oxyde dense colonnaire formé avant transition la cinétique ;
- la région 1<sup>bis</sup> où l'on trouve des fissures radiales indiquant que la transition cinétique a eu lieu. La fissuration radiale serait associée à une microfissuration due à la transformation de phase de la zircone quadratique vers la zircone monoclinique ;
- la région 2 située à l'interface métal/oxyde contient des particules de ZrN. Duriez *et al.* soupçonnent que de l'azote pourrait être dissous dans la zircone et pourrait stabiliser la phase quadratique (la microfissuration fait apparaître la couche en blanc lorsqu'elle est observée en champ sombre) ;
- la région 3 est une zone poreuse et fissurée. Les auteurs proposent que l'oxydation du ZrN lors de l'avancée du front d'oxydation génère cette fissuration ;
- la région 4 a la même apparence que la 3 en champ clair. En champ sombre, elle est plus lumineuse, ce qui révèle une densité plus élevée de microfissures. Duriez *et al.* supposent qu'à cet instant de l'oxydation, tout l'azote a été remplacé par de l'oxygène et la transition de la phase quadratique vers la monoclinique a eu lieu (Duriez et al. 2008).

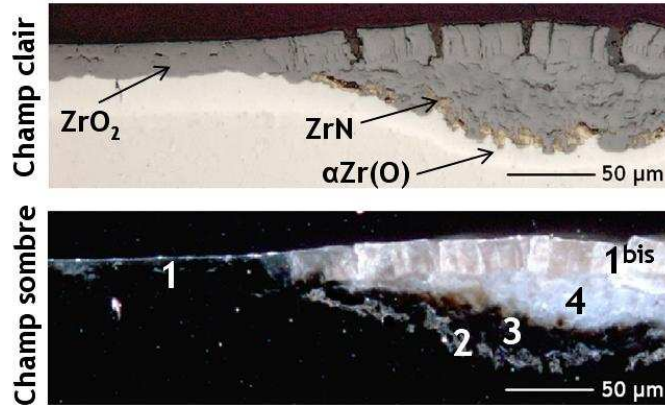


Figure IV-3 : Métallographies optiques en champ clair et champ sombre d'un échantillon de gaine Zy-4 SRA oxydé sous air à 850°C (Duriez et al. 2008)

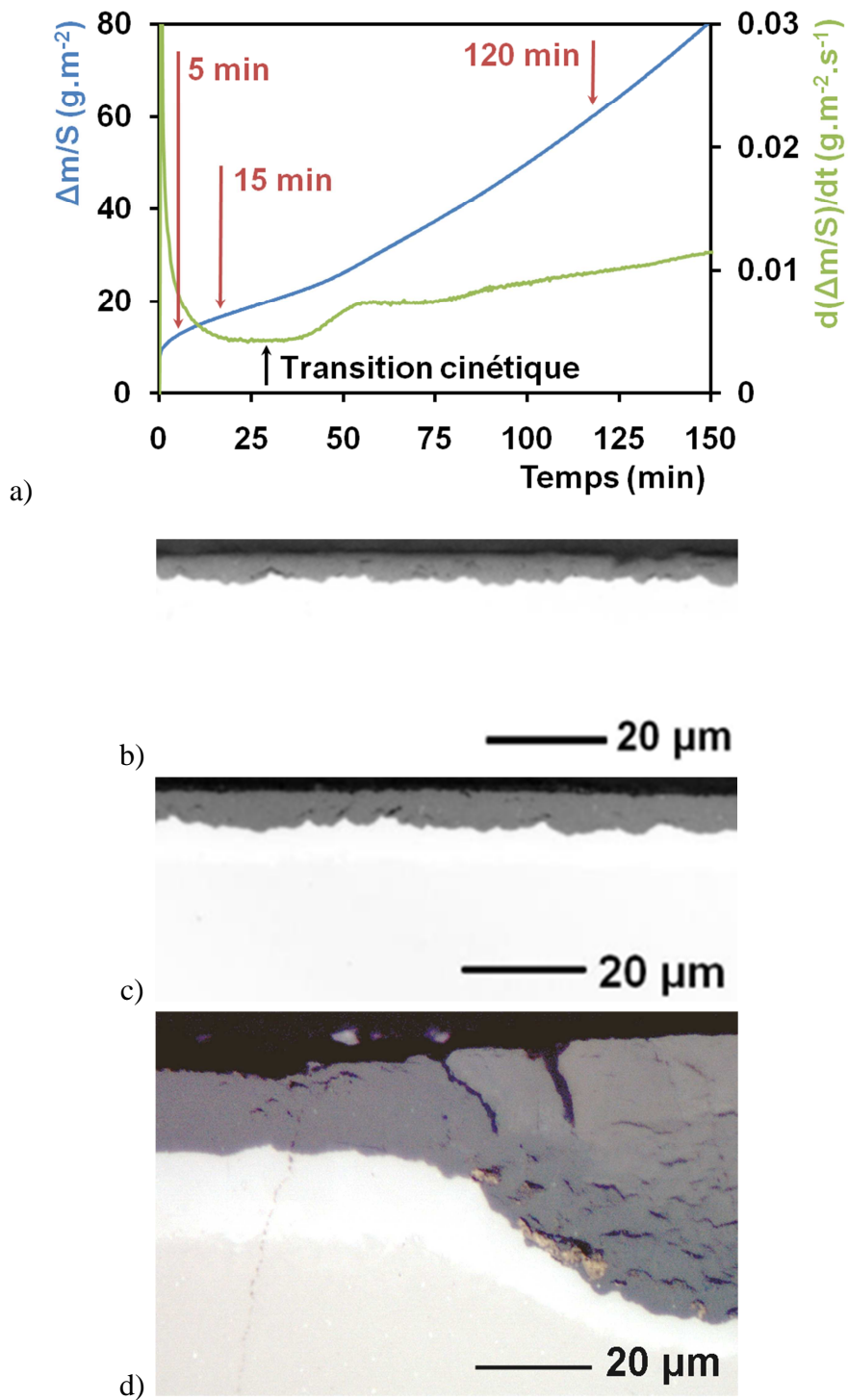


Figure IV-4 : a) Repérage de trois temps d'oxydation différents sur une cinétique d'oxydation sous air à 800°C d'échantillons de Zy-4 RXA. Métallographies des couches d'oxyde associées après des oxydations de b) 5 min, c) 15 min, et d) 120 min

### IV.3.3. Caractérisation de la morphologie des grains dans l'oxyde post-transitoire

Les morphologies et les tailles de grains ont été examinées en microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) sur une couche d'oxyde post-transitoire, formée à 1000°C, d'un échantillon de Zircaloy-4 recristallisé (Figure IV-5 et Figure IV-6).

Dans l'oxyde formé avant la transition cinétique et qui s'est fissuré au moment de cette transition, deux couches avec des morphologies de grains différentes peuvent être identifiées (Figure IV-5a). Sur l'oxyde externe (encadré par un rectangle rouge), on trouve une première couche de faible épaisseur (environ 5-10  $\mu\text{m}$ ) composée de grains plutôt équiaxes et de petite taille. La Figure IV-5b montre ces grains à plus fort grossissement. Leur taille est comprise entre 200 et 900 nm. La présence de cette zone de petits grains équiaxes en surface peut sans doute s'expliquer, à 1000°C comme à plus basse température, par une vitesse d'oxydation très élevée pendant les premiers instants de l'exposition à l'air du métal nu (cf. le pic de vitesse sur les enregistrements en thermobalance, Figure IV-1b-d-f). Plus à l'intérieur de l'oxyde, on trouve des grains allongés (rectangle bleu sur la Figure IV-5a). La largeur de ces grains varie entre 0.5 et 2  $\mu\text{m}$ , et leur longueur est comprise entre 1 et 6  $\mu\text{m}$  (Figure IV-5c). La coexistence de ces deux types de couche a été déjà observée pour des oxydes formés à plus basse températures, en conditions proches des conditions REP (Pêcheur et al. 1996). Pour cette étude « basse température », l'épaisseur de la zone de grain équiaxes en surface n'excède pas 200 nm.

La Figure IV-6a montre l'oxyde poreux formé juste après la transition cinétique (en dessous de la ligne blanche). On remarque que la direction de croissance des grains initiaux pré-transitoire (indiquée par une flèche blanche) est affectée par la fissuration de l'oxyde. L'oxyde poreux est composé de différentes populations de grains (dont certaines sont repérés sur l'image) avec des tailles, des morphologies et des directions de croissance différentes (signalés par des flèches). Les images de la Figure IV-6b-c montrent plus en détail les deux populations de grains identifiées respectivement par les ovales violet et rouge en Figure IV-6a. La première population présente des grains allongés de largeur et de longueur maximale respectivement de 0.4  $\mu\text{m}$  et 1.5  $\mu\text{m}$ . La seconde a des grains équiaxes d'environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre.

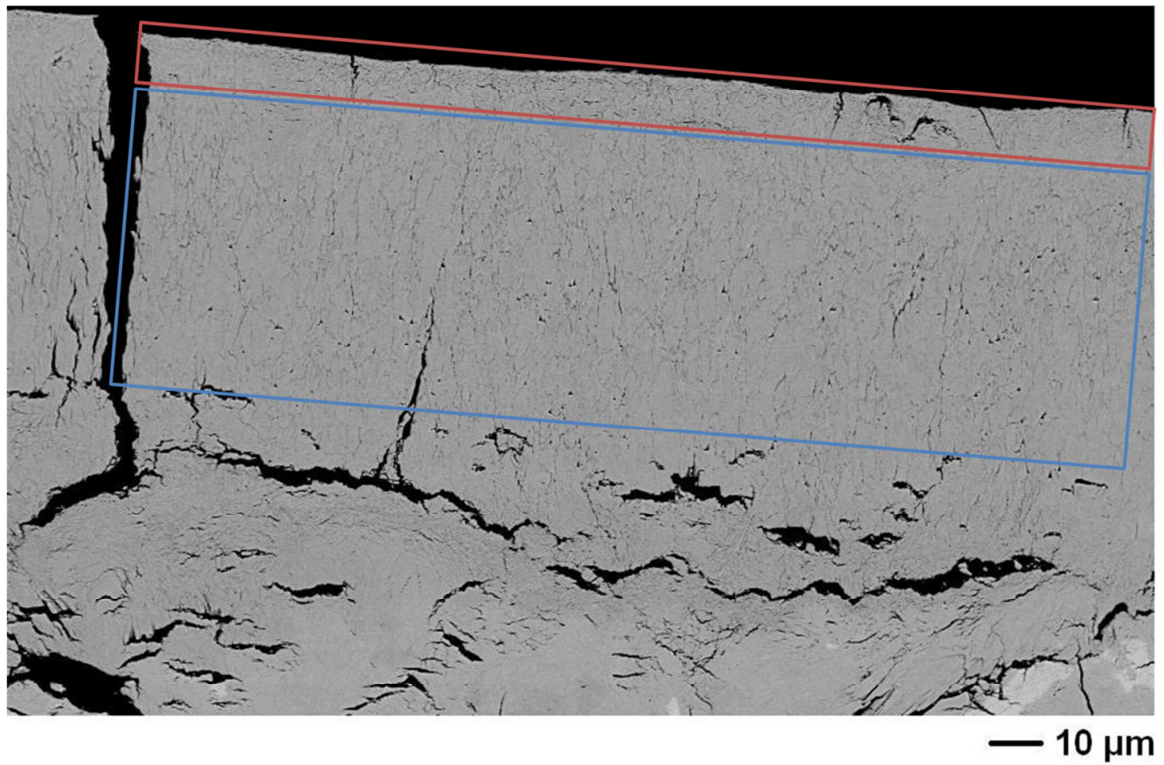
D'autres observations effectuées sur des oxydes formés à 800°C et 900°C permettent d'établir que la morphologie de grains est similaire mais leur taille est nettement plus petite.

Cette analyse peut être complétée par une étude en spectroscopie Raman. En jouant sur la géométrie d'analyse (Raman polarisé) ou en profitant de la polarisation naturelle des spectromètres, cette technique donne accès à l'orientation locale des grains de l'oxyde. L'intensité diffusée par chaque mode dépend donc des conditions d'observation. De ce fait, le rapport d'intensité de deux pics particuliers correspondants à la phase de zircon monoclinique peut dépendre de l'orientation du cristal vis-à-vis de la géométrie d'observation (nous allons montrer dans la suite de ce chapitre que cette phase cristallographique est présente dans toutes les couches d'oxydes évaluées). Les pics sont notés  $m_5$  et  $m_6$  sur le spectre en Figure IV-7a. Cette méthode a été appliquée sur un autre oxyde post-transitoire formé à 1000°C (Figure IV-7b). Sur l'image résultante du rapport d'intensité  $m_5/m_6$  (Figure IV-7c), on remarque que la zircon monoclinique est présente dans toute l'épaisseur de

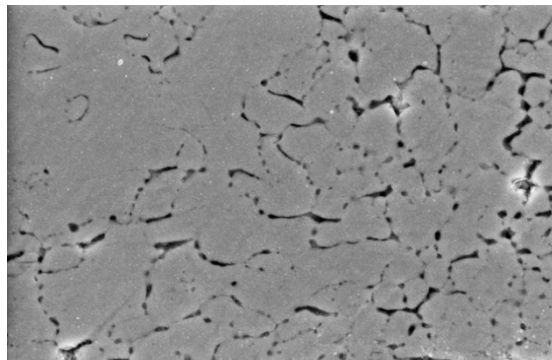


l'oxyde. Cette image révèle aussi la morphologie et la texture des grains dans l'oxyde. L'oxyde formé avant la transition est très texturé, les grains sont allongés et ordonnés dans une structure colonnaire. Dans l'oxyde formé après la transition, les grains sont plus petits et ne présentent plus d'orientation préférentielle.

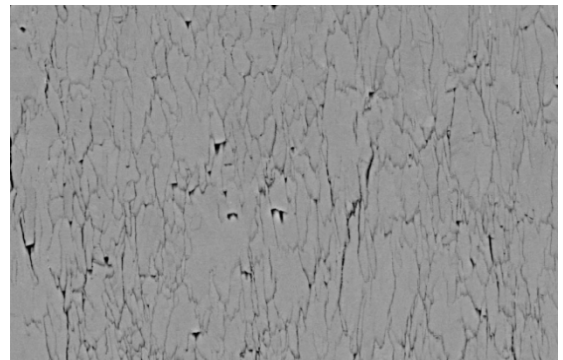
Les caractéristiques mises en évidence par ces différentes analyses permettent d'apprécier l'évolution de la croissance de grains d'oxyde. En régime pré-transitoire, on retrouve des grains allongés présentant une croissance plutôt homogène et uniforme. En régime post-transitoire, les grains sont généralement de plus petite taille et la microstructure est désordonnée. Ces observations sont bien sûr à corrélérer à la cinétique d'oxydation, plus rapide en régime post-transitoire. En effet, les couches d'oxyde formées à faible vitesse d'oxydation présentent en général des grains colonnaires et bien orientés, et les couches d'oxyde formées à des vitesses plus élevées ont une quantité importante des petits grains équiaxes. Une structure colonnaire offrirait une protection plus importante contre l'oxydation ultérieure car cela limiterait l'apparition des fissures. A l'inverse, les grains équiaxes favorisent la formation de fissures, qui peut être reliée à la décohésion aux interfaces des grains (Pêcheur et al. 1996; Yilmazbayhan et al. 2006).



a)

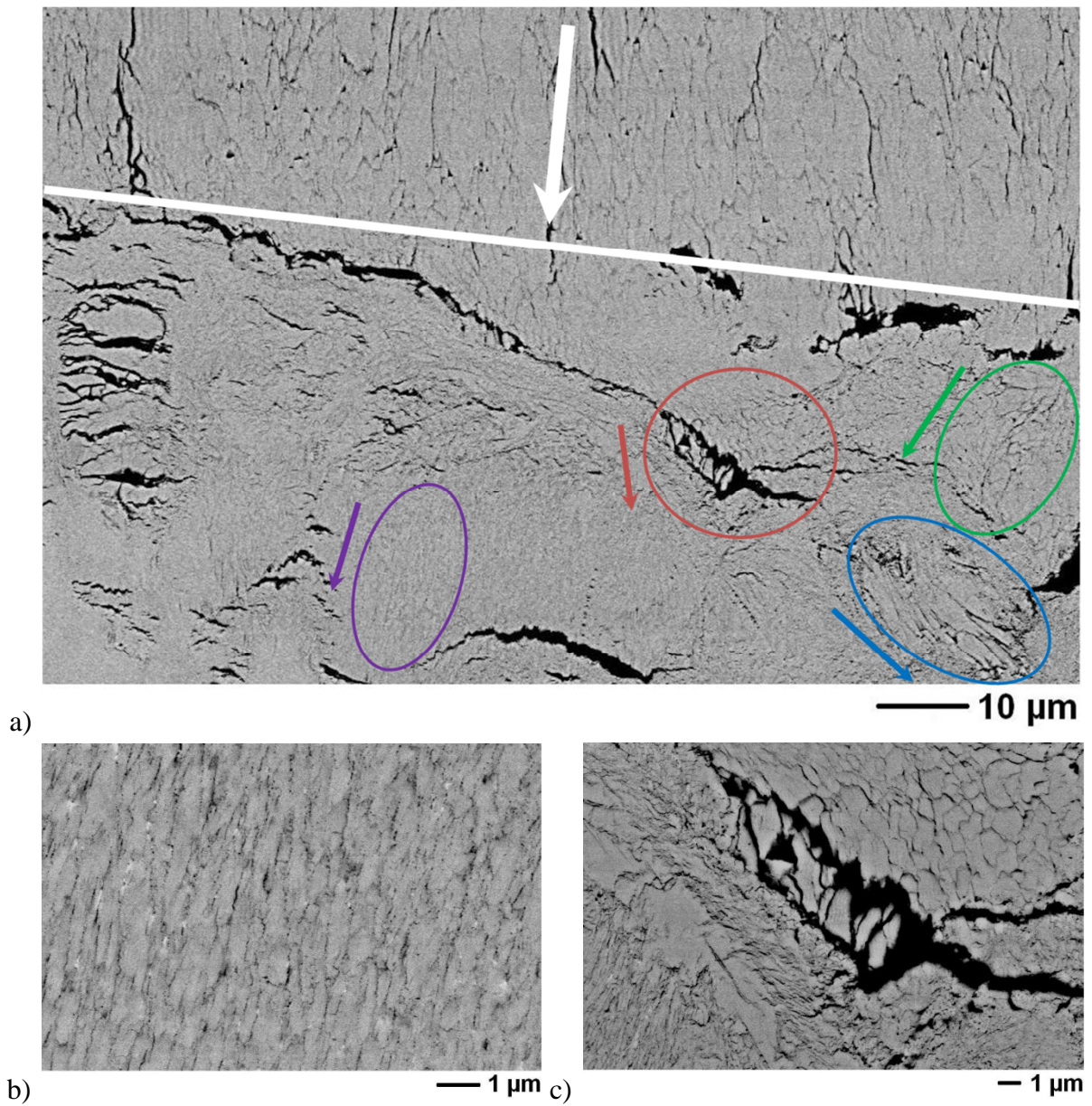


b)



c)

*Figure IV-5 : Images MEB d'un oxyde post-transitoire formé sous air à 1000°C sur un échantillon en alliage de Zy-4 RXA. Révélation de a) la morphologie des grains en couche dense après fissuration, avec détails b) de petits grains en surface externe de la couche et c) de grains allongés dans l'épaisseur de l'oxyde*



**Figure IV-6 : Images MEB d'un oxyde post-transitoire formé sous air à 1000°C sur un échantillon en alliage de Zy-4 RXA. Révélation de a) la morphologie des grains à l'interface oxyde dense / oxyde poreux, et détails de l'oxyde poreux : b) grains allongés et c) grains équiaxes**

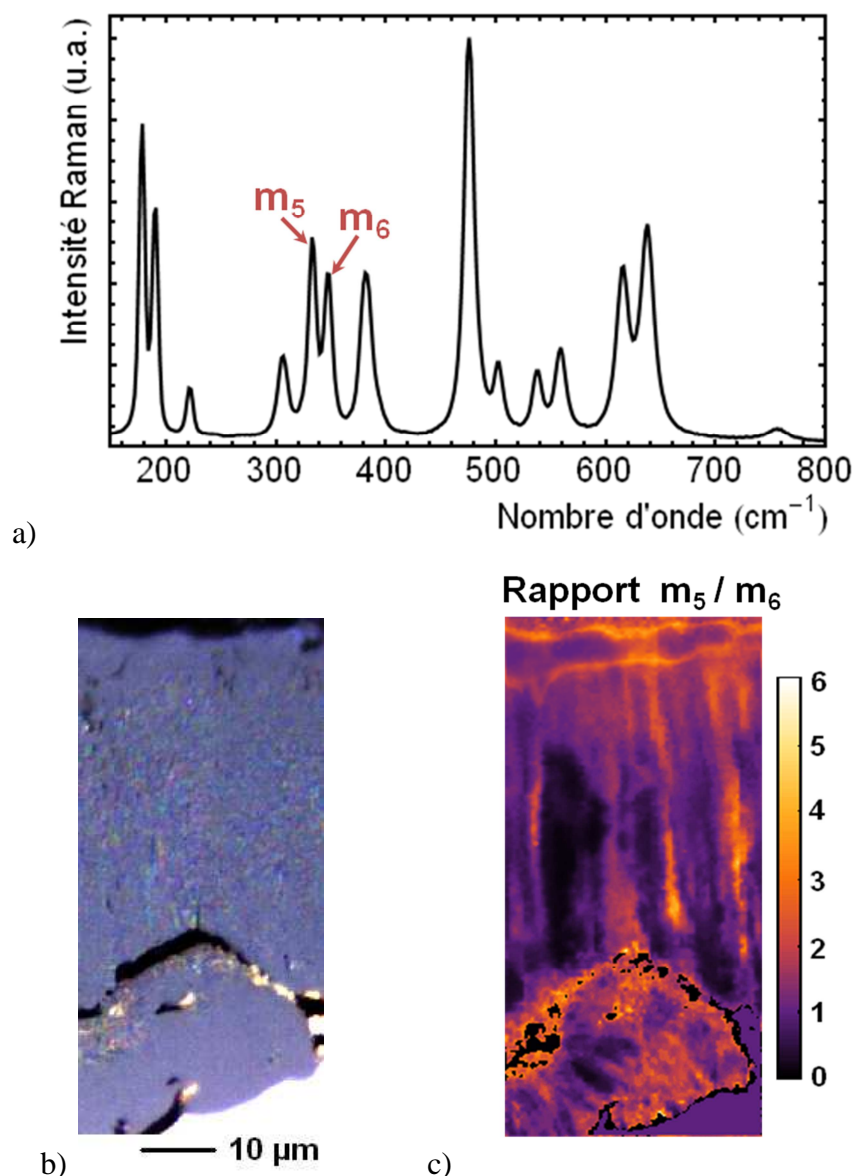


Figure IV-7 : a) Identification des pics  $m_5$  et  $m_6$  sur un spectre de zirconie monoclinique, b) image optique d'une couche d'oxyde de Zy-4 SRA post-transitoire, formée à 1000°C, c) images Raman à partir du rapport d'intensité des deux pics monocliniques  $m_5/m_6$

#### IV.3.4. Effets de la température d'oxydation sur les éléments d'alliage

La répartition des principaux éléments d'alliage a été caractérisée à la microsonde électronique (EPMA) sur des oxydes de Zircaloy-4 pré-transitoires, formés à différentes températures. Les graphiques de la Figure IV-8 illustrent les profils de concentration en Zr, O, Cr, Fe, Sn et N acquis sur trois échantillons oxydés à 800°C, 950°C et 1000°C. Ces couches d'oxyde denses pré-transitoires ont des épaisseurs respectives de 20 µm, 40 µm et 70 µm (Figure IV-8a-b-c).

Pour les trois échantillons, l'interface métal/oxyde se caractérise par une baisse de la concentration en Zr à 75% massique et une augmentation de la teneur en O jusqu'à 25% mass. environ (Figure IV-8d-e-f). L'augmentation de la concentration en oxygène dans le métal

proche de l'interface métal/oxyde correspond à la mise en solution (en sites interstitiels) d'atomes d'oxygène dans le métal, processus qui stabilise la phase  $\alpha$  du Zr. Cette phase métallique enrichie en oxygène est notée  $\alpha\text{Zr(O)}$ . On remarque que l'extension en profondeur de cette phase augmente avec la température d'oxydation (elle est d'environ 40  $\mu\text{m}$  à 800°C, supérieure à 90  $\mu\text{m}$  à 1000°C). Les cartographies en oxygène illustrées en Figure IV-9i-n mettent aussi clairement en évidence l'interface métal/oxyde.

Les concentrations moyennes en Cr et Fe de notre alliage Zircaloy-4 sont respectivement de 0.21%mass. et de 0.10%mass. Après oxydation à 800°C, on trouve sur les profils des pics de concentration localisés aléatoirement dans le métal et dans l'oxyde (Figure IV-8g). A 900°C et 1000°C, ces pics sont plus rares (Figure IV-8h-i). Les cartographies de ces éléments, réalisées sur deux échantillons oxydés respectivement à 850°C et 950°C, confirment ces tendances (Figure IV-9b-c-g-h). Elles montrent la présence de précipités contenant du fer et du chrome dans la phase  $\alpha\text{Zr(O)}$  et dans l'oxyde. Ces précipités riches en fer et chrome présents dans l'alliage Zircaloy-4 sous forme  $(\text{Fe,Cr})_2\text{Zr}$  (phases de lave) avec une taille qui n'excède pas la centaine de nm, sont ici observables avec des dimensions de plusieurs  $\mu\text{m}$ . Il y a donc coalescence et croissance des précipités sous l'effet de la température élevée. Ces nodules sont plus petits et plus nombreux dans l'échantillon oxydé à plus basse température. On remarque aussi, que la quantité de nodules est plus importante dans l'oxyde que dans le métal.

En dessous de 863°C, le Fe et le Cr ne vont pas passer en solution. Cela explique la présence de précipités de Fe et de Cr dans l'oxyde et dans le métal (Figure IV-8g et Figure IV-9b-c). Au-delà de la température de transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  (863°C pour le Zr pur), ces éléments passent en solution dans le métal. Ils sont en effet solubles en quantité très significative (plusieurs % atomique) dans la phase  $\beta$ . Par ailleurs, l'oxygène est  $\alpha$ -gène : le métal initialement en phase  $\beta$  au dessus de 863°C est converti en phase  $\alpha$  par incorporation d'oxygène près de l'interface métal/oxyde. Dans le même temps, le Cr et le Fe sont repoussés dans la phase  $\beta$  au centre de la gaine, comme observé en Figure IV-9l-m (cartographies obtenues après une oxydation à 1200°C sous vapeur d'eau). On observe également que les cartographies en Fe et Cr sont le négatif de celle de l'oxygène (Figure IV-9n), ce qui est cohérent avec le caractère  $\beta$ -gène de Fe et Cr et le caractère  $\alpha$ -gène de O.

Les profils montrent que la concentration mesurée en Sn dans le métal est cohérente avec la composition initiale de l'alliage Zircaloy-4, avec une moyenne de 1,4%mass. A 800°C (Figure IV-8j), la baisse de concentration de Sn observée dans l'oxyde s'explique par l'augmentation de la concentration en O (26%mass.). On passe ainsi d'une concentration de 1.4%mass. de Sn dans le métal à 1.03%mass. dans l'oxyde (le rapport Sn/Zr reste constant). A 950°C et 1000°C (Figure IV-8k-l), les profils en Sn paraissent moins constants et la concentration dans l'oxyde semble diminuer vers la surface externe.

Les cartographies en Sn sont différentes pour les trois échantillons oxydés respectivement à 850°C et 950°C sous air et à 1200°C sous vapeur d'eau (Figure IV-9e-j-o). A 850°C, l'étain est présent de manière uniforme sur toute l'épaisseur de l'oxyde. Dans le métal, la concentration en Sn est plus faible aux joints de grains (on retrouve le même comportement dans l'échantillon oxydé à 950°C). A plus haute température, le Sn présent dans l'oxyde

diffuse vers le métal (Figure IV-9j-o). En effet, on identifie très clairement un appauvrissement en Sn dans la couche externe de l'oxyde et un enrichissement dans les zones proches de l'interface métal/oxyde. Il semblerait que le Sn épouse la forme de l'interface métal/oxyde tant qu'il ne rencontre pas d'obstacles à sa diffusion comme des porosités dans l'oxyde. La cartographie de Sn sur l'échantillon oxydé à 1200°C sous vapeur d'eau confirme sa migration dans l'oxyde. A cette température, le front d'oxydation est régulier et le Sn se concentre sous forme d'un liseré rectiligne dans l'oxyde.

L'azote ne semble pas être présent dans l'oxyde (Figure IV-8j-k-l et Figure IV-9d). On remarque seulement, sur le profil de l'échantillon oxydé à 1000°C, un pic correspondant à des particules de ZrN formées à l'interface métal/oxyde (Figure IV-8l). Néanmoins, la microanalyse par faisceau d'électrons ne semble pas assez sensible pour mettre en évidence de faibles teneurs en azote (seuil de détection voisin de 1%mass.).

Nous avons des informations sur l'oxyde à différentes échelles (macroscopique et microscopique), notamment sur l'évolution de la morphologie des grains d'oxyde, et sur la migration des espèces chimiques en fonction de la température. Néanmoins, elles ne permettent pas d'expliquer les mécanismes fondamentaux de la dégradation des gaines. Aussi, dans la suite, nous allons caractériser les différentes phases cristallographiques à l'aide de la spectroscopie Raman afin d'essayer de comprendre les différents mécanismes de formation de l'oxyde pré- et post-transitoire.

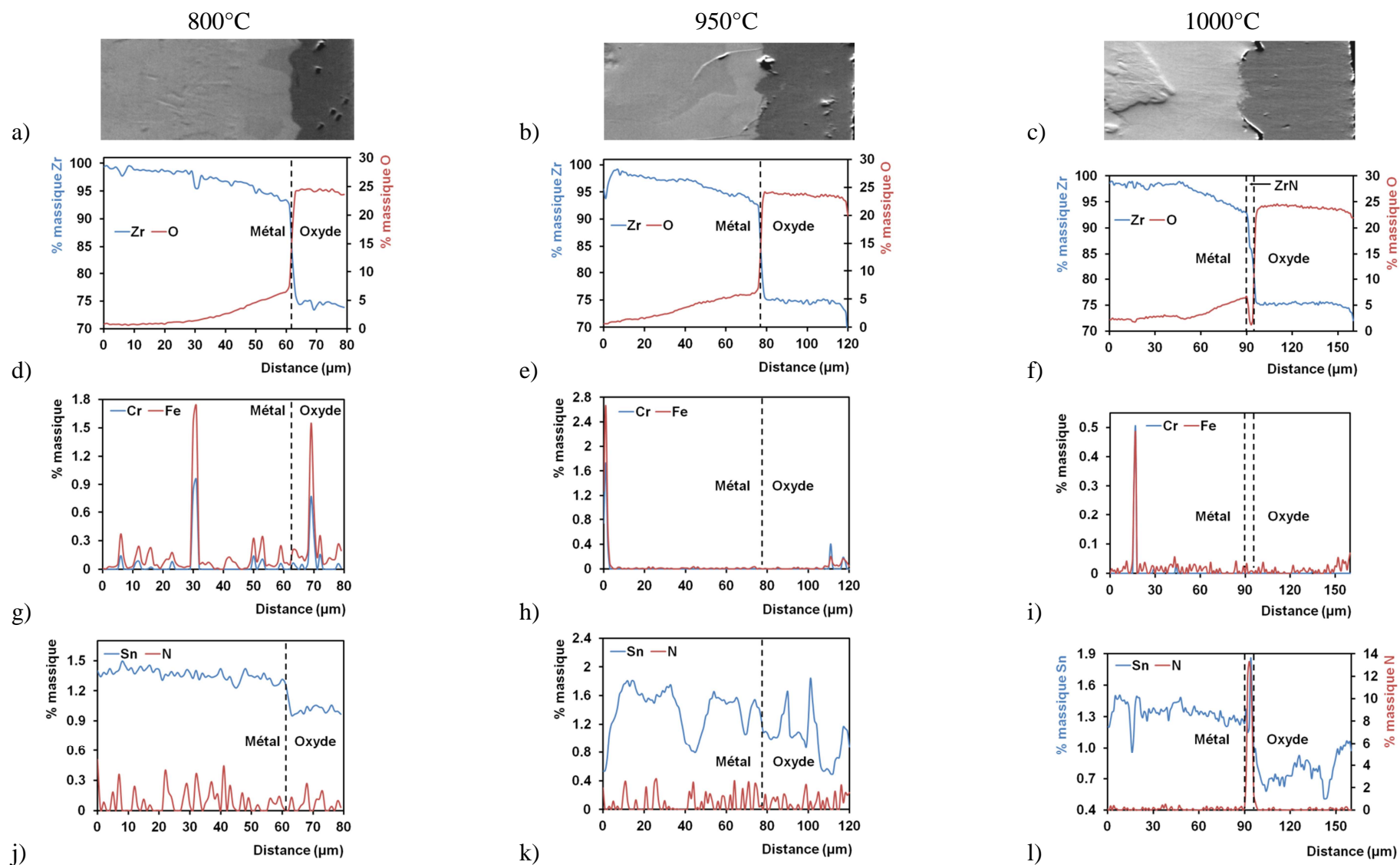


Figure IV-8 : Oxydes formés sous air sur a) Zy-4 RXA à 800°C, b) Zy-4 RXA à 950°C et c) Zy-4 SRA à 1000°, avec les profils EPMA quantitatifs respectivement en d-e-f) Zr, O, g-h-i) Cr, Fe et j-k-l) Sn, N

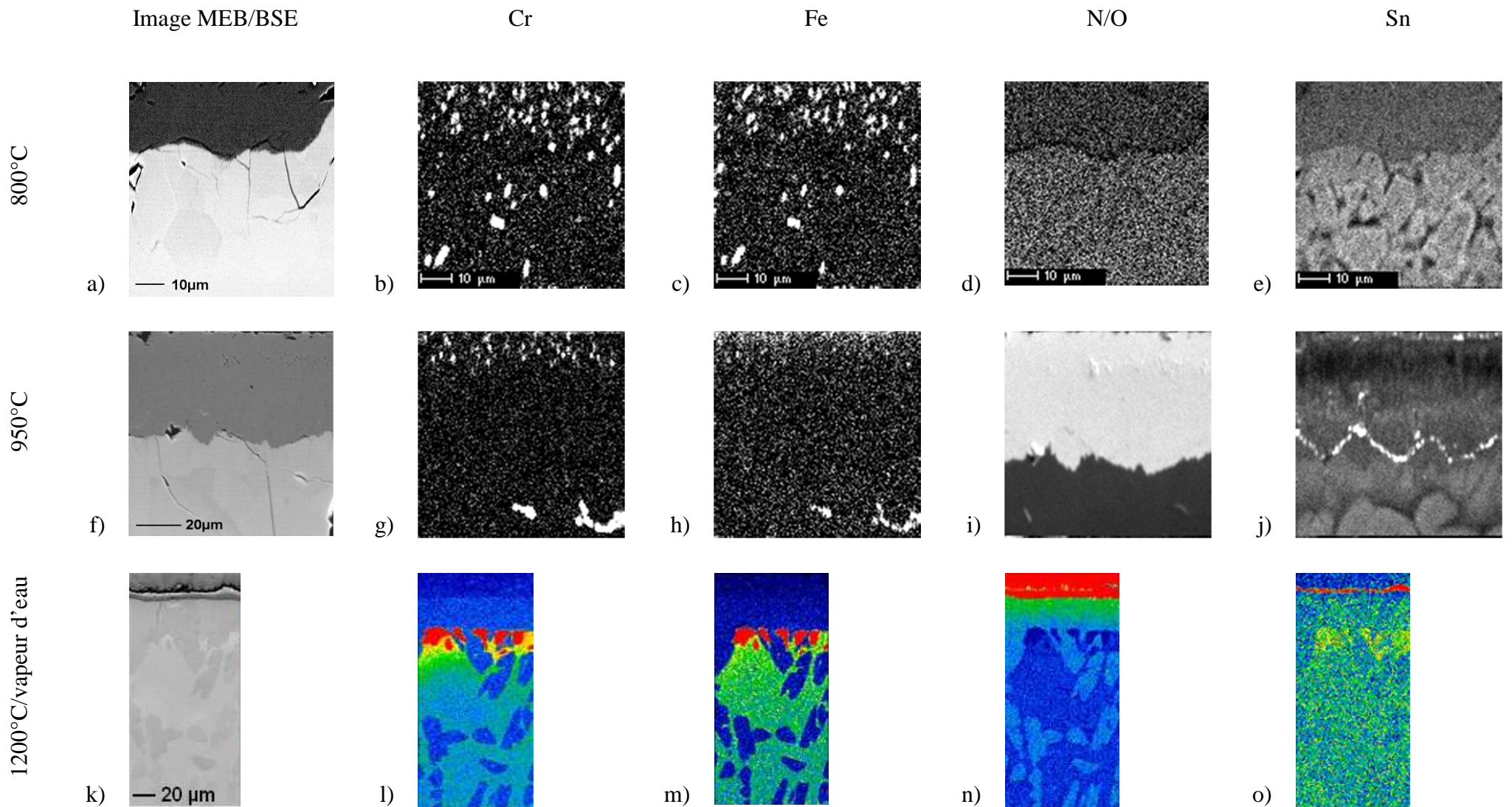


Figure IV-9 : Images BSE d'oxydes formés sur a) Zy-4 SRA sous air à 800°C, f) Zy-4 RXA sous air à 950°C et k) Zy-4 SRA sous vapeur d'eau à 1200°C. Cartographies EPMA respectives de b-g-l) Cr, c-h-m) Fe, d) N, i-n) O, et e-j-o) Sn



## IV.4. Caractérisation Raman des phases présentes dans des couches d'oxyde denses formées avant transition cinétique

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la caractérisation des phases cristallines des couches d'oxyde de Zircaloy-4 formées en régime pré-transitoire, réalisée par spectroscopie et par imagerie micro-Raman. Nous identifions d'abord un ensemble de zones définies par la présence de différentes phases dans l'oxyde. Nous analysons ensuite l'ordre d'apparition de ces phases et leur évolution en fonction de l'avancement de la réaction et de la température d'oxydation. Puis, nous discutons de la présence et de la stabilisation des phases dans l'oxyde à partir d'approches mécaniques et chimiques.

Les résultats obtenus sur les deux variantes de l'alliage Zircaloy-4 (recristallisé et détendu) sont identiques. Aussi afin de faciliter l'analyse, nous avons décidé de regrouper ces résultats.

### IV.4.1. Caractérisation de couches d'oxyde pré-transitoire en fonction de l'avancement de l'oxydation

#### IV.4.1.1. Identification des phases présentes dans l'épaisseur de l'oxyde

Nous avons réalisé une analyse Raman sur des couches d'oxyde pré-transitoires de différentes épaisseurs formées à 800°C. La Figure IV-10a montre l'image optique d'une couche d'oxyde de 5 µm d'épaisseur, formée après 5 min d'oxydation, et la localisation du profil Raman réalisé. Trois spectres caractéristiques extraits de ce profil sont repris en Figure IV-10d, ils traduisent l'existence de trois zones dans l'oxyde, appelées *a*, *c* et *d*<sup>(2)</sup>. Ces spectres illustrent l'évolution des phases présentes dans l'oxyde en fonction de la position dans l'épaisseur (le spectre de référence de zircone monoclinique est également ajouté à cette figure).

La phase de ZrO<sub>2</sub> monoclinique est observée dans toute l'épaisseur de l'oxyde alors que la phase ZrO<sub>2</sub> quadratique (caractérisée par les deux raies q<sub>2</sub> et q<sub>4</sub> situées à 280 cm<sup>-1</sup> et 440 cm<sup>-1</sup> et signalées sur le spectre *a*) n'est détectée que dans l'oxyde près de l'interface métal/oxyde. Sur ces trois spectres, on observe des bandes larges présentant des positions de maxima différents, qui se superposent aux spectres de la zircone monoclinique et quadratique, ainsi qu'une augmentation du signal vers les faibles nombres d'onde.

A partir de cette caractérisation spectrale, nous pouvons comparer la « composition » des trois zones présentes dans la couche d'oxyde Figure IV-10a-d :

- à l'interface métal/oxyde, la zone *a* est composée de zircons quadratique et monoclinique, on observe aussi la superposition d'une large bande de faible intensité, pour des nombres d'onde compris entre 400 et 800 cm<sup>-1</sup> ;
- au milieu de la couche d'oxyde, la zone *c* présente de la zircone monoclinique superposée avec la même bande que précédemment mais plus intense et avec un maximum vers 550 cm<sup>-1</sup> ;

---

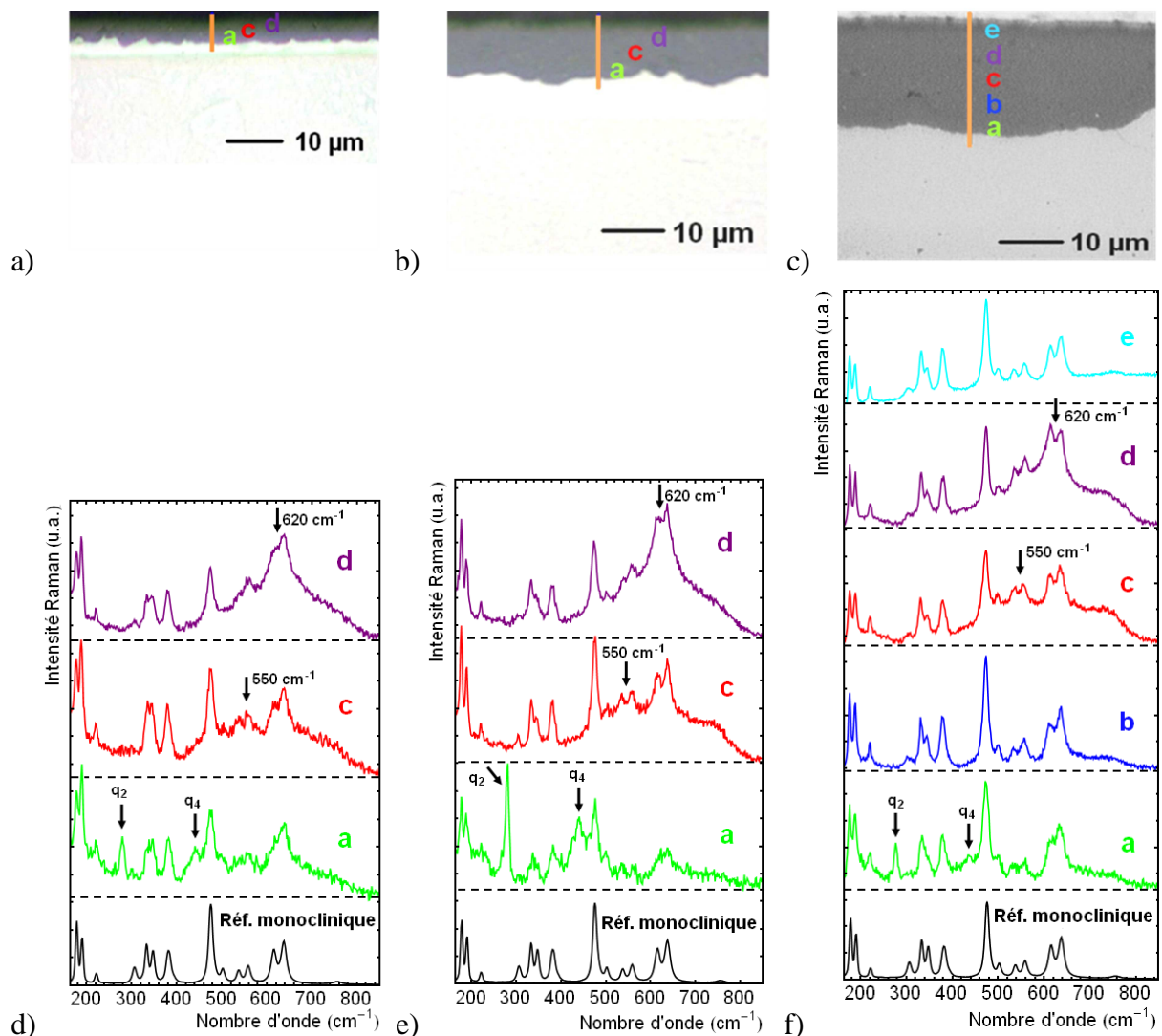
<sup>2</sup> La dénomination des différentes zones présentes dans l'oxyde est choisie afin de faciliter la suite de l'analyse.

- en surface externe de l'oxyde, la zone **d** est aussi composée de zircone monoclinique et d'une bande large dont le maximum est situé vers  $620\text{ cm}^{-1}$  (ce spectre n'est pas issu de l'enrobage de l'échantillon car il a aussi été enregistré directement sur la surface d'un échantillon non enrobé et sans préparation métallographique).

Les signaux des bandes larges superposés aux spectres des zircons monoclinique et quadratique ont été également identifiés avec une source laser de longueur d'onde différente ( $\lambda = 488\text{ nm}$ ). Cela indique donc que l'origine de ces bandes est bien la diffusion Raman, et non pas le fond de photoluminescence (noté PL dans la suite).

Sur la couche d'oxyde de  $10\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur (temps d'oxydation de 15 min), on identifie également les trois zones **a**, **c** et **d** (voir Figure IV-10b-e). Les spectres sont moins bruités et les raies mieux définies. La phase de  $\text{ZrO}_2$  monoclinique est toujours présente dans toute l'épaisseur de l'oxyde. La phase  $\text{ZrO}_2$  quadratique est aussi détectée sur quelques microns près de l'interface métal/oxyde. Contrairement à l'échantillon précédent, la bande large comprise entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  n'est plus superposée au spectre de la zone **a**. Les zones **c** et **d** présentent, elles, toujours les mêmes bandes superposées au spectre de  $\text{ZrO}_2$  monoclinique.

Sur la couche d'oxyde de  $20\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur (oxyde dense n'ayant pas passé la transition cinétique après une oxydation de 120 min, donc proche de l'épaisseur critique), les spectres sont encore mieux définis que précédemment (Figure IV-10c-f). On identifie, dans cet oxyde, cinq zones différentes : on retrouve les trois zones déjà identifiées (**a**, **c** et **d**), mais aussi de la phase de  $\text{ZrO}_2$  monoclinique pure dans les zones **b** et **e**. Ces deux zones sont localisées respectivement à l'intérieur de l'oxyde (entre **a** et **c**) et en surface externe. Les spectres de ces nouvelles zones présentent l'une par rapport à l'autre des intensités très différentes : l'intensité en zone **e** est supérieure d'un facteur 10 à celle mesurée en zone **b**. Cette zone **e** serait composée d'un oxyde stœchiométrique avec un ordre cristallin élevé. On remarque aussi que la zone **e**, qui correspond au premier oxyde formé, a un fond de photoluminescence (PL) qui se superpose au spectre de zircone monoclinique. Ce fond a été aussi observé lors d'analyses directes sur la surface de l'échantillon après oxydation (sans enrobage et sans préparation métallographique), toutefois, son intensité et l'épaisseur d'oxyde affectée en surface externe peuvent augmenter car la résine d'enrobage émet également de la luminescence (dans ce cas, les deux fonds PL se superposent et rendent l'analyse délicate).



**Figure IV-10 : Localisation du profil Raman sur les métallographies d'oxydes formés sous air à 800°C sur du Zy-4 RXA, avec une épaisseur d'oxyde de a) 5 μm, b) 10 μm, et c) 20 μm. Spectres représentatifs des profils sur l'oxyde de d) 5 μm, e) 10 μm et f) 20 μm, et le spectre de référence de la zircone monoclinique**

#### IV.4.1.2. Localisation de la phase quadratique

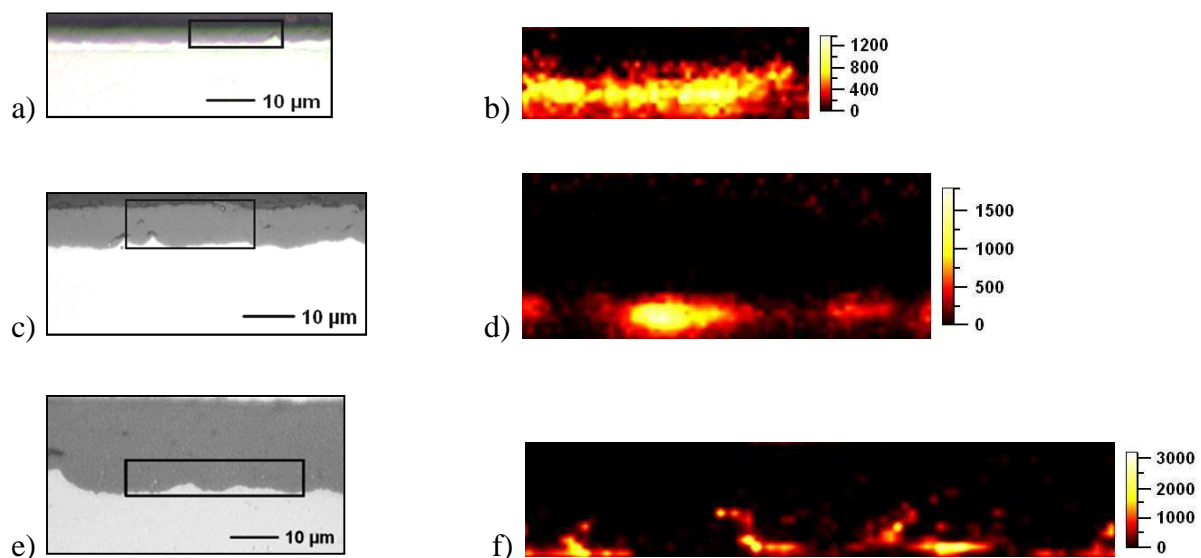
Dans cette partie, nous allons chercher à localiser plus précisément la phase  $ZrO_2$  quadratique (zone *a*) sur les trois oxydes précédents. Pour cela, nous avons réalisé des images Raman obtenues à partir de l'aire du pic  $q_2$  situé à  $280\text{ cm}^{-1}$  <sup>(3)</sup>, caractéristique de la phase de  $ZrO_2$  quadratique. Elles couvrent la totalité de l'épaisseur de l'oxyde pour les couches de 5 μm et de 10 μm d'épaisseur (zones repérées en Figure IV-11a-c) et sont restreintes à une zone proche de l'interface métal/oxyde pour la couche de 20 μm (voir Figure IV-11e).

<sup>3</sup> Les deux pics caractéristiques de la phase quadratique, observés sur nos oxydes, sont situés à  $280\text{ cm}^{-1}$  ( $q_2$ ) et  $440\text{ cm}^{-1}$  ( $q_4$ ). Lorsque les zircones quadratique et monoclinique coexistent dans la même zone d'une couche d'oxyde, la contribution de la phase monoclinique peut être beaucoup plus importante que celle de la quadratique. Dans ce cas, l'isolement du pic  $q_4$  peut être difficile. Afin d'éviter ou de limiter une possible perte d'information, les analyses sont réalisées uniquement sur la raie  $q_2$ .

Les images Raman (Figure IV-11b-d-f) permettent de quantifier la surface totale de l'oxyde sur laquelle la zirconite quadratique est présente. Elle est ainsi détectée respectivement sur environ 40%, 20% et 3% de la surface totale des oxydes de 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . Elles mettent aussi en évidence la perte de continuité de cette phase à l'interface métal/oxyde lors de la croissance de l'oxyde. Sur l'oxyde de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la phase  $\text{ZrO}_2$  quadratique est présente de manière quasi-continue dans la couche proche de l'interface métal/oxyde. Sur l'oxyde de 10  $\mu\text{m}$ , on identifie des zones riches et d'autres plus pauvres en quadratique. Sur l'oxyde de 20  $\mu\text{m}$ , cette phase n'est plus détectée que sous forme d'îlots.

La perte de continuité à l'interface métal/oxyde peut être liée à la diminution du niveau de contrainte de compression dans l'oxyde. En effet, nous avons vu dans le Chapitre I, que nombreux travaux portant sur l'oxydation des alliages de zirconium montrent que les contraintes dans l'oxyde sont responsables de la stabilisation de la phase quadratique, notamment à l'interface métal/oxyde où les contraintes de compression sont plus importantes (Beie et al. 1994; Godlewski 1994; Bouvier 2000). Cet aspect mécanique sera traité dans la partie suivante et sera également discuté plus en détail dans le Chapitre VI.

La localisation de la phase quadratique semble aussi être, au moins partiellement, liée à la morphologie de l'interface métal/oxyde. En effet, cette phase est observée majoritairement dans les convexités de l'oxyde.



**Figure IV-11 : Métallographies des couches d'oxyde formées sous air à 800°C sur Zy-4 RXA avant transition cinétique d'épaisseur a) 5  $\mu\text{m}$ , c) 10  $\mu\text{m}$  et e) 20  $\mu\text{m}$ , avec les images Raman à partir de l'aire du pic de la zirconite quadratique  $q_2$  (situé à 280  $\text{cm}^{-1}$ ) de dimensions respectives b) 20x6  $\mu\text{m}^2$ , d) 28x11  $\mu\text{m}^2$ , f) 41x8  $\mu\text{m}^2$**

#### IV.4.1.3. Caractérisation de l'état de contrainte dans l'oxyde

Les variations de position des pics Raman de la zirconite monoclinique permettent d'évaluer, entre autres, l'état de contrainte dans l'oxyde. Pour cette analyse, nous avons choisi les deux pics  $m_1$  et  $m_2$  (voir Figure III-2), situés respectivement à 177.3  $\text{cm}^{-1}$  et 189.3  $\text{cm}^{-1}$  dans une

poudre de zircon (que l'on considère à contrainte nulle <sup>(4)</sup>), comme jauge de mesure car ce doublet est le moins perturbé par les spectres des autres phases. A cela s'ajoute leurs intensités élevées et leurs comportements conventionnels sous l'effet d'une pression isostatique : les pics se décalent vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la compression (Bouvier 2000; Godlewski et al. 2000). Le choix de ces raies est aussi basé sur l'analyse du coefficient exprimé en  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$  (qui traduit les variations de fréquence attendues pour une augmentation de pression de 1 GPa) qui est plus favorable pour les raies fines dont les variations de fréquences sont plus importantes. Les raies de la zircon monoclinique  $m_1$  et  $m_2$  présentent des coefficients pour l'analyse des contraintes isostatiques respectivement de  $2.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  et de  $1.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  (Bouvier 2000). Nous allons montrer dans la suite de ce chapitre que nos résultats ne sont pas toujours en accord avec les paramètres de référence que nous venons de citer. En effet, il existe d'autres facteurs qui jouent un rôle dans le déplacement des raies Raman (par exemple la taille de grain, la présence d'hétéro-éléments...), et nous n'avons connaissance de leurs effets respectifs. De plus, les contraintes dans les couches d'oxydes ne sont pas isostatiques. C'est pour cela que nos analyses seront strictement qualitatives et nous nous contenterons de donner des tendances.

Les images du Tableau IV-1 illustrent la variation de la position des deux pics de zircon monoclinique  $m_1$  et  $m_2$  pour les trois couches d'oxyde, formées à  $800^\circ\text{C}$ , d'épaisseurs :  $5 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$  et  $20 \mu\text{m}$ . Les images Raman de la zircon quadratique (intensité du pic  $q_2$ ) sont aussi présentées pour permettre de lier la présence de cette phase avec l'état de contrainte.

Sur la couche de  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur, la zircon monoclinique est plus comprimée à l'interface métal/oxyde que dans le reste de l'épaisseur de l'oxyde. Rappelons que sur cet oxyde, la phase de zircon quadratique est quasiment continue le long de l'interface métal/oxyde.

La même tendance est observée lorsque la couche d'oxyde fait  $10 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Il apparaît clairement que la présence de la zircon quadratique est associée à un état de compression élevé dans l'oxyde, et cet état de compression intense semble être en partie lié aux convexités de l'oxyde. La présence de la phase quadratique est donc aussi partiellement liée à la morphologie de l'interface métal/oxyde.

Sur la couche d'oxyde de  $20 \mu\text{m}$  d'épaisseur, le gradient de contrainte dans l'oxyde est très marqué. Le niveau de compression est clairement plus élevé à l'interface métal/oxyde qu'en surface externe de l'oxyde. L'emplacement des îlots de quadratique à l'interface correspond aux endroits où la phase monoclinique est la plus comprimée. Notons également que les contraintes en surface externe de l'oxyde sont minimales. On remarque d'ailleurs que les positions des pics sont très proches de ceux trouvés sur notre référence à contrainte nulle (poudre de zircon monoclinique). Ce résultat est (qualitativement) cohérent avec le fait que la couche a atteint une épaisseur proche de l'épaisseur critique. L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux obtenus par Bouvier lors de l'analyse de couches d'oxyde obtenues en eau pressurisée, à plus basse température (Bouvier 2000).

---

<sup>4</sup> Les positions de ces deux pics ont été déterminées sur la poudre de zircon produite par l'oxydation complète d'un échantillon de gaine de Zy-4 (référence à contrainte nulle)

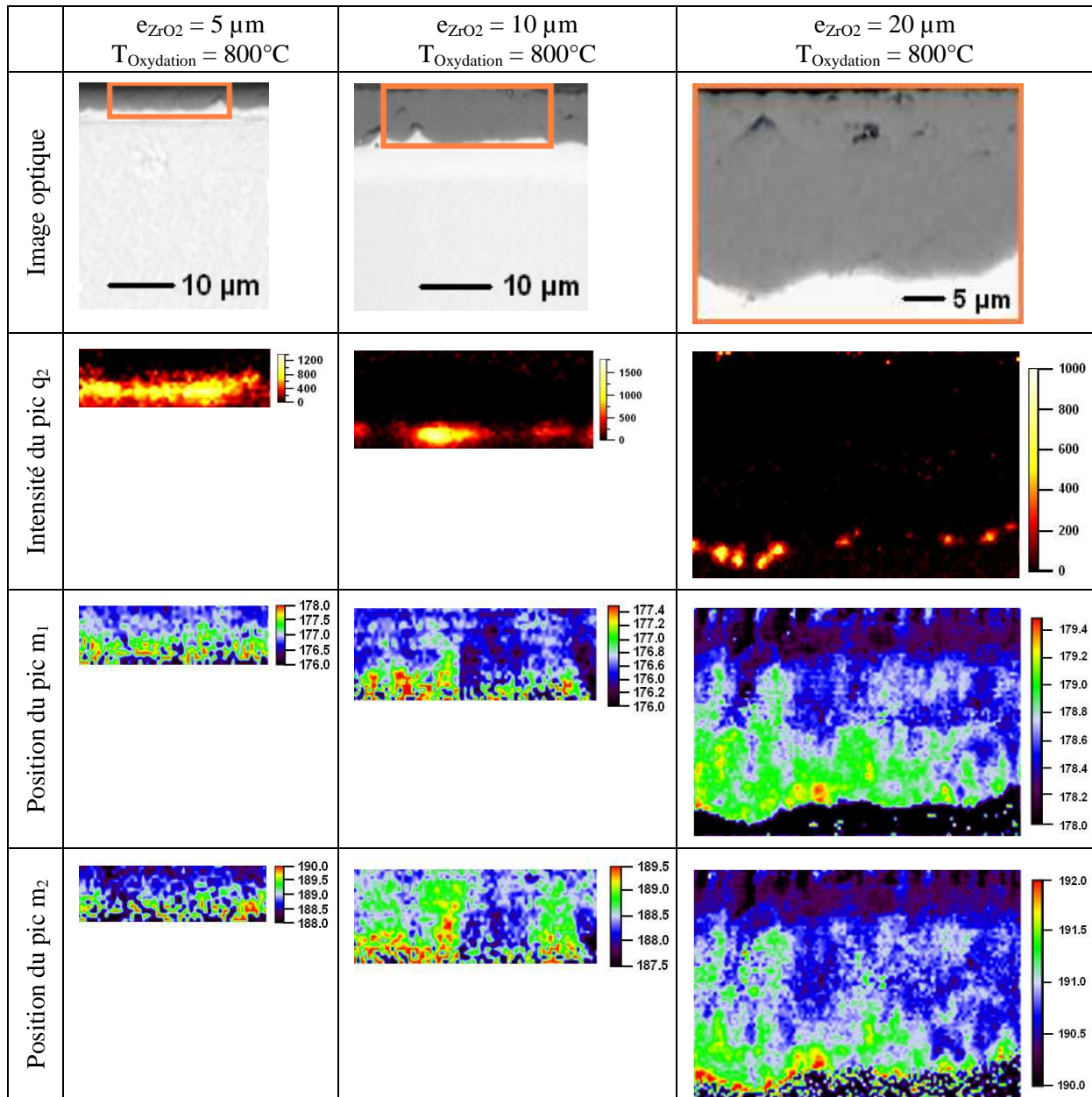


Tableau IV-1 : Variation de la position des deux pics de zircon monoclinique  $m_1$  et  $m_2$ . Comparaison avec la localisation de la zircon quadratique (pic  $q_2$ )

#### IV.4.2. Influence de la température d'oxydation sur l'oxyde pré-transitoire

Nous avons vu que dans un intervalle de température d'oxydation compris entre 800 et 1000°C, les couches d'oxyde formées en régime pré-transitoire atteignent une épaisseur maximale qui augmente avec la température d'oxydation, et que la cinétique de formation de cet oxyde s'accélère avec l'augmentation de la température. Dans cette partie, nous allons évaluer l'effet de la température d'oxydation sur la formation des phases dans l'oxyde.

L'épaisseur des zones *a*, *b*, *c*, *d* et *e* a été mesurée sur plusieurs échantillons présentant des épaisseurs d'oxyde différentes formées à 800°C et 900°C (Figure IV-12a-b). Ces courbes montrent l'épaisseur cumulée des zones à partir de la zone *a* située à l'interface métal/oxyde,

en direction de la surface externe de l'oxyde, c'est-à-dire l'épaisseur de *a*, puis celle de *a+b*, celle de *a+b+c*, etc... L'écart entre chaque courbe correspond donc à l'épaisseur d'une zone. Par exemple, l'écart entre la courbe verte (*a*) et bleue foncée (*a+b*) représente l'épaisseur de la zone *b*. Grâce à cette représentation, on met facilement en évidence l'apparition et la croissance des différentes zones.

Ces mesures montrent que les zones *a*, *c* et *d* apparaissent et commencent à croître dès le début des oxydations. Pour les deux températures d'oxydation, l'épaisseur de la zone *a* croît jusqu'à atteindre environ 2  $\mu\text{m}$ , puis sa valeur reste constante là où elle persiste (nous avons montré que cette zone devient discontinue avec la croissance de l'oxyde). En tenant compte de la résolution spatiale de la technique de caractérisation (1  $\mu\text{m}^2$ ) et de la dispersion des mesures, l'épaisseur réelle de cette zone est probablement inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

Les zones *e* et *b* apparaissent pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 9  $\mu\text{m}$  et à 15  $\mu\text{m}$  respectivement à 800°C et à 900°C. Pour des épaisseurs plus importantes, toutes les zones sauf la *a*, semblent croître jusqu'à ce que l'oxyde atteigne son épaisseur critique avant la fissuration (soit respectivement ~20  $\mu\text{m}$  et ~30  $\mu\text{m}$  à 800°C et à 900°C).

Nous avons vérifié sur plusieurs échantillons que l'oxyde formé, avant la transition cinétique, à 1000°C présente les mêmes zones cristallographiques. La cinétique de formation de l'oxyde, trop rapide, empêche une étude similaire de l'évolution des zones en fonction de l'avancement de l'oxydation. Aussi, dans la suite, nous admettons une évolution similaire à celles trouvées à 800°C et 900°C.

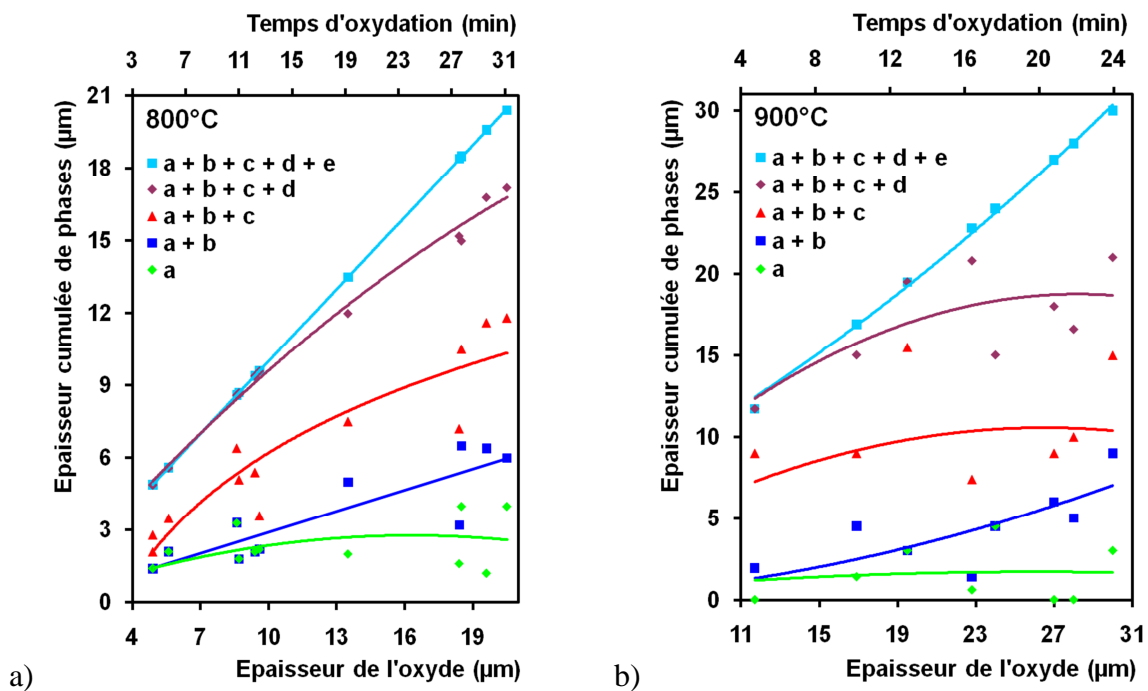


Figure IV-12 : Evolution des phases dans les oxydes pré-transitoires formés à a) 800°C et b) 900°C

IV.4.2.1. Localisation de la zircone quadratique sur des couches d'oxyde d'épaisseurs équivalentes formées à différentes températures

Le Tableau IV-2 reprend quatre images optiques d'oxydes Zy-4 RXA formés à 800°C et 900°C et présentant des épaisseurs comparables (10 µm et 20 µm). Les images Raman, de l'intensité intégrée du pic de zircone quadratique situé à 280 cm<sup>-1</sup>, sont représentées pour chaque zone.

Lorsque l'oxyde a une épaisseur de 10 µm, la phase quadratique est présente de manière discontinue à l'interface métal/oxyde. Cette discontinuité semble être plus marquée à 900°C. L'intensité maximale du signal est équivalente pour les deux températures, on peut donc s'attendre à ce que les concentrations en quadratique dans les îlots soient très proches.

Dans les couches de 20 µm d'épaisseur, l'intensité maximale du signal est deux fois plus importante à 800°C qu'à 900°C. Les îlots sont sans doute plus concentrés en quadratique à 800°C. Pour ce qui concerne la répartition des îlots, les images à 900°C montrent assez clairement le lien entre la morphologie de l'interface métal/oxyde : les îlots de phase quadratique sont observés dans régions de forte ondulation de l'interface, et préférentiellement dans les zones de convexité de l'oxyde.



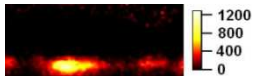


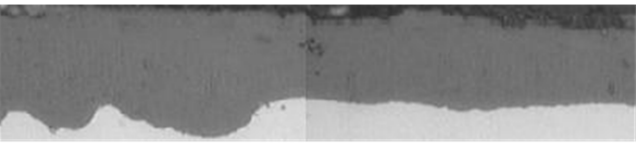
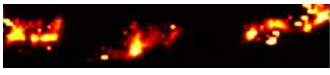
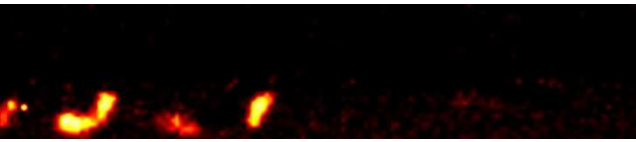
|                           |  | T <sub>Oxydation</sub> = 800°C   | T <sub>Oxydation</sub> = 900°C   |
|---------------------------|--|--|--|
| e <sub>ZrO2</sub> = 10 µm |  | <br>28x11 µm <sup>2</sup>      | <br>76x13 µm <sup>2</sup>             |
|                           |  | <br>0 400 800 1200            | <br>0 400 800 1200                   |
| e <sub>ZrO2</sub> = 20 µm |  | <br>51x10 µm <sup>2</sup> (*) | <br>101x22 µm <sup>2</sup>           |
|                           |  | <br>0 1000 2000 3000          | <br>0 200 400 600 800 1000 1200 1400 |

Tableau IV-2 : Images optique et images Raman obtenues à partir de l'aire d'un pic caractéristique de ZrO<sub>2</sub> quadratique (pic à 280 cm<sup>-1</sup>) sur des couches d'oxyde de Zy-4 RXA d'épaisseurs de 10 µm et 20 µm, formées à 800°C et à 900°C (\* image réalisée uniquement sur l'interface métal/oxyde)

IV.4.2.2. Localisation de la zircone quadratique sur des couches d'oxyde d'épaisseur critique formées à différentes températures

La présence de la zircone quadratique a également été évaluée sur différentes couches d'oxydes de Zy-4 SRA formées à 800°C, 900°C et 1000°C, ayant atteint l'épaisseur critique pré-transitoire (Figure IV-13a-d-g, épaisseurs respectives de 20 µm, 30 µm et 50 µm). Les



images Raman de la phase quadratique (pic  $q_2$ ) ont été acquises près de l'interface métal/oxyde. Elles mettent clairement en évidence la diminution de la taille des îlots enrichis en zircon quadratique avec l'augmentation de la température d'oxydation et de l'épaisseur de la couche d'oxyde (Figure IV-1b-e-h).

La diminution de la taille des îlots de quadratique pourrait s'expliquer par un niveau de contraintes de compression dans l'oxyde plus faible. En effet, les images obtenues à partir de la position du pic monoclinique  $m_1$  (Figure IV-13c-f-i) montrent que la contrainte de compression diminue avec l'augmentation de la température d'oxydation : les positions du pic qui dépendent du niveau de contrainte maximal sont respectivement de 179.9, 179.5 et 178.5  $\text{cm}^{-1}$  à 800, 900 et 1000°C. A partir du coefficient  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$  de ce pic (égal à 2.6), les variations des contraintes entre l'oxyde formé à 1000°C et les deux autres oxydes seraient de l'ordre de 0.5 GPa. Le fluage du métal, plus important à haute température, pourrait être à l'origine de cette tendance car il contribuerait à relaxer les contraintes à l'interface métal/oxyde.

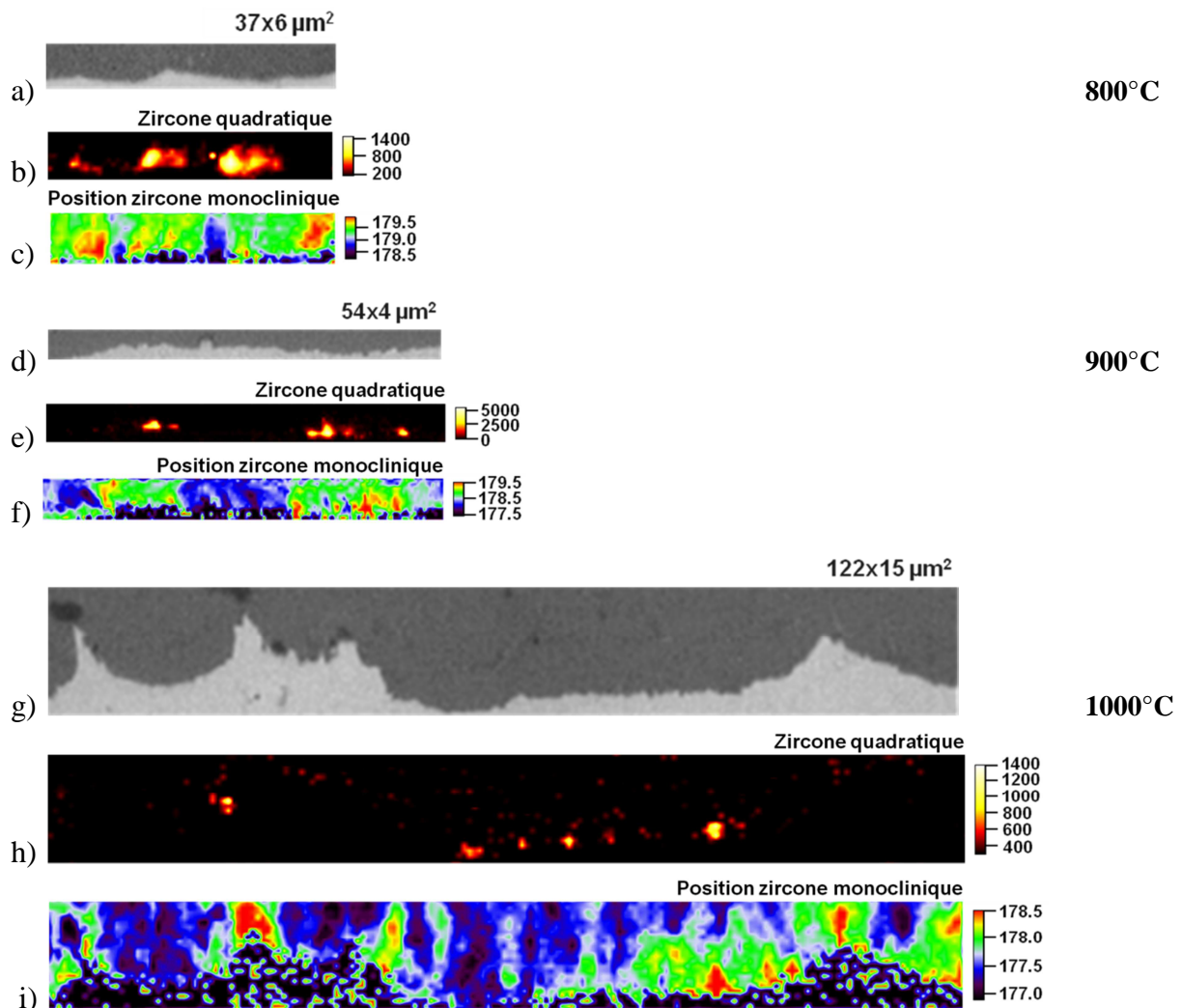


Figure IV-13 : Images optiques de l'interface métal/oxyde de couches d'oxyde de Zy-4 SRA ayant atteint l'épaisseur critique pré-transitoire : a) 20 μm à 800°C, d) 30 μm à 900°C, et g) 50 μm à 1000°C. Images Raman à partir b-e-h) de l'aire du pic de  $\text{ZrO}_2$  quadratique  $q_2$ , et c-f-i) de la position du pic de  $\text{ZrO}_2$  monoclinique  $m_1$

#### IV.4.3. Cas où l'oxyde dense présente du nitrure de zirconium

Plusieurs travaux montrent l'effet protecteur de la couche d'oxyde dense formée avant la transition cinétique ainsi que la formation, après la fissuration de cette couche dense, de particules de nitrure de zirconium (ZrN) lors du régime post-transitoire (Duriez et al. 2008; Duriez et al. 2009; Steinbrück et al. 2006; Steinbrück 2009). Certaines de nos analyses ont révélé une « perméabilité » locale de cette couche dense pré-transitoire, qui se traduit par la présence occasionnelle de particules de ZrN dès les premiers micromètres d'oxydes denses. Les images optiques de la Figure IV-14a-b-c montrent des couches d'oxyde pré-transitoire formées, respectivement à 800°C, à 900°C et à 1000°C. Des particules de ZrN sont mises en évidence dans ces trois oxydes denses. De plus, ces images indiquent que les particules peuvent être localisées à l'interface métal/oxyde, mais aussi au milieu, voire en surface externe de l'oxyde.

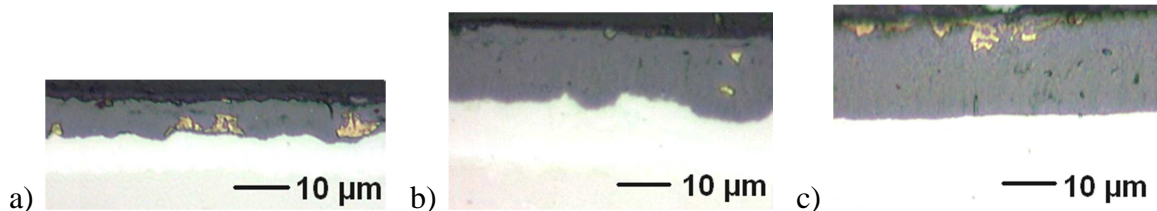


Figure IV-14 : Métallographies des couches d'oxyde pré-transitoires avec particules de ZrN, formées à des températures d'oxydation de a) 800°C, b) 900°C et c) 1000°C

Deux profils Raman, réalisés sur deux zones différentes d'un oxyde, formé à 900°C et d'épaisseur 10 µm, sont repérés en Figure IV-15a-b.

Dans le premier cas, une particule de ZrN est formée au milieu de la couche (Figure IV-15a). Sur la seconde métallographie, la particule de ZrN est localisée près de la surface externe de l'oxyde (Figure IV-15b). Dans les deux cas, on identifie sept types de spectres différents le long des profils (Figure IV-15c) : les cinq spectres *a*, *b*, *c*, *d* et *e* déjà observés en section IV.4.1, le spectre du ZrN ainsi qu'un spectre appelé *s* identifié sur l'oxyde proche de la particule de ZrN. Ce spectre *s* semble être composé de trois bandes larges superposées au spectre de la zircone monoclinique, dont les maxima respectifs sont situés environ à 200 cm<sup>-1</sup>, 500 cm<sup>-1</sup> et 720 cm<sup>-1</sup>. On remarque que ces bandes sont similaires à celles observées sur le spectre du ZrN (voir Figure IV-15c).

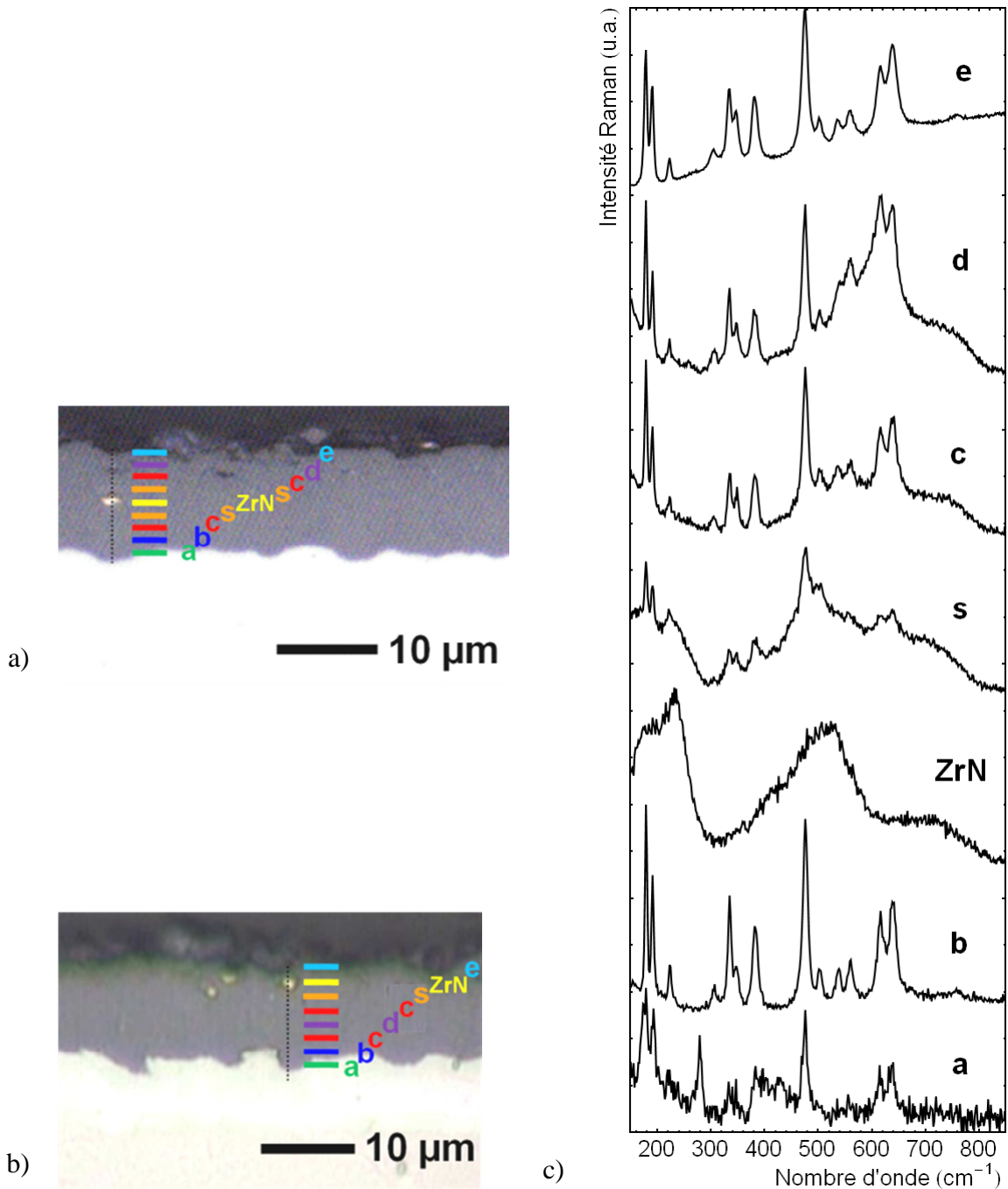
Nous avons vu en partie IV.4.2 que l'apparition des zones dans l'oxyde semble respecter une certaine logique : les zones *a*, *c* et *d* sont les premières à se former. Les zones *b* et *e* apparaissent avec l'avancée du front d'oxydation. Des particules de ZrN peuvent se former de manière isolée dans l'oxyde. Nos observations montrent que ces particules sont accompagnées de la zone *s* (autour du ZrN, voir Figure IV-15a), et dans la suite nous faisons l'hypothèse qu'elles génèrent l'apparition de cette zone.

La localisation de la particule ZrN va aussi affecter l'ordre des zones dans l'oxyde :

- quand le ZrN se forme au milieu de la couche d'oxyde (Figure IV-15a), depuis l'interface métal/oxyde vers l'oxyde externe, on observe la séquence suivante : *a*, *b*, *c*, *s*, ZrN, *s*, *c*, *d*, *e* ;

- lorsque le ZrN se forme en surface externe de l'oxyde (Figure IV-15b), on observe alors la séquence : *a, b, c, d, c, s, ZrN, e*.

Cependant, il paraît difficile de donner des tendances strictes d'évolutions de ces phases car elles varient avec la taille ou la quantité de particules de ZrN et/ou la température d'oxydation. A cela s'ajoute l'hétérogénéité de nos couches d'oxyde, l'ordre d'apparition des zones peut varier sur deux couches d'oxyde voisines et de même épaisseur.



**Figure IV-15 : Localisation du profil Raman et des zones identifiées (*a, b, c, d, e, s* et ZrN) sur des métallographies de couches d'oxyde de faible épaisseur, avant transition cinétique, formée à 900°C. Formation de ZrN *a)* au milieu de la couche, *b)* en surface externe de la couche, et *c)* spectres types de chaque zone**

Lorsque l'oxyde dense atteint son épaisseur critique (épaisseur maximale avant la fissuration), on n'observe plus de particules de ZrN par microscopie optique, alors qu'elles étaient visibles sur des couches de plus faible épaisseur. Cependant, il semblerait que la présence d'azote persiste dans cette couche d'oxyde, car la présence locale de la zone *s* a été également identifiée (nous rappelons que le spectre *s* présente des similarités avec le spectre de ZrN).

Dans la suite de cette partie, nous caractérisons la répartition spatiale de l'ensemble des zones sur une couche d'oxyde présentant la zone *s* et les zones *a*, *b*, *c*, *d* et *e*. La couche d'oxyde dense pré-transitoire étudiée a été formée à 800°C sur du Zy-4 SRA. L'image Raman a été traitée par la méthode d'intensité intégrée des signaux pour l'analyse de la phase de zircon quadratique (zone *a*) et par la méthode de combinaison linéaire pour les autres zones. La métallographie de l'oxyde et les résultats des analyses sont présentés en Figure IV-16a. Un spectre caractéristique de chaque zone est extrait et présenté (Figure IV-16b). On observe, par exemple, que le spectre caractéristique du « métal », plus précisément de la phase  $\alpha$ -Zr(O), permet de localiser précisément l'interface métal/oxyde (Figure IV-16a - métal).

De l'interface métal/oxyde vers la surface externe, on visualise la présence et la distribution de chacune des zones dans l'oxyde :

- la zone *a* est composée d'îlots de zircon quadratique et monoclinique ;
- la zone *b* est continue dans l'oxyde proche de l'interface métal/oxyde, et elle est composée de zircon monoclinique pure ;
- la zone *c* est située au milieu de la couche d'oxyde, rappelons que son spectre présente une large bande (comprise entre 400 et 800  $\text{cm}^{-1}$ ) avec son maximum à 550  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'une augmentation du signal dans les faibles valeurs de nombre d'onde, superposées au spectre de la zircon monoclinique ;
- la zone *s* est présente sous forme de nodules situés plutôt au milieu de la couche d'oxyde ; rappelons que son spectre est composé de zircon monoclinique et de trois bandes ayant des maxima à 200  $\text{cm}^{-1}$ , 500  $\text{cm}^{-1}$  et 720  $\text{cm}^{-1}$  ;
- la zone *d*, à l'intérieur de l'oxyde, nous avons vu que son spectre présente une bande ayant son maximum à 620  $\text{cm}^{-1}$  et une augmentation du signal dans les faibles nombres d'ondes superposées à la zircon monoclinique,
- la zone *e* est située sur la surface externe de l'oxyde, son spectre montre la présence de la zircon monoclinique superposée à un fond de photoluminescence (PL).

On remarque que les nodules de la zone *s* sont entourés par la zone *c*, et semblent limiter la croissance de la zone *d*. Ces observations sont représentatives d'oxydations à 800°C et 900°C. A plus haute température, la zone *s* est plus étalée et nos mesures ne permettent pas de donner, comme précédemment, une logique d'apparition des zones.

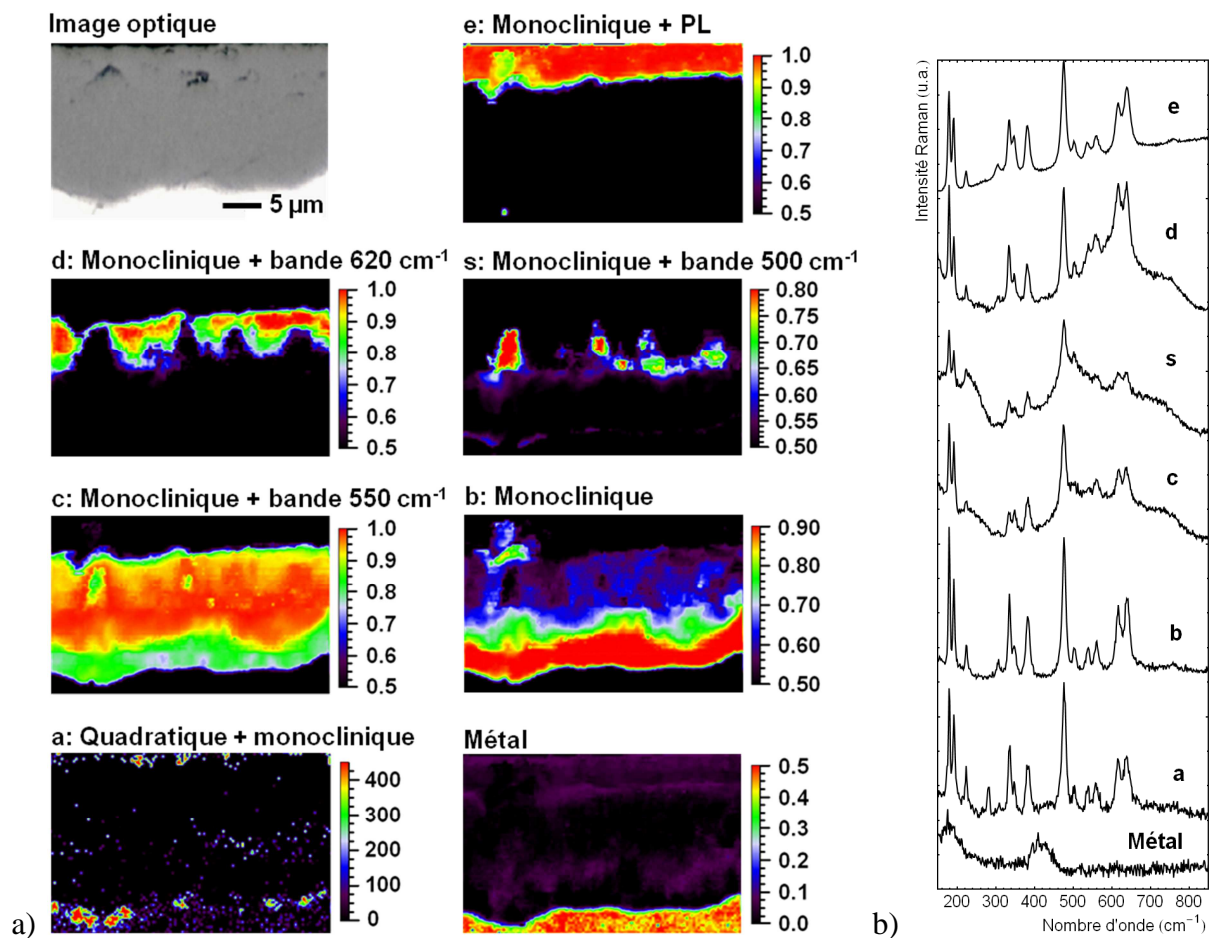


Figure IV-16 : a) Métallographie d'une couche d'oxyde de Zy-4 SRA pré-transitoire, formée à 800°C, et images Raman acquises à partir des zones a, b, c, d, e, s et du métal, b) spectres correspondants à chaque image Raman

#### IV.4.4. Analyse et décomposition des spectres des zones s, c et d

Nous avons identifié différentes zones présentes dans l'oxyde pré-transitoire. Ces zones sont composées de différentes phases cristallographiques qui n'ont été que partiellement identifiées. Nous avons trouvé dans les couches d'oxyde les zircons monoclinique et quadratique, ainsi que des particules de ZrN. Mais certaines zones (en particulier les zones s, c et d) sont plus complexes à caractériser. Nous subodorons que l'azote est un élément important dans la stabilisation des phases qui les composent.

Dans la suite, nous allons réaliser une analyse spectrale afin d'extraire et identifier les composantes élémentaires contenues dans les spectres expérimentaux. Puis, nous allons utiliser la méthode de combinaison linéaire de spectres modèles afin de reproduire les spectres expérimentaux. L'objectif principal de cette partie est de comprendre au mieux la composition des spectres expérimentaux et d'évaluer la présence potentielle d'azote dans l'oxyde pré-transitoire. Avant de présenter les résultats, nous expliquons d'abord notre démarche.

#### IV.4.4.1. *Extraction des phases élémentaires présentes dans l'oxyde*

##### *La zirconite monoclinique :*

La zirconite monoclinique a été mise en évidence dans la totalité de l'épaisseur des couches d'oxyde caractérisées. Les raies Raman caractéristiques de cette phase varient en fonction de sa position dans l'épaisseur de l'oxyde (variation d'intensité, de largeur et de position en nombre d'onde). Pour limiter les perturbations dans l'analyse par combinaison linéaire, nous avons utilisé comme spectre modèle de cette phase celui de référence obtenu sur la pastille de zirconite commerciale Tosoh. De cette façon, le rapport d'intensité, la largeur et la position des pics sont fixes (et donc non paramétrables).

De plus, nous avons montré que le spectre de la couche externe de l'oxyde présente un fond de photoluminescence (PL) superposé au spectre de la phase de zirconite monoclinique (voir zone *e* en Figure IV-16a-b). Cette zone correspond à la première couche d'oxyde formée, elle a eu le temps de devenir un oxyde stable. Elle est supposée être un oxyde « stœchiométrique », avec un faible taux de désordre cristallin. Comme remarqué auparavant, le fond PL pourrait résulter, entre autres, de la présence d'un hétéroatome en substitution sur les sites du Zr. L'expérience a montré que ce fond PL peut perturber l'analyse que nous nous apprêtons à réaliser, nous avons donc choisi de le supprimer totalement lorsqu'il est présent.

##### *La zirconite quadratique :*

La présence de zirconite quadratique dans les couches d'oxyde a été discutée dans la partie IV.4.1. La Figure IV-17 illustre trois spectres Raman acquis à l'interface métal/oxyde d'un même oxyde de Zircaloy-4 à trois endroits différents. Les pics superposés par des bandes grises indiquent la présence de cette phase. Les spectres de référence de la zirconite quadratique et monoclinique sont également tracés.

Le premier spectre enregistré à l'interface métal/oxyde (en bas dans la Figure IV-17) correspond vraisemblablement à de la zirconite quadratique quasiment pure (le spectre, de faible intensité, de la phase  $\alpha$ -Zr(O) se superpose à celui-ci). On note que ce spectre diffère par rapport au spectre de référence de la zirconite quadratique. Les deux autres spectres indiquent la présence des phases quadratique et monoclinique (second et troisième spectres à partir du bas en Figure IV-17). La comparaison de ces trois spectres expérimentaux avec le spectre de référence de la zirconite quadratique montre que :

- seul deux pics de quadratique sont visibles (le premier  $q_2$  est situé à  $280\text{ cm}^{-1}$ , le second  $q_4$  à  $440\text{ cm}^{-1}$ , voir Figure IV-17). Cela pourrait indiquer que la phase a une orientation préférentielle. Selon Valot, la structure cristalline de cette phase aurait son axe *c* perpendiculaire à l'interface métal/oxyde (Valot 1995). Cela est encore à confirmer.
- la première raie  $q_2$  située à  $280\text{ cm}^{-1}$  a une faible largeur à mi-hauteur ( $8\text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $30\text{ cm}^{-1}$  sur la référence) ce qui pourrait indiquer un faible taux de désordre cristallin dans cette phase (pourtant, cette phase se trouve près de l'interface, et l'on s'attendrait à ce qu'elle ne soit pas stœchiométrique),

- les positions des deux pics  $q_2$  et  $q_4$  sont décalées par rapport à celles des pics du spectre de référence. En effet, le pic  $q_2$  présent à  $280\text{ cm}^{-1}$  est situé à  $262\text{ cm}^{-1}$  sur la référence (écart de  $+18\text{ cm}^{-1}$ ) et le pic  $q_4$  à  $440\text{ cm}^{-1}$  est à  $466\text{ cm}^{-1}$  sur la référence (écart de  $-26\text{ cm}^{-1}$ ) (pics repérés par des flèches rouges et bleues sur la Figure IV-17). Ces différences de nombre d'onde ne peuvent pas être attribuées à la présence de fortes contraintes de compression, car les contraintes de compression isostatiques conduisent à des variations de fréquence dans le sens opposé à celles observées ici (Bouvier 2000). Ces écarts ne semblent pas non plus traduire un effet d'éléments d'alliages dissous dans l'oxyde : Barbéris *et al.* observent, par exemple, que les positions de raies quadratiques sont indépendantes du taux d'étain incorporé dans l'alliage initial (Barbéris et al. 1997). D'autre part, nous avons observé ces mêmes déplacements de raies sur tous nos oxydes (formés entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ ), et nous avons observé un appauvrissement en fer et chrome dans l'oxyde à des températures d'oxydation supérieures à  $900^\circ\text{C}$  (voir Figure IV-9). De la même façon, Bouvier a observé le même déplacement des raies pour des couches d'oxyde peu épaisses (Bouvier 2000), pour lesquelles la présence de fer et chrome en solution dans la matrice de zircon est généralement considérée comme négligeable (Pêcheur et al. 1994; Iltis et al. 1995). Ces écarts de nombre d'onde peuvent résulter d'un effet de petite taille de grain (Djurado et al. 2003; Bouvier 2000) et d'une déformation de la structure suivant la normale à l'interface métal/oxyde et donc, d'une augmentation du rapport  $c/a$  dans la mesure où la couche est texturée (D. J. Kim et al. 1993; D. J. Kim et al. 1997). Barbéris *et al.* utilisent le concept de distorsion de la phase quadratique et expliquent que le décalage de raie serait dû aux déplacements d'atomes d'oxygène dans le réseau cristallin, affirmant donc, que les positions des atomes dans la structure de l'oxyde seraient différentes de celles dans une poudre de zircon quadratique (Barbéris et al. 2001).

Pour la suite de l'analyse, nous gardons pour la phase quadratique les deux références suivantes : le spectre de zircon quadratique pure enregistré sur nos couches d'oxyde près de l'interface (spectre 1 sur la Figure IV-17) ainsi que le spectre de référence obtenu sur une poudre de zircon quadratique stabilisée avec de l'yttrium (3%).

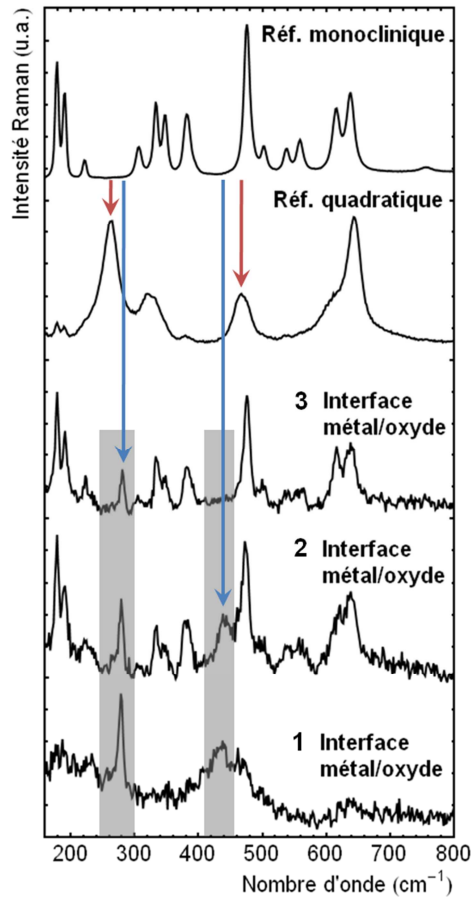


Figure IV-17 : Spectres Raman de zircone quadratique enregistrés à l'interface métal/oxyde d'un oxyde de Zircaloy-4 formé à 800°C et spectres de référence des phases monoclinique et quadratique

#### IV.4.4.2. Décompositions des spectres *s*, *c* et *d* à partir des spectres de référence

Nous venons de définir les spectres de référence des zircons monoclinique et quadratique. Nous les utilisons maintenant pour caractériser les phases présentes dans les zones *s*, *c* et *d*. Nous avons déjà vu que les spectres de ces zones présentent des bandes larges superposées au spectre de zircone monoclinique (Figure IV-18a). Le spectre *s* a trois bandes avec des maxima situés vers 200  $\text{cm}^{-1}$ , 500  $\text{cm}^{-1}$  et 720  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres *c* et *d* présenteraient chacun deux bandes dont les maxima seraient situés respectivement vers 550  $\text{cm}^{-1}$  et 740  $\text{cm}^{-1}$  (spectre *c*), et vers 620  $\text{cm}^{-1}$  et 740  $\text{cm}^{-1}$  (spectre *d*).

Ces spectres Raman n'ont pas été observés dans les études précédentes de couches d'oxyde formées sur Zircaloy-4. Ils semblent être liés à la présence d'azote dans l'oxyde car :

- ces spectres apparaissent souvent à proximité des particules de ZrN,
- l'ordre d'apparition dépend de l'avancement de l'oxydation ou de la distance à la particule du ZrN, et
- la largeur importante des bandes indiquerait la présence potentielle d'espèces chimiques avec un arrangement cristallin cubique et/ou un fort désordre structural, comme c'est le cas pour toutes les phases d'oxynitride de zirconium (voir Chapitre I, section I.5).



La décomposition manuelle des trois spectres *s*, *c* et *d* permet de séparer les différentes composantes et d'établir la présence des spectres de phases pures (Figure IV-18a-b-c) : les spectres sont d'abord normalisés en intensité (Figure IV-18a). Puis, la composante « zircon monoclinique » (spectre de référence) est soustraite de chacun des spectres. La pondération est respectivement de 0.4, 0.8 et 0.7 pour les spectres *s*, *c* et *d*. Cette soustraction donne les trois résultantes notés *s\**, *c\** et *d\** (Figure IV-18b). Les résultantes *s\** et *d\** obtenues présentent de similarités respectivement avec les spectres références du ZrN et ZrO<sub>2</sub> cubique. En effet, on retrouve les mêmes maxima. Néanmoins, on remarque que les signaux des résultantes diffèrent des références dans les hautes valeurs de nombre d'onde.

Après normalisation en intensité de ces trois résultantes, on soustrait la composante *c\** pondérée de 0.4 aux *s\** et *d\** pour obtenir les nouvelles résultantes *s\*\** et *d\*\** (Figure IV-18c). La comparaison de ces résultantes avec les spectres références des phases ZrN et ZrO<sub>2</sub> cubique montre leur parfaite ressemblance.

Cette décomposition permet de confirmer la présence de ZrN et de montrer l'existence de la zircon cubique dans l'oxyde pré-transitoire. On peut supposer que la présence de cette dernière phase pourrait être liée à l'azote dissout dans l'oxyde. En effet, l'azote peut créer des lacunes d'oxygène dans la zircon et stabiliser la phase cubique (voir en Chapitre I). D'autres travaux aboutissent à des conclusions similaires (Cheng & Thompson 1993; Chung et al. 2001; Deghenghi et al. 2003; Feder et al. 2002).

Quant à la composante *c\**, elle semblerait correspondre à une phase d'oxynitride de zirconium. En effet, après comparaison avec différents spectres Raman caractéristiques de la zircon amorphe, de mélange ZrO<sub>2</sub> + ZrN et d'oxynitrides de Zr (Karlin & Colomban 1999; Jouanne et al. 2001; Qiu et al. 2008; Moura et al. 2006), nous avons trouvé une forte similarité entre ce spectre *c\** et un spectre enregistré sur un oxynitride de zirconium à forte teneur en azote (stœchiométrie voisine de  $\gamma$ -Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> et du Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopé en oxygène) pouvant présenter une structure cubique ou orthorhombique (Moura et al. 2006). Cette comparaison est illustrée en Figure IV-19. Sur la base de ces résultats, la phase *c\** sera notée dans la suite ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub><sup>(5)</sup>.

D'après ces observations, on peut donc proposer l'hypothèse que la stabilisation respective des phases de zircon cubique, ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> et ZrN est obtenue par une teneur en azote croissante.

---

<sup>5</sup> Cette notation ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> pourrait évoluer si la phase *c\** était identifiée de façon certaine.

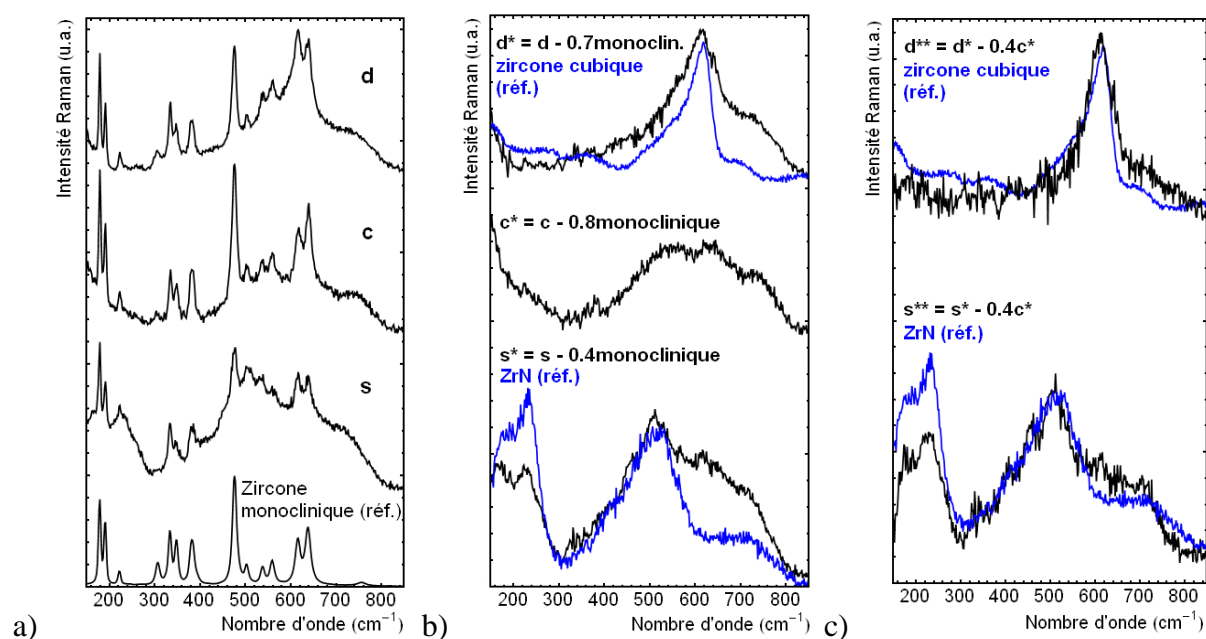


Figure IV-18 : a) spectres caractéristiques des phases s, c et d, b) résultantes s\*, c\* et d\* après soustraction de la composante de zirconite monoclinique à chaque spectre, et c) résultantes s\*\* et d\*\* après soustraction de la résultante c\* à s\* et d\*, et comparaison avec les spectres de référence de la zirconite cubique et du ZrN

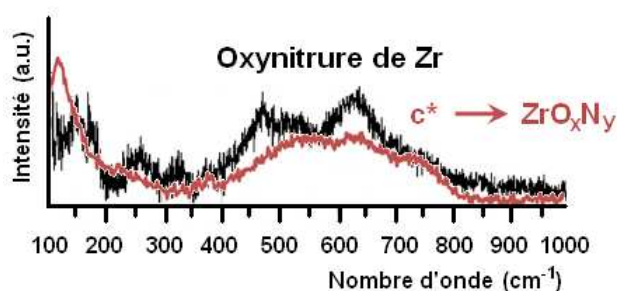


Figure IV-19 : Comparaison du spectre c\* avec le spectre d'un oxy-nitru-re de Zr à forte teneur en azote de structure de type cubique ou orthorhombique (Moura et al. 2006)

#### IV.4.4.3. Composition de spectres expérimentaux à partir des phases élémentaires pures

Grâce à l'analyse précédente, nous avons montré, dans nos oxydes de Zircaloy-4, la présence des phases de zirconite monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub>), quadratique (q-ZrO<sub>2</sub>) et cubique (c-ZrO<sub>2</sub>), de ZrN et de ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Dans la suite, nous utilisons l'ensemble des spectres caractéristiques de ces phases ainsi que le « spectre » caractéristique du métal, comme spectres modèles (Figure IV-20) pour évaluer leur poids respectif dans la composition des spectres expérimentaux. Nous rappelons que cette analyse est qualitative et on ne parlera donc que de « proportions relatives » de phases.

Pour illustrer cette analyse, nous considérons une matrice de spectres expérimentaux enregistrée sur l'épaisseur d'une couche d'oxyde de 5 μm, formée à 800°C (Figure IV-21a), matrice constituée de 50 spectres. Les spectres sont plus intenses en surface externe de l'oxyde qu'à l'interface métal/oxyde, ils sont donc normalisés en intensité intégrée et corrigés

de leurs lignes de base. La procédure est illustrée, sur la même matrice sur la Figure IV-21b. La même procédure est appliquée aux spectres modèles afin de donner une pondération équivalente à chaque phase élémentaire. Nous réalisons ensuite des combinaisons linéaires de ces spectres modèles afin de reproduire l'ensemble des spectres de la matrice expérimentale et de déterminer la proportion relative de chacune des phases élémentaires.

Les graphiques de la Figure IV-22a-c illustrent deux exemples de combinaisons linéaires réalisées sur deux spectres extraits de la matrice traitée. Les spectres obtenus et les résidus (spectre expérimental - spectre calculé) de ces combinaisons sont présentés en Figure IV-22b-d. Les faibles résidus obtenus montrent que les reproductions spectrales sont de bonne qualité. Les deux spectres expérimentaux choisis, colorés en noir, paraissent similaires. Les combinaisons linéaires indiquent que ces spectres présentent des proportions relatives de phases de zircon monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$ ) et de  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  importantes (Figure IV-22a-c). Cependant, le second spectre expérimental présente aussi une proportion relative de ZrN non négligeable (15% contre 0% pour le premier, voir Figure IV-22a-c).

Cette méthode d'analyse a permis une bonne reproduction de tous les spectres expérimentaux enregistrés dans toutes les couches d'oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 formées à toutes les températures étudiées (800, 900 et 1000°C). Elle permet donc de formuler des hypothèses solides sur la présence ou non de certaines phases dans l'oxyde.

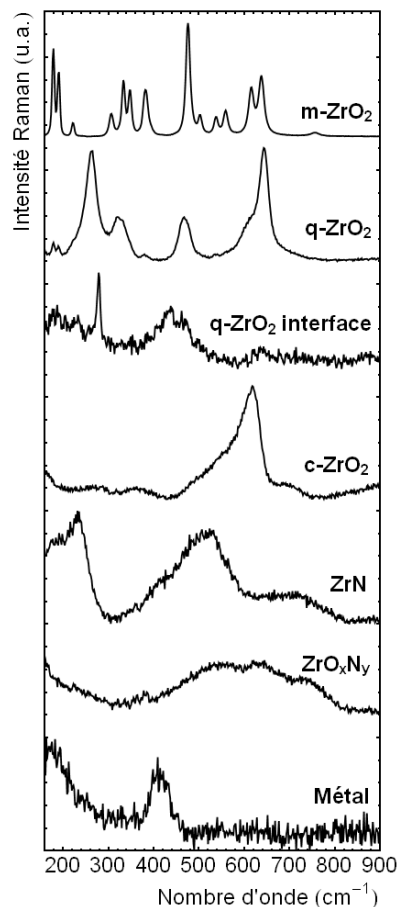
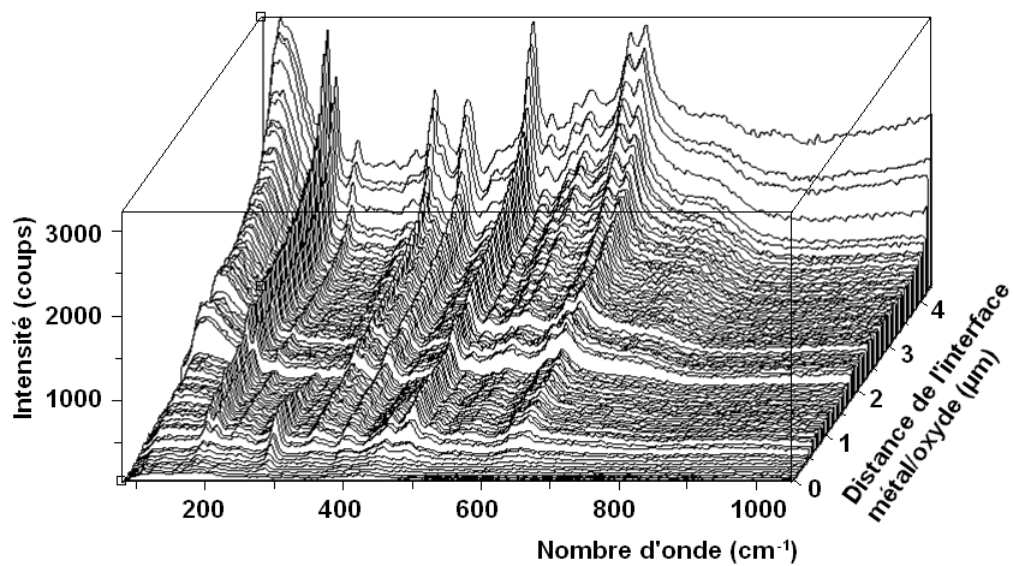
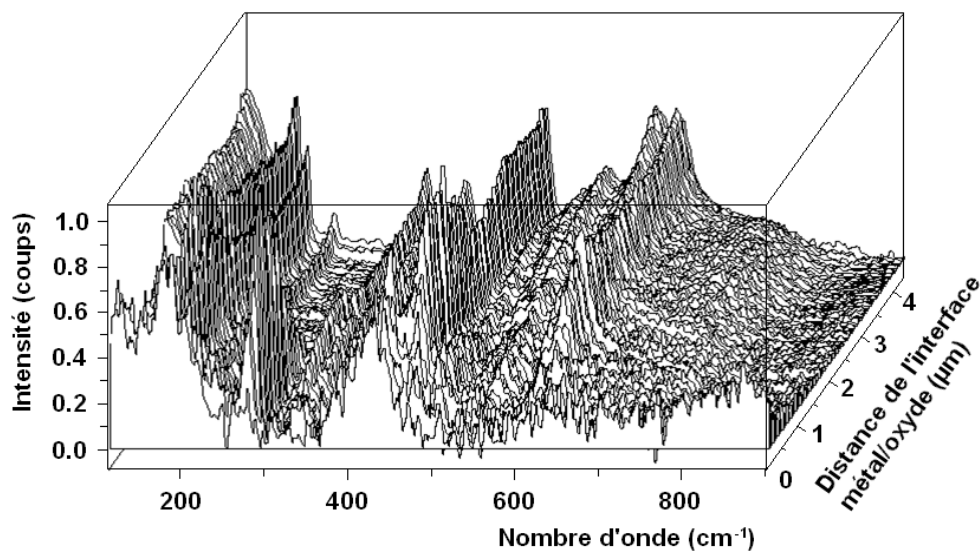


Figure IV-20 : Spectres modèles utilisés pour l'analyse par combinaison linéaire



a)



b)

*Figure IV-21 : Exemple d'une matrice de spectres expérimentale a) originale, b) après normalisation et correction de la ligne de base*

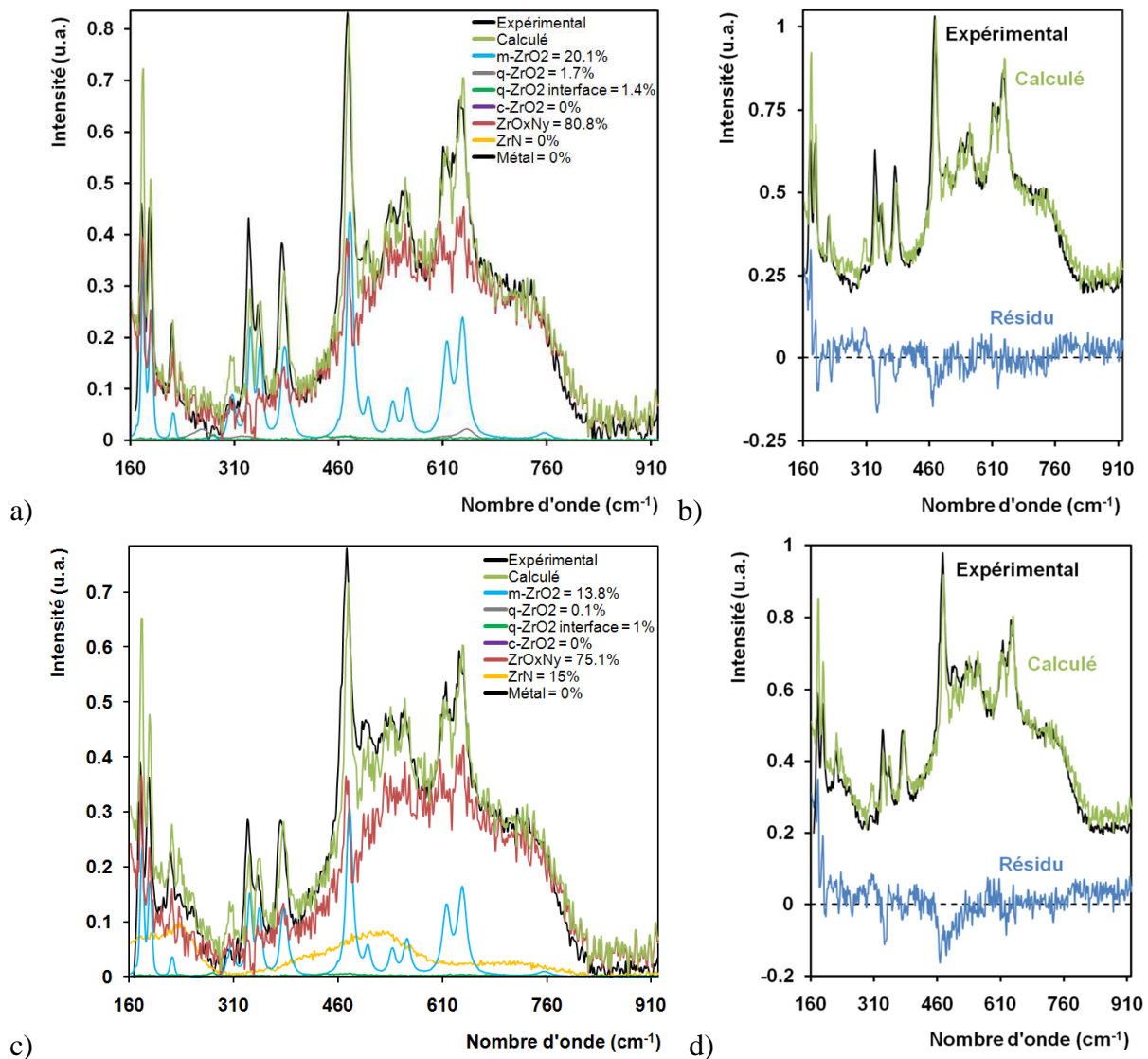


Figure IV-22 : Combinaison linéaire à partir des spectres modèles et reproduction de deux spectres expérimentaux en a) et c), avec le résidu entre les spectres calculés et expérimentaux en b) et d)

#### IV.4.4.4. Localisation des phases élémentaires dans l'oxyde

La méthode présentée précédemment a été appliquée sur plusieurs profils Raman réalisés dans l'épaisseur de couches d'oxyde de Zircaloy-4 pré-transitoire. La Figure IV-23a-c-e illustre les décompositions obtenues sur trois couches d'oxyde formées à 800°C d'épaisseurs respectives de 5  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . De la même manière, la Figure IV-23b-d-f illustre les résultats obtenus à 900°C, sur des oxydes de 12  $\mu\text{m}$ , 18  $\mu\text{m}$  et 29  $\mu\text{m}$ . Pour chaque profil, on délimite avec précision les zones *a*, *b*, *c*, *d*, *e* et *s* et on détermine la proportion relative de chaque phase. On note que les résultats obtenus sur les oxydes formés à 1000°C sont plus complexes à interpréter et ne seront pas présentés.

Comme observé auparavant, la phase de zircone quadratique est identifiée à l'interface métal/oxyde dans toutes les couches d'oxyde formées (notée « q-ZrO<sub>2</sub> interface », elle définit la zone *a* sur les graphiques de Figure IV-23). On note que la phase q-ZrO<sub>2</sub> de référence

(spectre acquis sur une pastille de poudre commerciale) n'est trouvée dans aucune des combinaisons.

La phase de zircon monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$ ) et la phase  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  sont présentes à tous les stades d'oxydation. Les proportions relatives de chacune de ces deux phases semblent varier de manière opposée dans l'épaisseur de l'oxyde. Cela est plus spécialement observé lorsque les couches d'oxyde atteignent l'épaisseur critique (Figure IV-23e-f). La proportion relative maximale de  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  est toujours localisée au milieu de la couche (définissant ainsi les zones *c*, *d* et *s*) alors que la concentration maximale de  $m\text{-ZrO}_2$  est située dans la zone proche de l'interface métal/oxyde et en surface externe (définissant respectivement les zones *b* et *e*).

Cette analyse met en évidence que la zone *s* comporte des particules de ZrN ayant une taille inférieure au pouvoir séparateur du microscope optique. Cette analyse montre aussi l'influence du ZrN dans l'évolution de toutes les autres phases (comme observé auparavant). A  $800^\circ\text{C}$ , le ZrN est présent dans la couche d'oxyde la plus épaisse (Figure IV-23e), et il ne semble pas perturber les autres phases. En effet on retrouve de la zircon cubique ( $c\text{-ZrO}_2$ ) stable proche de la surface externe de l'oxyde (définissant la zone *d*). Sur l'oxyde formé à  $900^\circ\text{C}$ , la proportion relative de ZrN est importante dans les trois couches d'oxyde (Figure IV-23b-d-f). Sa présence affecte l'évolution des phases  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  et  $c\text{-ZrO}_2$ , en particulier cette dernière qui va se retrouver au milieu de la couche d'oxyde.

Cette analyse a permis d'identifier l'ensemble des phases présentes dans l'oxyde pré-transitoire. Nous avons montré la présence et l'évolution des phases de zircon monoclinique, quadratique et cubique, ZrN et  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$ . Nous avons mis en évidence le rôle potentiel de l'azote et son effet sur la stabilisation des phases de zircon cubique et d'oxynitride de zirconium. L'ensemble de ces résultats sera synthétisé dans le Chapitre VI et permettra de proposer un mécanisme d'oxydation de la gaine en régime pré-transitoire.

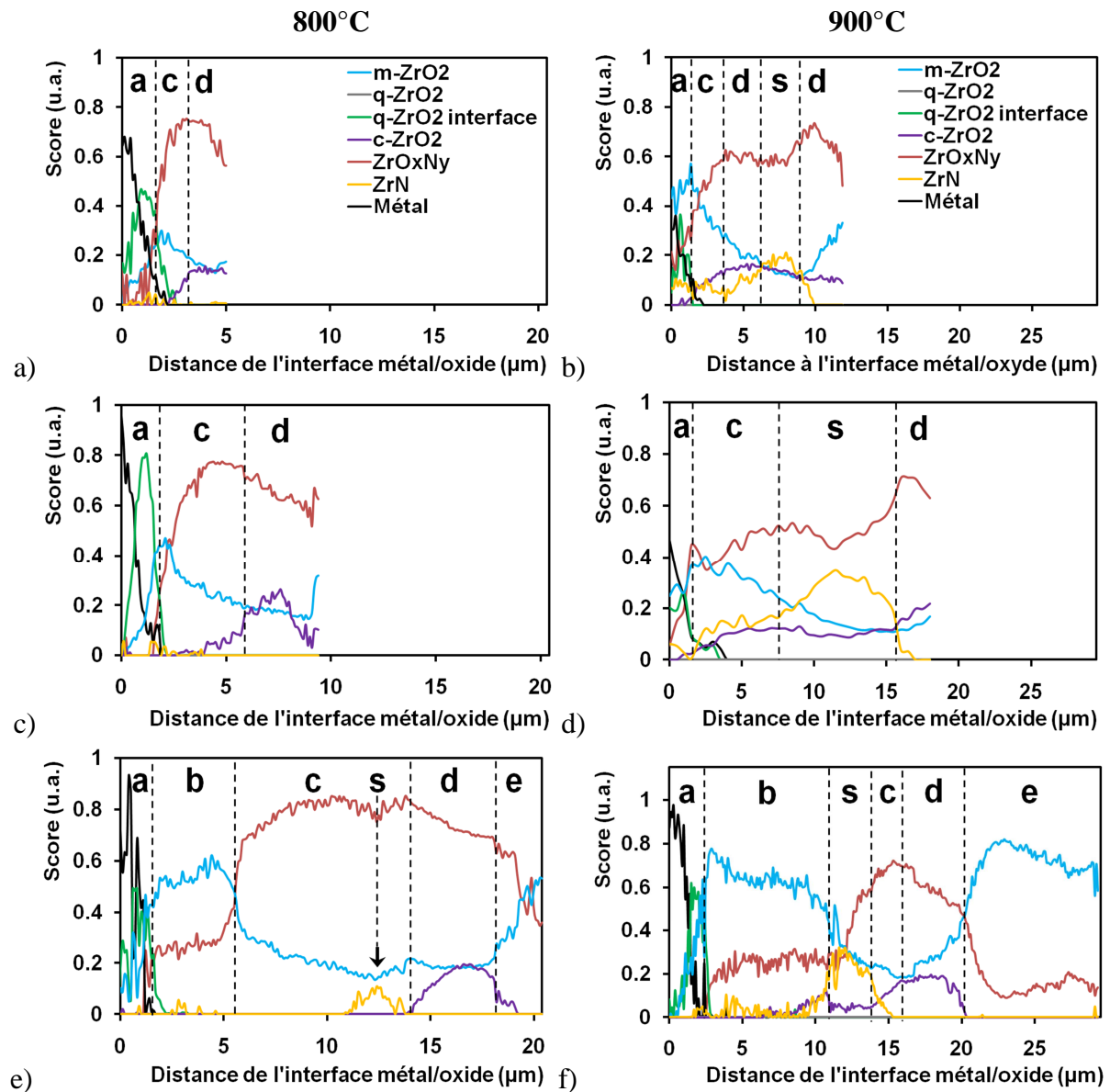


Figure IV-23 : Profils de présence des phases élémentaires pour les couches d'oxyde de Zy-4 RXA formées à 800°C d'épaisseur de a) 5 μm, c) 9 μm et e) 20 μm, et à 900°C dont l'épaisseur est de b) 12 μm, d) 18 μm et f) 29 μm

## IV.5. Fissuration de l'oxyde

Nous venons de proposer une analyse détaillée de la structure de l'oxyde pré-transitoire. La fissuration de l'oxyde entraîne la transition cinétique et donne lieu au régime post-transitoire. Dans cette partie, nous allons discuter des différents mécanismes qui entrent en jeu.

Plusieurs travaux mettent en évidence l'effet des contraintes dans l'oxyde lors de la fissuration de la couche dense pré-transitoire (Cox 1961; Bradhurst & P. M. Heuer 1970; Schütze 1997; Parise 1996). Nous allons montrer que la fissuration semble avoir un impact indirect sur la déstabilisation ou la transformation de certaines phases cristallographiques présentes dans l'oxyde pré-transitoire. Pour illustrer cela, nous analysons deux couches, l'une fissurée et l'autre non, coexistant dans un même oxyde de Zy-4 SRA formé à 850°C (Figure IV-24a). L'épaisseur de l'oxyde non fissurée est d'environ 25 µm. La méthode d'ajustement de raie est utilisée pour évaluer la position et l'intensité du pic  $m_1$  de la zirconite monoclinique, ainsi que la présence de la phase quadratique (images illustrées en Figure IV-24b-c-f-g). La méthode de combinaison linéaire est appliquée pour l'évaluation de la présence des phases susceptibles d'être stabilisées par l'azote : la zirconite cubique et le  $ZrO_xN_y$  respectivement en Figure IV-24d-e.

Lors de l'analyse de l'état de contrainte dans les couches d'oxyde pré-transitoire réalisée en partie IV.4.1.3 (voir Tableau IV-1), nous avons observé que la croissance de l'oxyde génère un gradient de contrainte dans l'épaisseur de la couche. La contrainte de compression en surface externe de l'oxyde est plus faible qu'à l'interface métal/oxyde. Lorsque l'oxyde atteint son épaisseur critique, les contraintes en surface externe sont nulles (ou très faibles), ce qui confirmerait que la fissuration débute lorsque l'oxyde externe passe en traction. La propagation de la fissure induit une relaxation des contraintes de compression dans l'oxyde proche de la pointe de la fissure. L'image Raman de la position du pic de monoclinique  $m_1$  (Figure IV-24b) indique clairement que la région correspondant à la couche d'oxyde dense, dans l'oxyde formé pendant le régime pré-transitoire, est plus comprimée avant qu'après la fissuration. On peut même affirmer que la couche fissurée présente une contrainte nulle.

De plus, on note que le pic de monoclinique est beaucoup plus intense dans l'oxyde fissuré que dans l'oxyde non fissuré (Figure IV-24c), ce qui tend à montrer que la zirconite est devenue plus stœchiométrique après la fissuration. La fissuration de l'oxyde va entraîner aussi, de façon indirecte, la transformation des phases de zirconite cubique et  $ZrO_xN_y$  (illustrées respectivement en Figure IV-24d-e). Ces phases sont stabilisées par la présence d'azote dans la zirconite. La fissuration permet un accès direct de l'oxygène à l'intérieur de l'oxyde. Par réaction avec l'oxygène, les phases azotées vont former de la zirconite monoclinique stœchiométrique (l'azote n'est donc plus présent dans l'oxyde fissuré, voir Figure IV-24c).

Comme observé auparavant, les zones les plus comprimées d'une couche d'oxyde dense présentent un enrichissement en zirconite quadratique. Nous avons également montré que cette



phase commence à se stabiliser de façon localisée avant la fissuration, lors de la croissance de l'oxyde (perte de la continuité de la phase le long de l'interface métal/oxyde). Cette phase quadratique est détectée sous forme d'îlots lorsque l'oxyde atteint son épaisseur critique (Figure IV-24f). La stabilisation localisée de la zirconite quadratique pourrait être liée, entre autres, à la fissuration de l'oxyde (cela est discuté plus en détail dans le Chapitre VI).

De plus, nous avons remarqué la présence de zirconite quadratique en surface externe de l'oxyde fissuré et de l'oxyde proche de la fissure, sous forme de petits îlots (voir Figure IV-24g).

Le même pic caractéristique de la phase quadratique  $q_2$  est signalé par des flèches bleue et rouge sur deux spectres issus respectivement de l'interface métal/oxyde et de la surface externe (Figure IV-24h). On remarque un décalage dans la position de ce pic d'environ  $7\text{ cm}^{-1}$  (pics situés à  $280\text{ cm}^{-1}$  à l'interface métal/oxyde et à  $273\text{ cm}^{-1}$  en surface externe). En surface externe, le pic de la phase quadratique coexiste toujours avec ceux de la phase monoclinique, mais son intensité est très faible par rapport à ceux de la monoclinique, ce qui indique que la teneur en quadratique est faible.

L'ensemble des analyses Raman présentées jusqu'à présent ont été réalisées sur des coupes métallographiques radiales, mais nous avons également fait des mesures directement sur la surface externe d'une couche d'oxyde de Zircaloy-4 RXA fissurée, formée à  $800^\circ\text{C}$  <sup>(6)</sup> (image optique en Figure IV-25a). Elles montrent clairement la présence de la phase quadratique en surface. L'image Raman de l'intensité du pic de quadratique (Figure IV-25c, pic repéré par une flèche rouge en Figure IV-25b) montre que cette phase est présente principalement dans des nodules repartis sur la surface de l'échantillon. Ces nodules sont visibles sur l'image optique. L'image de la position de ce pic (Figure IV-25d) indique que sa fréquence varie de  $265\text{ cm}^{-1}$  à  $268\text{ cm}^{-1}$  (valeurs proches de celles d'une pastille de poudre commerciale de  $\text{ZrO}_2$  quadratique stabilisée à l'yttrium, dont le pic caractéristique est situé à  $262\text{ cm}^{-1}$ ). Le pic de zirconite quadratique stabilisée à l'interface métal/oxyde a lui une fréquence comprise entre  $280\text{ cm}^{-1}$  et  $283\text{ cm}^{-1}$  (pic identifié en Figure IV-25b par une flèche bleue).

D'après les observations de la section IV.4.4.1 (paragraphe « Zirconite quadratique »), il est possible que cette zirconite quadratique en surface externe soit moins déformée que la quadratique à l'interface. Nous supposons que sa formation pourrait être liée aux transformations de phases au moment de la fissuration de l'oxyde. Il est possible que d'autres phénomènes mécaniques et/ou chimiques et/ou effets de taille de grain jouent un rôle dans cette stabilisation, comme par exemple la présence de Fe et Cr qui pourraient stabiliser cette phase quadratique lorsqu'ils s'oxydent (Pecheur 1993; Cox & Sheikh 1997; Bozzano et al. 2004; Dali 2007). On remarque d'ailleurs que la taille de ces nodules correspond approximativement à celle des précipités de Fe et Cr identifiés dans l'oxyde en microsonde électronique (partie IV.3.4). De plus, ces précipités et cette phase quadratique n'apparaissent plus sur la surface des échantillons oxydés à de températures supérieures à  $900^\circ\text{C}$  (à ces températures, les précipités diffusent beaucoup plus dans l'épaisseur de l'oxyde vers l'interface métal/oxyde).

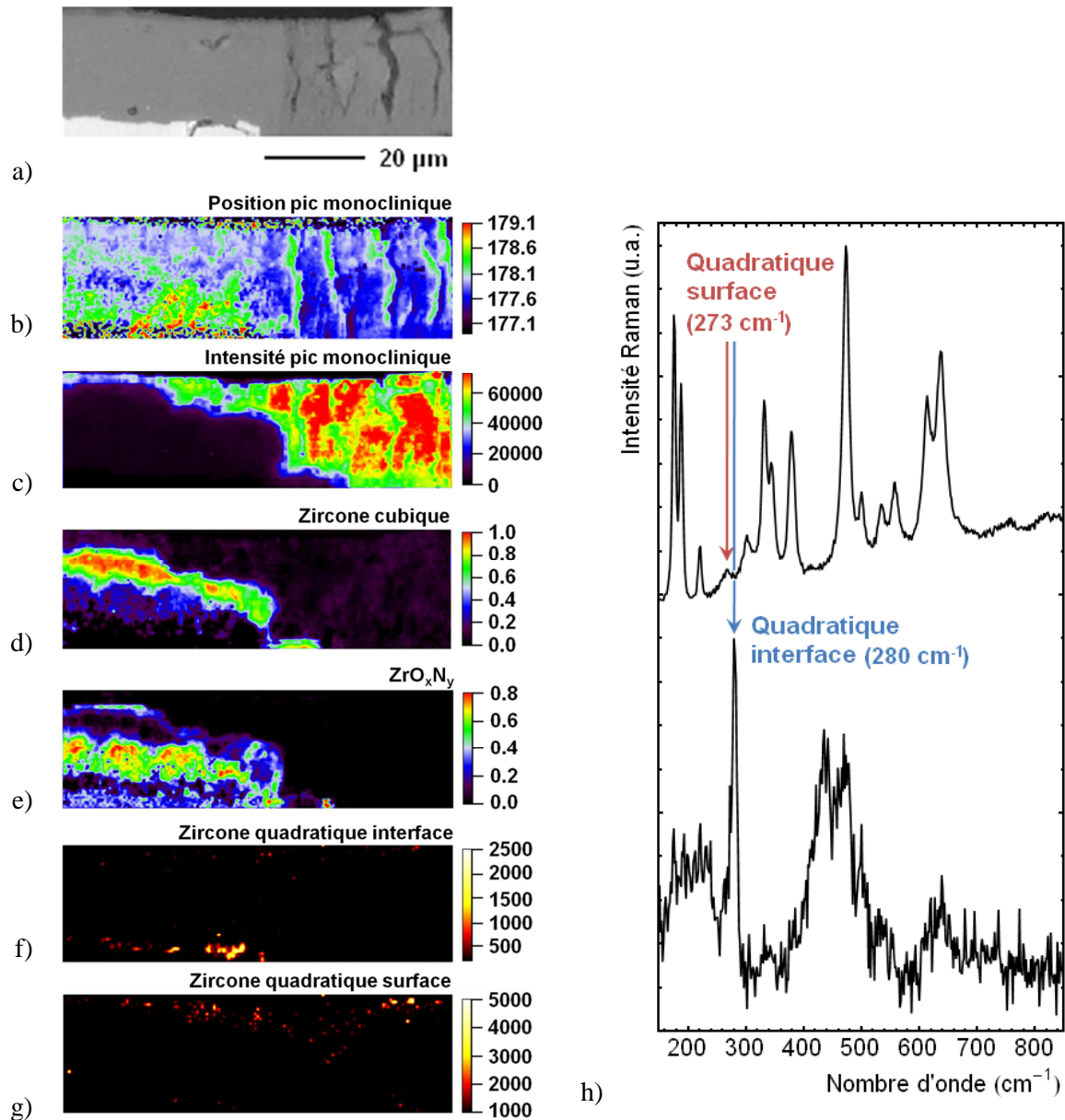
---

<sup>6</sup> Cet échantillon de Zircaloy-4 a été obtenu lors d'une expérience Raman *in situ* présentée dans le Chapitre VI.

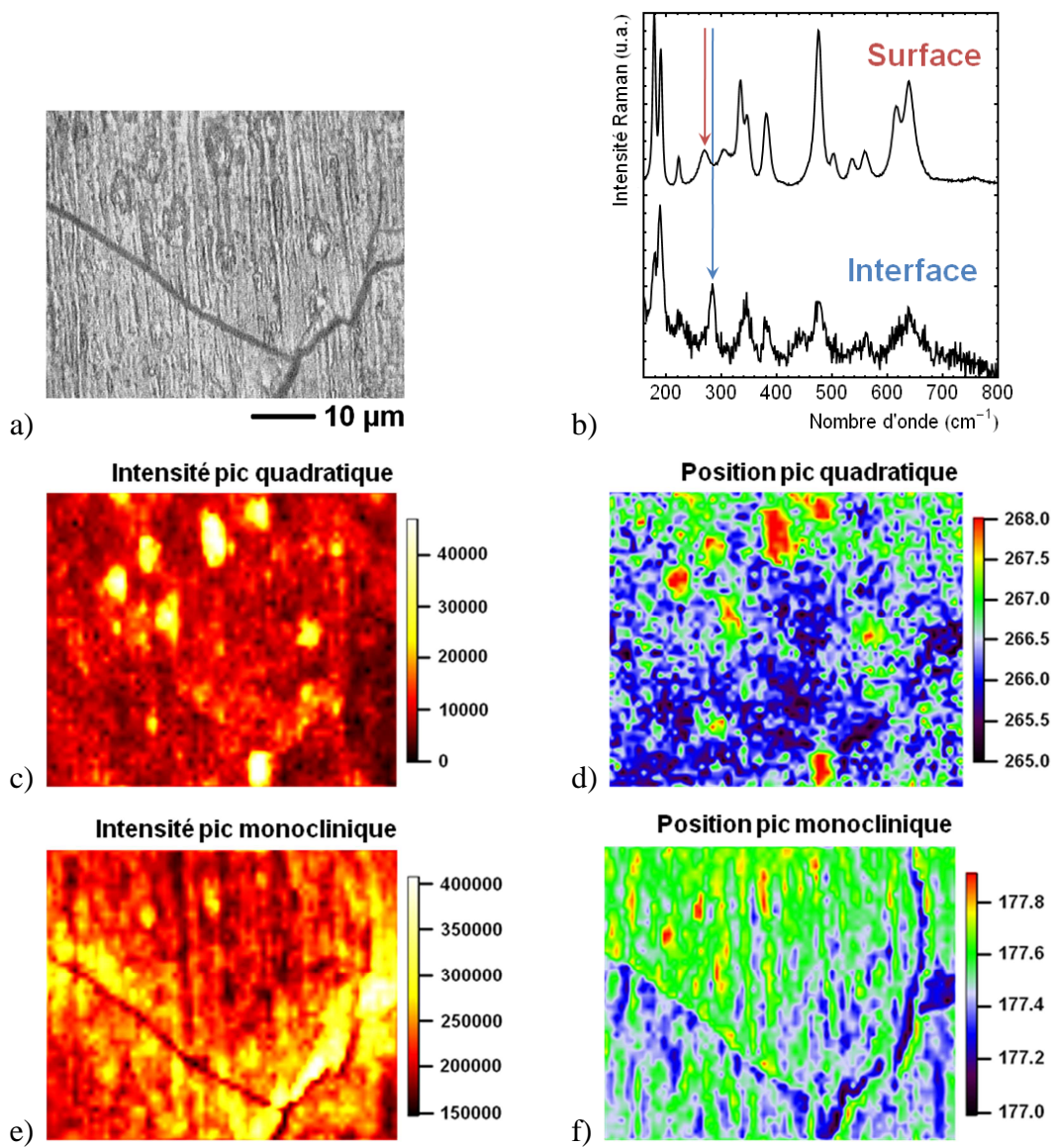
La surface externe de cet oxyde fissuré montre aussi des variations locales de l'intensité et du niveau de contrainte de la phase monoclinique. La Figure IV-25e (image Raman de l'intensité du pic  $m_1$ ) met en évidence que la zirconite monoclinique dont l'émission est la plus intense est située dans les zones proches des fissures. L'image Raman de la position de ce pic de monoclinique (Figure IV-25f) indique aussi une variation du niveau des contraintes sur la surface de l'échantillon : l'oxyde est très faiblement comprimé autour des fissures, et l'intensité des contraintes augmente en s'en éloignant.

L'ensemble de ces observations permettent une meilleure compréhension de l'évolution des phases dans l'oxyde lors de sa fissuration. La croissance de l'oxyde dense va générer des variations de contraintes de compression dans l'épaisseur de l'oxyde (contraintes de compression plus élevées à l'interface métal/oxyde et plus faibles en surface externe). Lorsque l'oxyde atteint son épaisseur critique, les contraintes de compression sont nulles en surface externe, et au moment où elles passent en traction, l'oxyde commence à se fissurer. L'avancée de la pointe de la fissure induit une relaxation des contraintes dans l'épaisseur, et crée un chemin plus direct pour l'arrivée de l'oxygène ce qui accélère la réaction d'oxydation. Les zones composées de zirconite cubique et de  $ZrO_xN_y$  vont réagir avec l'oxygène pour se transformer en zirconite monoclinique stœchiométrique.

Dans la partie suivante, nous montrons que la fissuration de l'oxyde dégrade ses propriétés protectrices (formation d'un oxyde poreux) et accélère la réaction d'oxydation (transition cinétique).



**Figure IV-24 :** a) Image optique d'un oxyde de Zy-4 SRA formé à 850°C présentant de l'oxyde dense et de l'oxyde fissuré. Images Raman à partir de : b) la position du pic de monoclinique  $m_1$ , c) l'intensité intégrée du pic de monoclinique  $m_1$ , d) la phase de zircone cubique, e) la phase de  $ZrO_xN_y$ , f) l'intensité intégrée du pic quadratique  $q_2$  à l'interface métal/oxyde, g) l'intensité intégrée du pic quadratique  $q_2$  en surface externe ; h) spectres particuliers avec présence de zircone quadratique



**Figure IV-25 :** a) Image optique de la surface externe d'un oxyde de Zy-4 RZA, formé à 800°C, b) spectres Raman particuliers de la surface externe de l'oxyde et de l'interface métal/oxyde, c-d) images Raman de l'intensité et de la position du pic quadratique  $q_2$ , e-f) images Raman de l'intensité et de la position du pic monoclinique  $m_1$

## IV.6. Caractérisation Raman des phases présentes dans des couches d'oxyde poreuses formées après transition cinétique

A ce stade de l'étude, nous avons caractérisé les oxydes denses de Zircaloy-4 formés en régime pré-transitoire et juste après leur fissuration. Après un bref rappel des principaux résultats obtenus précédemment, nous abordons l'analyse de couches d'oxydes post-transitoires. Nous caractérisons d'abord les phases cristallographiques présentes dans un oxyde post-transitoire, et nous analysons l'effet de la température d'oxydation. Puis, nous discutons de l'effet de l'azote sur la formation de certaines phases et sur l'état de contrainte dans l'oxyde.

### IV.6.1. Rappel

La Figure IV-26 reprend les micrographies, présentées auparavant, en champs clair et sombre d'un oxyde de Zy-4 SRA. Nous rappelons la coexistence de deux couches d'oxyde avant et après transition cinétique (respectivement à gauche et à droite sur les images). La région 1 correspond à l'oxyde dense formé avant la transition cinétique. Elle est composée de plusieurs phases cristallographiques stabilisées par des effets mécaniques et chimiques. Nous y avons trouvé, en plus de la zircone monoclinique dans toute l'épaisseur de l'oxyde, de la zircone quadratique stabilisée par les importantes contraintes de compression à l'interface métal/oxyde, de la zircone cubique stabilisée par la présence d'azote dans l'oxyde, du ZrN, et la phase  $ZrO_xN_y$ . Nous avons également montré que lorsque la couche d'oxyde dense se fissure (région 1<sup>bis</sup>), cela affecte la stabilité des phases et que toutes les phases présentes dans l'oxyde dense se transforment en zircone monoclinique. La fissuration de l'oxyde provoque la transition cinétique.

Nous avons vu que l'oxyde formé après la transition cinétique est un oxyde poreux composé entre-autres de particules de ZrN. En dessous de 900°C, ces particules sont situées à l'interface métal/oxyde. Lorsque la température d'oxydation augmente, elles peuvent être distribuées dans toute l'épaisseur de l'oxyde. A partir de cette distribution de ZrN, trois régions ont été identifiées : la région 2 avec la coexistence de l'oxyde et du ZrN, et les régions 3 et 4 qui se forment avec l'avancement du front d'oxydation à partir de la région 2 (elles ont la même apparence en champ clair, mais en champ sombre, la région 4 est plus lumineuse) (Duriez et al. 2008).

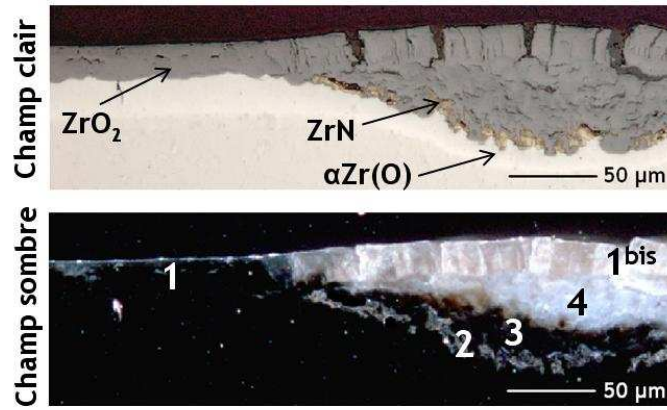


Figure IV-26 : Métallographies optiques en champs clair et sombre d'un échantillon de gaine Zy-4 SRA oxydé sous air à 850°C (Duriez et al. 2008)

#### IV.6.2. Caractérisation des phases présentes dans une couche d'oxyde post-transitoire

La micrographie optique d'un oxyde post-transitoire de Zy-4 RXA formé à 800°C, reprise en Figure IV-27a, montre la coexistence de couches d'oxyde pré- et post-transitoire, situées respectivement à gauche et droite. Les régions 1, 1<sup>bis</sup>, 2, 3 et 4 sont repérées sur l'image optique. Dans cette partie, nous cherchons à caractériser les différentes phases présentes. Pour cela, nous utilisons les images Raman construites avec les spectres caractéristiques des zones *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *s* et ZrN identifiées auparavant. Les phases présentes dans l'oxyde post-transition sont les suivantes :

- la zircone quadratique principalement située à l'interface métal/oxyde en région 2 (zone *a*, Figure IV-27b). Comme pour l'oxyde pré-transitoire, le pic principal de cette phase est situé à 280 cm<sup>-1</sup>. Elle est présente sous forme d'îlots répartis à l'interface et peut être observée à côté de particules de ZrN. Cette phase est également observée (avec son pic principal situé autour de 268 cm<sup>-1</sup>) en très faible teneur dans l'oxyde poreux en région 4 (zone *e*, Figure IV-27h) ;
- les particules de ZrN suivent parfaitement le front d'oxydation (image du ZrN, Figure IV-27d). Leur distribution et leur densité restent constantes à chaque instant de l'oxydation post-transitoire ;
- la phase de ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> dans l'oxyde proche des particules de ZrN. Cette phase coexiste toujours avec la zircone monoclinique (région 3, zone *c*, Figure IV-27f). Ces deux phases peuvent aussi coexister avec le ZrN (région 2, zone *s*, Figure IV-27e) ;
- la zircone cubique (c-ZrO<sub>2</sub>, zone *d*, Figure IV-27g) qui se forme aussi dans l'oxyde proche des particules de ZrN (région 3) et qui est toujours présente avec la phase ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> et avec la zircone monoclinique. L'évolution de ces dernières phases semble être liée à l'évolution du ZrN ;
- la zircone monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub>) qui est présente dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde. Elle est pure dans toute l'épaisseur de l'oxyde dense fissuré (région 1<sup>bis</sup>, zone *b*, Figure IV-27c) et à une très forte teneur dans l'oxyde poreux (région 4, zone *e*, Figure IV-27h).

Grâce à cette analyse, nous montrons que l'oxyde post-transitoire de la Figure IV-27a est constitué de la manière suivante :

- Région 2 :
  - zone **a** : m-ZrO<sub>2</sub>, q-ZrO<sub>2</sub> interface  
ZrN
  - zone **s** : m-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, ZrN
- Région 3 :
  - zone **c** : m-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>
  - zone **d** : m-ZrO<sub>2</sub>, c-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>
- Région 4 :
  - zone **e** : m-ZrO<sub>2</sub>, q-ZrO<sub>2</sub>, PL
- Région 1<sup>bis</sup> :
  - zone **b** : m-ZrO<sub>2</sub>
  - zone **e** : m-ZrO<sub>2</sub>, q-ZrO<sub>2</sub> surface, PL

Comme pour l'oxyde pré-transitoire, on remarque dans l'oxyde post-transitoire la présence des phases ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> et zircone cubique (c-ZrO<sub>2</sub>), toutes deux liées à la présence de ZrN dans l'oxyde. Ce résultat renforce donc notre hypothèse sur la stabilisation des phases de zircone cubique, ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> et ZrN par une teneur en azote croissante.

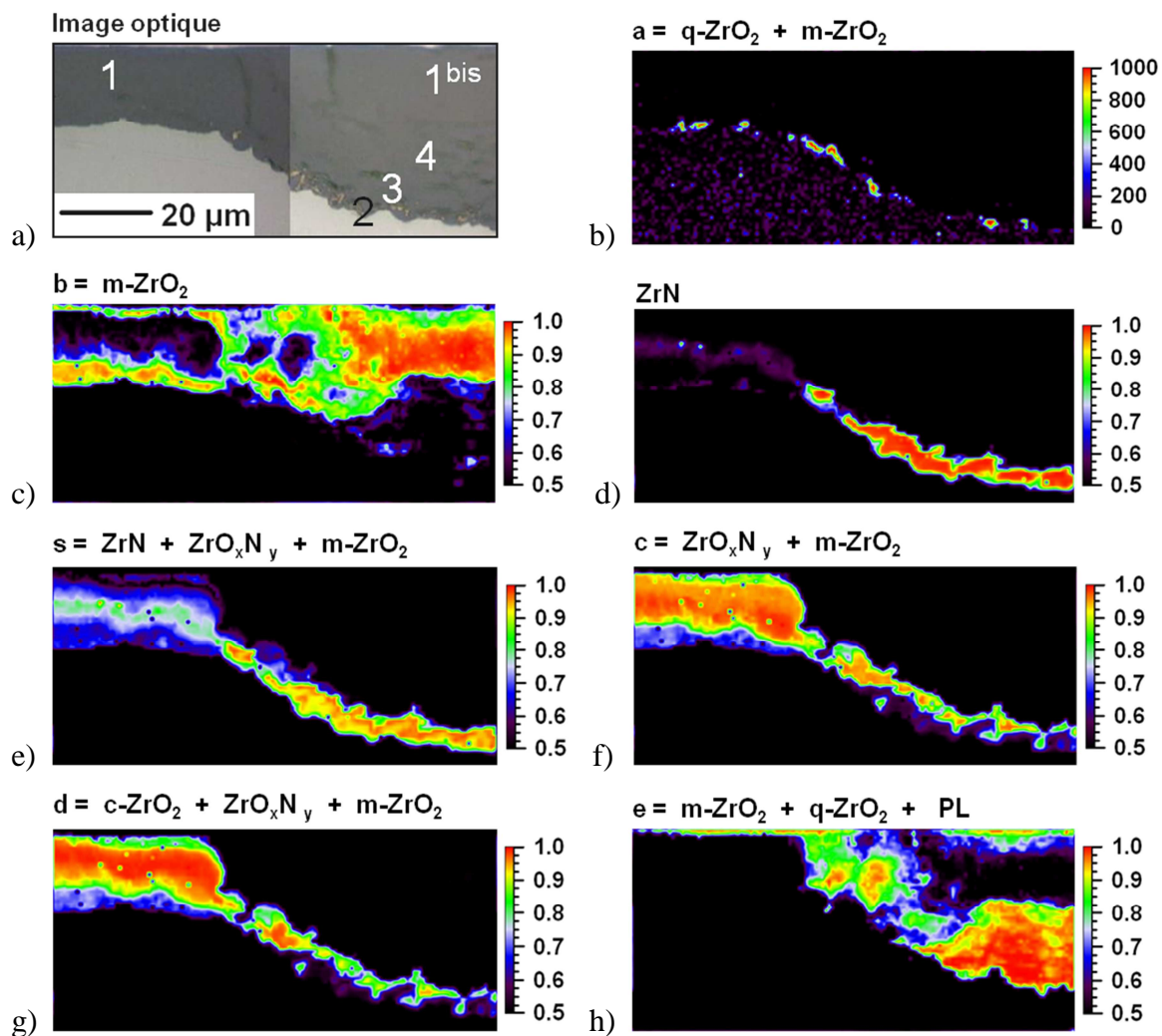


Figure IV-27 : a) Métallographie d'un oxyde de Zy-4 RZA formé à 800°C, avec la coexistence des couches pré- et post-transitoires. Images Raman de la b) zone a, c) zone b, d) ZrN, e) zone s, f) zone c, g) zone d et h) zone e

### IV.6.3. Effets de l'azote et de l'état de contraintes sur la stabilisation des phases dans l'oxyde post-transitoire

Nous avons observé que la fissuration de l'oxyde induit localement la relaxation des contraintes de compression. Cela est de nouveau illustré en Figure IV-28a-b sur la couche d'oxyde formé à 800°C (comportant des régions pré- et post-transitoires, dont la composition structurale a été étudiée en détail dans la partie IV.6.2). L'image Raman de la position du pic de zircon monoclinique  $m_1$  (en Figure IV-28b) indiquerait que l'oxyde poreux formé après la transition cinétique (région 4 sur la Figure IV-28a) est dans un niveau de compression intermédiaire entre le niveau contrainte trouvé à l'interface métal/oxyde et dans l'oxyde fissuré (région 1<sup>bis</sup>).

De plus, nous avons réalisé une analyse plus détaillée pour évaluer l'état de contrainte dans l'oxyde proche des particules de ZrN. La Figure IV-29a reprend une métallographie d'un oxyde proche de l'interface (les régions sont identifiées à côté de l'image). Les images Raman



calculées sur cette zone indiquent la localisation des phases suivantes : ZrN,  $ZrO_xN_y$ , zircon cubique (c- $ZrO_2$ ) et zircon monoclinique (m- $ZrO_2$ ) respectivement en Figure IV-29b-c-d-e. L'image de la Figure IV-29f indique le niveau des contraintes de compression de la phase monoclinique. Ces images montrent que ce niveau de contrainte augmente au fur et à mesure que les phases de ZrN,  $ZrO_xN_y$  et c- $ZrO_2$  se transforment en m- $ZrO_2$ . Cela pourrait être dû, entre autres, à l'accroissement volumique de l'oxyde lorsque l'oxygène remplace l'azote dans la structure (volume molaire de l'oxygène de  $17.36 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ , et de  $13.54 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$  pour l'azote). Ces mesures sont toutefois à nuancer car l'information issue de la zircon monoclinique autour des particules de ZrN est limitée par le faible signal Raman de cette phase.

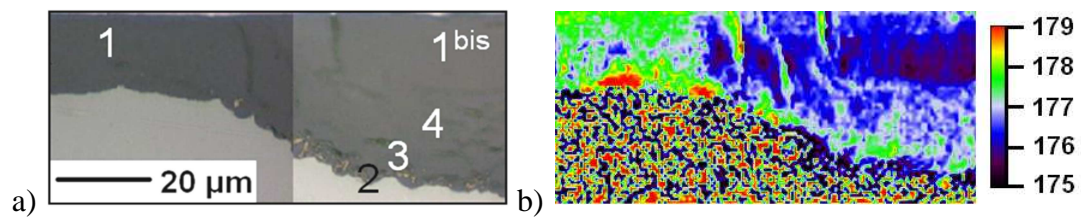


Figure IV-28 : a) Métallographie d'un oxyde de Zy-4 RXA formé à 800°C, avec la coexistence des couches pré- et post-transitoires, b) image Raman à partir de la position du pic  $m_1$  de m- $ZrO_2$

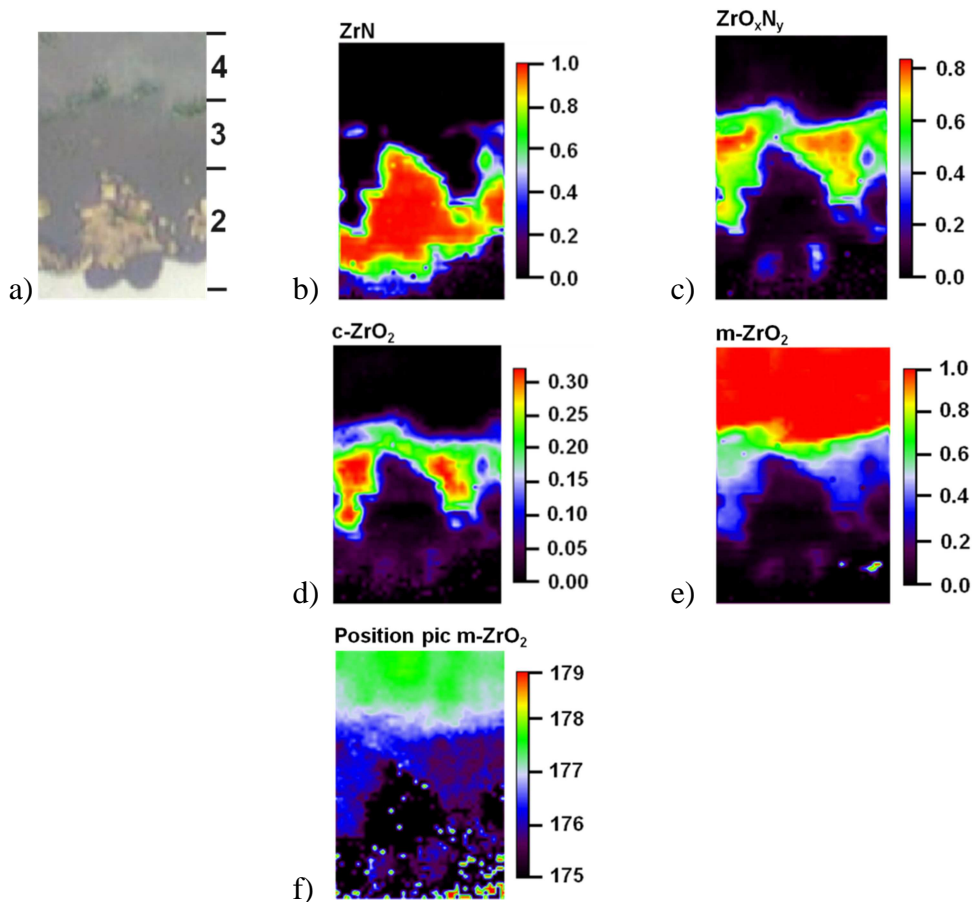


Figure IV-29 : a) Métallographie de l'interface métal/oxyde d'un oxyde post-transitoire formé à 800°C (surface évaluée  $16 \times 24 \mu\text{m}^2$ ). Images Raman à partir du signal de b) ZrN, c)  $ZrO_xN_y$ , d) c- $ZrO_2$ , e) m- $ZrO_2$ , et f) de la position du pic  $m_1$  de la zircon monoclinique

#### IV.6.4. Influence de la température d'oxydation sur l'oxyde post-transitoire

Nous avons observé que la température d'oxydation joue un rôle essentiel sur la vitesse d'oxydation et la formation des particules de ZrN dans l'oxyde. Ici, nous allons aborder son influence sur la formation et la stabilisation des différentes phases dans l'oxyde post-transitoire. Pour cela, nous avons caractérisé trois couches d'oxyde post-transitoire et la présence de chacune des phases, formées respectivement à 850°C, 900°C et 1000°C (Tableau IV-3).

La zircone quadratique à l'interface métal/oxyde devient plus rare lorsque la température d'oxydation augmente, ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur l'oxyde pré-transitoire. On note qu'à 1000°C aucun îlot de quadratique n'a été identifié.

Les images optiques illustrent que la taille et l'extension dans l'oxyde des particules de ZrN augmentent avec la température. Cette tendance est confirmée par les images Raman du ZrN. La présence et la distribution des phases de  $ZrO_xN_y$  et de zircone cubique (c-ZrO<sub>2</sub>) sont liées aux particules de ZrN (cela est visible, par exemple, sur les images à 850°C et 1000°C). L'oxydation de ces phases avec l'avancement du front d'oxydation (qui induit la formation d'un oxyde poreux composé principalement de zircone monoclinique, image m-ZrO<sub>2</sub> + PL) semble être plus tardive aux températures d'oxydation les plus élevées. On peut émettre l'hypothèse que, lorsque la température augmente, la cinétique de conversion du ZrN en zircone augmente moins vite que la vitesse d'avancement du front d'oxydation.

En outre, on remarque que le fond PL, superposé au spectre de la zircone monoclinique, apparaît principalement sur l'oxyde poreux précédemment composé des phases de zircone cubique,  $ZrO_xN_y$ , ZrN (image m-ZrO<sub>2</sub> + PL).

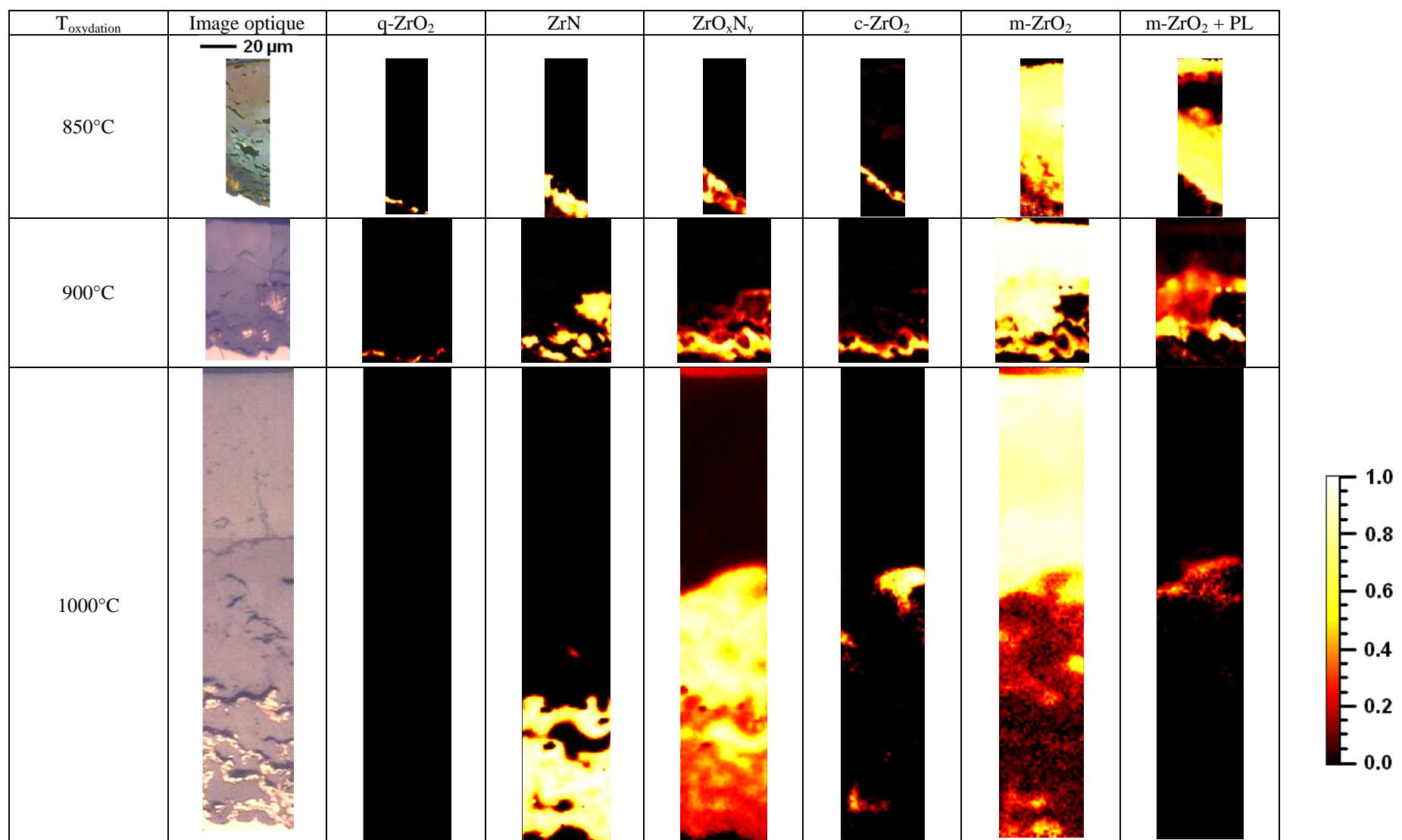


Tableau IV-3 : Images Raman des phases q-ZrO<sub>2</sub>, ZrN, ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, c-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub> + PL acquise sur des couches d'oxyde post-transitoires formées à 850°C, 900°C et 1000°C. La surface évaluée est respectivement de 22x83 μm<sup>2</sup>, 48x78 μm<sup>2</sup> et 46x250 μm<sup>2</sup>

#### IV.6.5. Recherche d'azote

Pour discuter de la caractérisation de l'azote en spectroscopie Raman, nous avons choisi de comparer les résultats obtenus avec cette technique et ceux acquis avec la technique EPMA. Aussi, nous avons caractérisé la présence d'azote, avec ces deux techniques, sur la même couche d'oxyde post-transitoire formée à 1000°C (reprise en Figure IV-30a). La cartographie obtenue avec la technique EPMA est présentée en Figure IV-30b. Les images Raman du ZrN et du  $ZrO_xN_y$  sont montrées respectivement en Figure IV-30c-d.

Les particules riches en N trouvées sur la cartographie EPMA, ainsi que les particules de ZrN trouvées sur l'image Raman correspondent exactement aux particules de ZrN identifiables sur la métallographie. Les deux techniques montrent également respectivement la présence d'azote (EPMA) et du ZrN (Raman) en plus faible concentration dans l'oxyde proche de ces particules de ZrN. L'imagerie Raman donne, de plus, l'accès à l'identification du  $ZrO_xN_y$  dans deux régions différentes de la couche d'oxyde :

- d'une part, dans l'oxyde proche des particules de ZrN, plus précisément là où les signaux de N (EPMA) et du ZrN (Raman) sont plus faibles ;
- d'autre part dans l'oxyde où le N et le ZrN ne sont pas détectés. Cela pourrait indiquer que la phase  $ZrO_xN_y$  détectée en Raman peut être stabilisée par des teneurs en azote inférieures à la limite de détection de la technique EPMA.

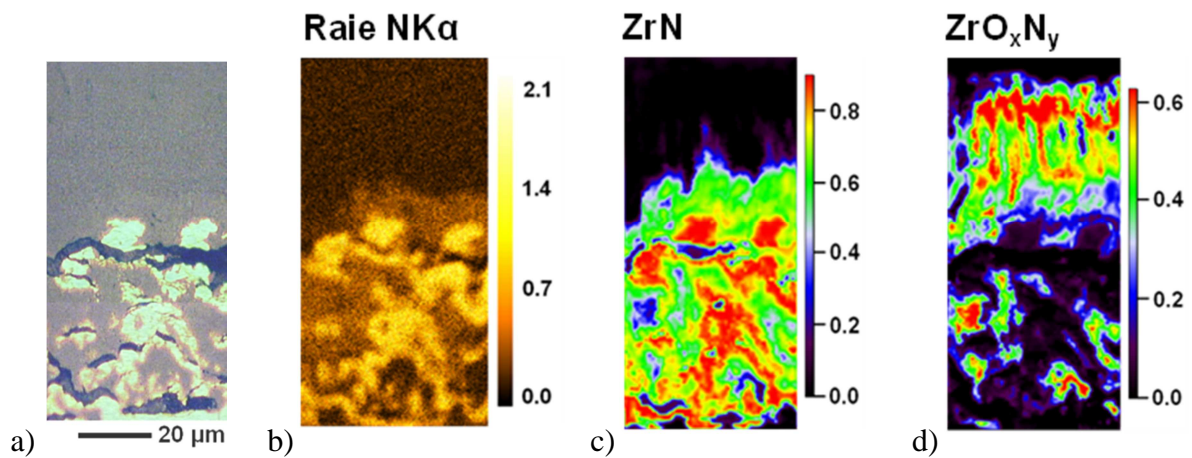


Figure IV-30 : a) Métallographie d'une couche d'oxyde de Zy-4 SRA post-transitoire, formée à 1000°C, b) cartographie de la raie K $\alpha$  de l'azote en microsonde de Castaing, c) images Raman à partir du signal du ZrN, et d) image Raman à partir du signal de  $ZrO_xN_y$

## IV.7. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé à l'aide de plusieurs techniques expérimentales (microscopies optique et électronique, microsonde électronique, et spectroscopie Raman) la composition structurale et chimique des couches complexes d'oxydes et de phases azotées qui se forment pendant l'oxydation sous air à haute température de l'alliage Zircaloy-4 avant et après la transition cinétique.

Nous avons montré, comme différents travaux dans la littérature, que la morphologie et la texture des grains est liée à la cinétique d'oxydation : des grains allongés et ordonnés dans une structure colonnaire sont associés à l'oxydation en régime pré-transitoire, et les grains de petite taille, équiaxes et/ou allongés orientés aléatoirement sont trouvés dans l'oxyde post-transitoire.

Nous avons mis en évidence la présence et la distribution des principaux éléments d'alliage (Sn, Fe, et Cr) dans l'oxyde, et montré que leur diffusion et leur précipitation sont affectées par l'augmentation de la température d'oxydation.

D'un point de vue structural, nous avons vu que les couches d'oxyde sont composés de différentes régions, elles-mêmes composées de différents zones composées, à leur tour de différentes phases cristallographiques. Nous avons identifiés l'ensemble des phases présentes dans l'oxyde : les zircons monoclinique, quadratique et cubique, ainsi que les composés d'oxynitride de zirconium et de nitride de zirconium. Nous avons également observé et proposé une logique d'évolution de ces phases en fonction de l'avancement de l'oxydation et de la température d'oxydation.

Nous avons extrait des tendances qualitatives sur la variation du niveau de contrainte dans les couches d'oxyde à différents états de l'oxydation. La présence, et plus précisément, la continuité de la phase quadratique de la zircone dans l'oxyde pré-transitoire est liée à la morphologie et aux contraintes de compression à l'interface métal/oxyde, et à la croissance de l'oxyde. Cette phase a été également observée dans l'oxyde post-transitoire.

Nous avons montré l'effet probable de l'azote dès les premiers instants de l'oxydation en régime pré-transitoire. L'ensemble des résultats obtenus vont nous permettre de formuler, dans le Chapitre VI, des hypothèses sur les mécanismes d'oxydation pré- et post-transitoire, et sur les phénomènes entraînant la fissuration de l'oxyde et donc la transition cinétique.

---

## **Chapitre V**

### **Caractérisation structurale de couches d'oxyde pré- et post-transitoires de M5<sup>®</sup>**

---



## V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à caractériser des oxydes formés sur l'alliage M5<sup>®</sup>, d'une part parce que cet alliage est réputé pour présenter une meilleure résistance à l'oxydation que le Zircaloy-4 et d'autre part car les éléments d'alliages, tel que le niobium, pourraient influencer la nature des phases formées dans l'oxyde. Aussi, les résultats que nous exposons dans la suite seront comparés, dans la mesure du possible, à ceux obtenus sur les oxydes de Zircaloy-4. La démarche adoptée est sensiblement équivalente à celle développée dans le chapitre précédent. Nous comparons d'abord les cinétiques d'oxydation ainsi que les caractéristiques macroscopiques et microscopiques d'oxydes formés à différentes températures. Nous évaluons ensuite la présence d'éléments d'alliage dans l'oxyde, en s'intéressant plus particulièrement au Nb. Puis, nous réalisons l'analyse complète des différentes phases cristallographiques présentes dans les oxydes pré- et post-transitoires. L'ensemble des résultats obtenus permettra de définir les différences structurales des oxydes de M5<sup>®</sup> et de Zircaloy-4, et pourra être relié à la différence de comportement de ces deux alliages lors de l'oxydation.

## V.2. Cinétique d'oxydation d'échantillons de M5<sup>®</sup>

La Figure IV-1 montre les résultats cinétiques obtenus, lors d'oxydations en thermobalance, sous atmosphère d'air, d'échantillons en alliages M5<sup>®</sup>. Les prises de masse ( $\Delta m/S$ ) et les vitesses d'oxydation ( $d(\Delta m/S)/dt$ ) sont présentées pour des oxydations isothermes à 800°C, 900°C et 1000°C et comparées à celles mesurées pour le Zircaloy-4. Nous rappelons que les deux régimes cinétiques pré- et post-transitoires sont caractérisés respectivement par une diminution et par une augmentation de la vitesse d'oxydation.

Comme nous l'avons déjà signalé au Chapitre IV, les cinétiques d'oxydation sous air de l'alliage Zircaloy-4 sont similaires pour l'état détendu et pour l'état recristallisé, dans la gamme de température couverte par nos essais. Le M5<sup>®</sup> quant à lui présente à 800°C un meilleur comportement que le Zircaloy-4, avec une transition nettement plus tardive (Figure IV-1a-b). Ceci est conforme avec les résultats du programme MOZART, qui ont montré que jusqu'à 850°C, l'épaisseur critique d'oxyde dense à la transition était nettement plus élevée pour le M5<sup>®</sup> que pour le Zircaloy-4 (Duriez et al. 2008). A 900°C, les différences entre le M5<sup>®</sup> et le Zircaloy-4 s'estompent (Figure IV-1c-d). A 1000°C, nos résultats cinétiques montrent pour le M5<sup>®</sup> une accélération plus précoce et plus marquée que pour le Zy-4, et qui advient pour une prise de masse nettement plus faible (Figure IV-1e-f). Cela est en contradiction avec les résultats MOZART, pour lesquels les observations métallographiques ont montré qu'à partir de 900°C, les épaisseurs critiques à la transition étaient similaires pour les deux alliages. L'observation après essai de l'échantillon de M5<sup>®</sup> oxydé à 1000°C révèle que la transition précoce s'explique par un déclenchement prématuré de la nitruration en surface interne. Cela est probablement dû à l'utilisation pour cet essai d'un porte-échantillon limitant l'accès de l'air à l'intérieur du tube, induisant donc en début d'essai, quand la vitesse d'oxydation est élevée, un déficit en oxygène de la surface interne de l'échantillon. Cette



hypothèse est confortée par le fait que le pic de vitesse d'oxydation qui suit immédiatement l'injection d'air est beaucoup moins intense pour l'essai M5<sup>®</sup> que pour les deux essais Zy-4, pour lesquels un porte-échantillon très ajouré, en fils de platine, a été utilisé. Aussi, les analyses Raman, présentées dans la suite, ont été réalisées sur le côté externe de l'échantillon qui n'a pas vu de défaut d'approvisionnement en air.

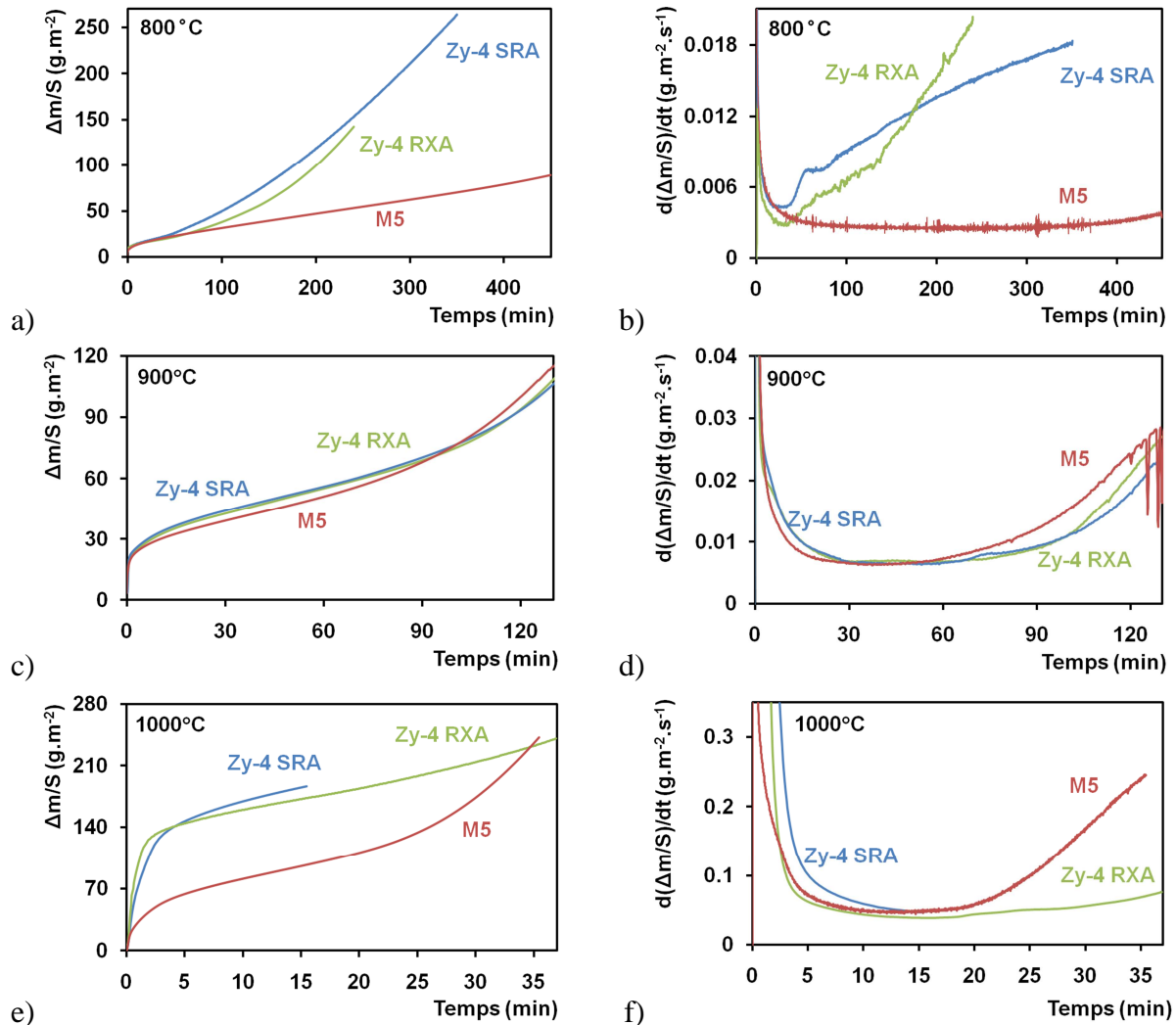


Figure V-1 : Cinétiques d'oxydation sous air des alliages M5<sup>®</sup> et Zircaloy-4 RXA et SRA, prises de masse et vitesses d'oxydation respectivement à a-b) 800°C, c-d) 900°C, et e-f) 1000°C

### V.3. Caractérisation macroscopique et microscopique des couches d'oxyde formées

#### V.3.1. Caractérisation macroscopique

Le Figure V-2 présente les macrographies des échantillons M5<sup>®</sup> après oxydation sous air à 800°C, 900°C et 1000°C. Ces échantillons sont présentés, pour comparaison, avec les

échantillons en Zircaloy-4 RXA oxydés dont l'indice ECR est identique pour une température donnée.

Les macrographies M5<sup>®</sup> mettent en évidence, comme c'était le cas pour le Zy-4, l'hétérogénéité de l'oxydation ainsi que l'importante déformation des échantillons. Cela est particulièrement observé à 900°C où l'emballement localisé de l'oxydation a généré une importante dégradation. On peut aussi identifier les deux types d'oxyde formés sur l'alliage M5<sup>®</sup> : l'oxyde formé avant la transition cinétique est noir, il devient blanc après la fissuration et la transition cinétique (indiquant respectivement un oxyde sous-stœchiométrique et un oxyde stœchiométrique). On remarque aussi qu'à la différence du Zy-4, la couleur des oxydes ne change pas avec la température d'oxydation.

Les indices ECR des échantillons oxydés à 1000°C sont plus élevés que ceux des échantillons oxydés à 800°C et 900°C (Figure V-2), mais la dégradation paraît moins importante. Cela s'explique par le fait qu'à 1000°C l'épaisseur critique de l'oxyde dense pré-transitoire (épaisseur maximale de l'oxyde avant fissuration) est plus importante. Cette épaisseur critique est comprise entre 20 µm et 30 µm pour les oxydations à 800°C et 900°C, et environ 60 - 80 µm à 1000°C.



**Figure V-2 : Images macroscopiques d'échantillons de gaine de M5<sup>®</sup> et Zy-4 RXA après oxydation sous air à 800°C (ECR = 20%), 900°C (ECR = 28%) et 1000°C (ECR = 37%)**

### V.3.2. Caractérisation microscopique

Les métallographies en champ clair et champ sombre de la Figure IV-4a-b montrent une couche d'oxyde formée sur du M5<sup>®</sup> à 900°C sous atmosphère d'air. Ces images indiquent que la nature de l'oxyde qui se forme sur le M5<sup>®</sup> est proche de ce qui a été observé sur le Zy-4, avec :

- un oxyde dense formé en régime pré-transitoire (oxyde situé à gauche dans l'image en champ clair, et région numérotée 1 dans l'image en champ sombre), dont l'épaisseur critique augmente avec la température d'oxydation ;
- un oxyde dense, qui s'est fissuré après avoir atteint son épaisseur critique (région 1<sup>bis</sup>) ;
- un oxyde poreux et des particules de ZrN formés lors du régime post-transitoire (régions 2, 3 et 4). La taille et l'extension des particules de ZrN dans l'oxyde poreux augmentent avec la température d'oxydation

On note toutefois que quelques différences peuvent être observées entre les deux alliages :

- l'oxyde pré-transitoire est plus dense sur l'échantillon de M5<sup>®</sup>. Cela est observable par les métallographies qui mettent en évidence que les fissures circumférentielles, observées fréquemment sur les couches d'oxyde denses sur Zy-4, sont plus rarement présentes sur le M5<sup>®</sup> ;
- la région 3 (région où le ZrN semble s'être oxydé, qui apparaît en noir dans l'image en champ sombre, Figure IV-4b) est beaucoup moins épaisse pour le M5<sup>®</sup> que pour le Zy-4.

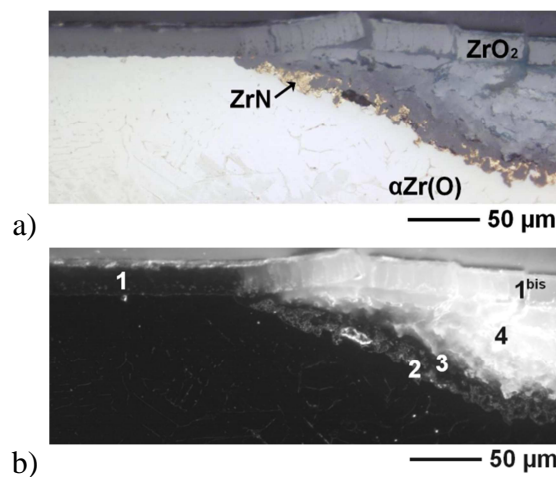


Figure V-3 : Métallographies optiques en a) champ clair, et b) champ sombre, d'une couche d'oxyde de M5<sup>®</sup> formée à 900°C avec la coexistence d'oxydes pré- et post-transitoires

### V.3.3. Effet de la température d'oxydation sur les principaux éléments d'alliage

Pour caractériser la répartition des éléments Zr, Nb, O et N dans l'oxyde et dans le métal proche de l'oxyde, des profils ont été acquis à la microsonde électronique (EPMA) sur des

échantillons de M5<sup>®</sup> oxydés à 800°C, 900°C et 1000°C. Les métallographies et les mesures sont présentées sur la Figure V-4 pour l'oxyde pré-transitoire et sur la Figure V-5 pour l'oxyde post-transitoire.

Les couches d'oxyde denses pré-transitoire étudiées, formées à 800°C, 900°C et 1000°C, ont des épaisseurs respectives de 26 µm, 20 µm et 36 µm (voir Figure V-4a-b-c). La position de l'interface métal/oxyde, caractérisée par une baisse de la concentration en Zr à ~74% massique et une augmentation en O à ~26%mass., est identifiable sur les trois échantillons (Figure V-4d-e-f). La phase  $\alpha\text{Zr(O)}$  est caractérisée dans le métal proche de l'interface métal/oxyde par un gradient de concentration en O. L'oxygène pénètre d'autant plus profondément dans le métal que la température est élevée.

Nous rappelons que la concentration en niobium dans l'alliage de départ est de 1%mass. A température ambiante, cet élément est partiellement en solution solide dans le métal et sous forme de petits précipités  $\beta\text{-Nb}$  riches en Nb (d'environ 50 nm) et de particules intermétalliques plus grandes (entre 100 et 200 nm) de type  $\text{Zr(Nb, Fe, Cr)}_2$  (Mardon et al. 2000). Les fluctuations importantes de la teneur en Nb dans le métal, voir Figure V-4g-h-i, seraient dues à la précipitation du Nb au refroidissement (après sa dissolution totale à haute température). Les fluctuations observées sur les échantillons oxydés à 900°C et à 1000°C sont en accord avec cette remarque.

Le niobium est aussi présent dans toute l'épaisseur de l'oxyde à une concentration inférieure à 1%mass., cela s'explique par l'augmentation de la concentration en O (le rapport Sn/Zr reste constant). A 800°C et à 1000°C (Figure V-4g-i), la concentration de Nb dans l'oxyde est relativement constante. A 900°C, des fluctuations significatives sont observées (Figure V-4h). A notre connaissance, aucune étude ne donne des informations sur la nature du Nb dans les oxydes formés à haute température. A plus basses température, les précipités de  $\beta\text{-Nb}$  sont présents dans la couche d'oxyde et vont s'oxyder progressivement et plus lentement que la matrice (Bossis 1999; Pêcheur 2000; Bossis et al. 2002). Certaines études ont aussi montré que lors d'oxydations en eau pressurisée ou sous vapeur d'eau, la surface externe de la couche d'oxyde présente des ségrégations en  $\text{Nb}^{+5}$  (Bossis et al. 2006).

Nos caractérisations ne montrent la présence d'azote ni dans le métal ni dans l'oxyde.

Les couches d'oxyde post-transitoires formées à 800°C, 900°C et 1000°C sont présentées en Figure V-5a-b-c. Pour les trois échantillons, la pénétration de la phase  $\alpha\text{Zr(O)}$  dans le métal est moins importante que pour les zones pré-transitoires (Figure V-5d-e-f). Cela s'explique probablement par le fait que le front d'oxydation avance plus rapidement en régime post-transitoire. En outre, on remarque des variations sensibles des concentrations en O et en Zr dans l'oxyde. Elles peuvent être associées aux porosités présentes dans l'oxyde (Figure V-5d-e), et/ou à la formation de particules de ZrN (Figure V-5f). En effet, en comparant le profil en O de la Figure V-5f avec le profil en N de la Figure V-5i, on remarque que les diminutions locales en O coïncident exactement avec les augmentations locales en N.

Les profils en azote (Figure V-5g-h-i) montrent que l'extension de la zone d'oxyde contenant de l'azote augmente avec la température (Figure V-5a-b-c), ce qui est conforme aux images optiques. De plus, on remarque qu'une fois en dehors de la zone mixte ZrN/oxyde, l'azote n'est plus retrouvé de manière significative ni dans l'oxyde, ni dans le métal.

Le Nb a été également identifié dans toute l'épaisseur de l'oxyde (Figure V-5g-h-i). Sa concentration fluctue dans le métal ; cela indique, comme auparavant, sa précipitation au refroidissement. Dans l'oxyde formé à 1000°C, les fluctuations semblent être liées à la présence de particules de ZrN.

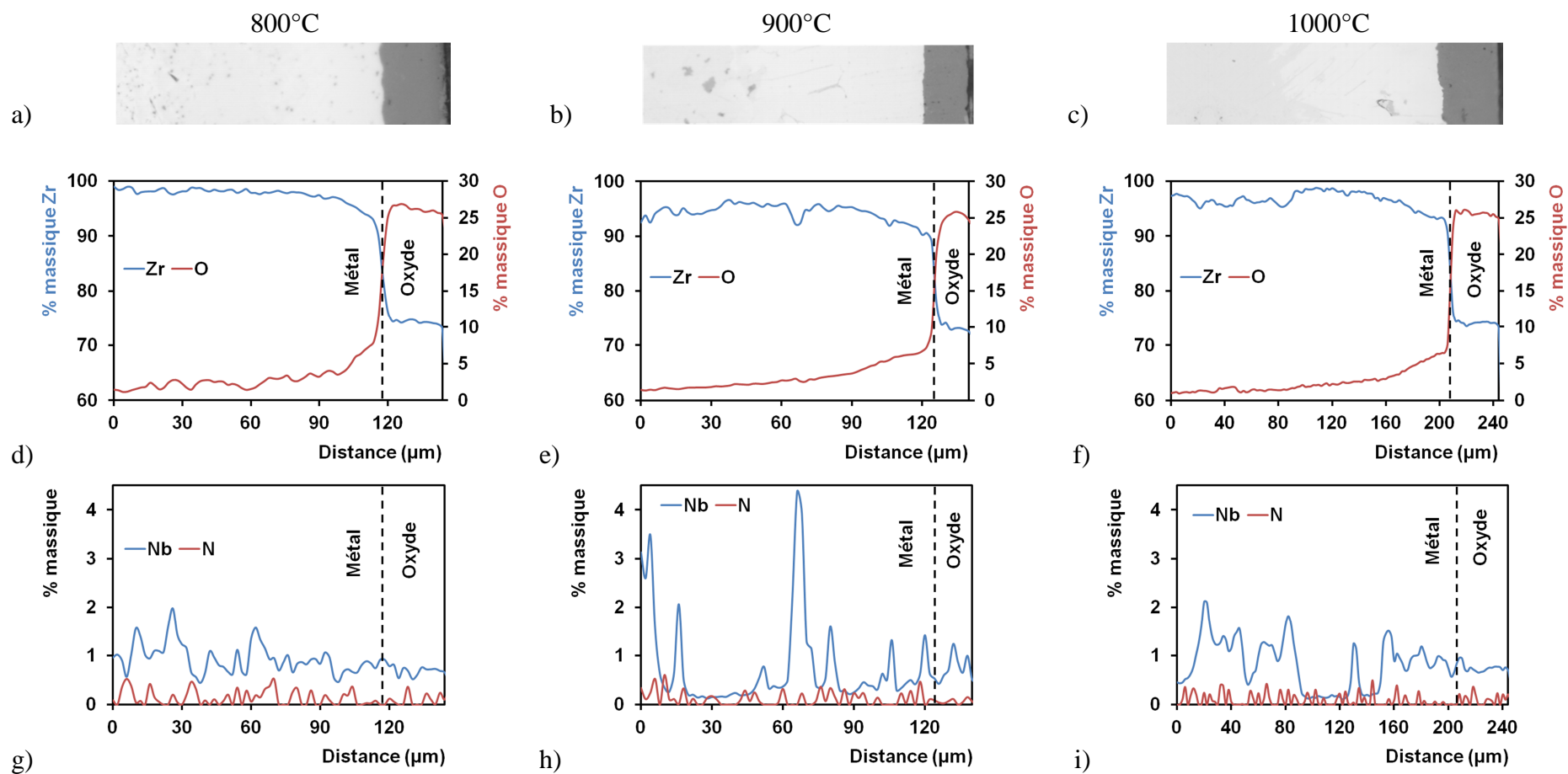


Figure V-4 : Oxydes pré-transitoires de M5<sup>®</sup> formés sous air à a) 800, b) 900, et c) 1000°C; profils quantitatifs EPMA respectivement en d-e-f) Zr et O, g-h-i) Nb et N

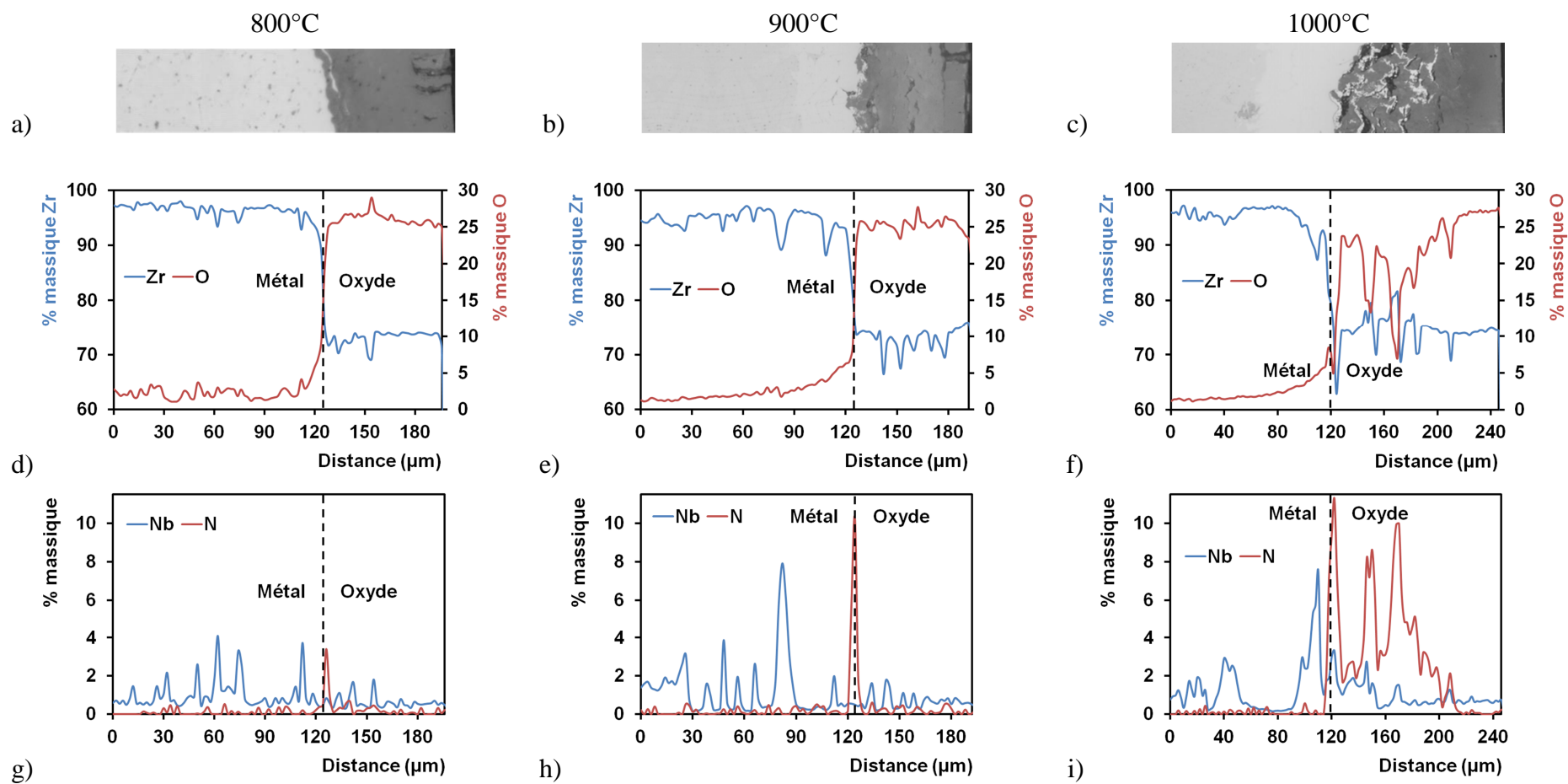


Figure V-5 : Oxydes post-transitoires de M5<sup>®</sup> formés sous air à a) 800, b) 900, et c) 1000°C; et profils quantitatifs EPMA en d-e-f) Zr et O, g-h-i) Nb et N

## V.4. Caractérisation Raman des phases présentes dans des couches d'oxyde denses formées avant transition cinétique

Nous présentons maintenant les résultats des caractérisations, par spectroscopie Raman, de la structure cristallographique et de l'état de contrainte de différentes couches d'oxydes pré-transitoires, en fonction de l'avancement de l'oxydation à température constante, puis en fonction de la température.

### V.4.1. Caractérisation de couches d'oxyde pré-transitoire en fonction de l'avancement de l'oxydation à 800°C

Pour caractériser les phases présentes dans les couches d'oxyde en fonction de l'avancée de l'oxydation, nous avons choisi d'analyser deux couches d'oxyde pré-transitoires de différentes épaisseurs, formées à 800°C. La Figure V-6a-b montre les métallographies des deux couches dont l'épaisseur est respectivement de 5  $\mu\text{m}$  et de 27  $\mu\text{m}$ . Les images de la Figure V-6c-d-e-f présentent les phases cristallographiques identifiées dans chaque couche et les images de la Figure V-6g-h reprennent des cartographies en position de raie, interprétable comme des images de la répartition des contraintes dans l'oxyde. Les spectres de la Figure V-6i-j correspondent à des spectres types pour chaque zone identifiée. Dans la suite, nous divisons les résultats en deux parties, la première sur l'identification des phases présentes, la seconde sur l'état de contrainte dans l'oxyde.

#### V.4.1.1. Identification des phases présentes dans l'épaisseur de l'oxyde

L'oxyde de 5  $\mu\text{m}$  (Figure V-6a) présente de la zirconite monoclinique dans toute l'épaisseur de la couche (voir image en Figure V-6c). Un enrichissement en zirconite quadratique, le long de l'interface métal/oxyde, est observé sur quelques microns d'épaisseur (Figure V-6e). L'intensité du signal de quadratique fluctue le long de l'interface. En tenant compte de la résolution spatiale de la méthode d'analyse (1  $\mu\text{m}^2$ ), l'épaisseur de cette couche riche en quadratique est probablement égale ou inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Cette analyse permet donc, d'identifier deux zones analogues à celles déjà identifiées sur le Zy-4 :

- la zone **a** à l'interface métal/oxyde, avec la coexistence des phases quadratique et monoclinique (dont un spectre particulier est présenté en Figure V-6i), et
- la zone **b** étalée depuis l'intérieur et jusqu'à la surface externe de la couche, composée de zirconite monoclinique pure (spectre en Figure V-6i).

Nous avons vu dans le Chapitre IV qu'un oxyde de Zy-4 formé dans les mêmes conditions et de même épaisseur présente les zones **a**, **c** et **d** (ces deux dernières indiquent, en plus de la zirconite monoclinique, la présence des phases de  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  et de zirconite cubique). L'absence de zones **c** et **d** dans l'oxyde de M5<sup>®</sup> est donc une caractéristique structurale importante. De plus, pour le M5<sup>®</sup>, les spectres de zirconite monoclinique apparaissent globalement plus intenses que sur le Zy-4. Ils sont aussi bien définis avec, pour la plupart, des raies fines. Par exemple, la raie  $m_1$  (située à 177.3  $\text{cm}^{-1}$  dans une poudre de zirconite) a une largeur à mi-hauteur comprise



entre 6 et 8  $\text{cm}^{-1}$  alors que dans l'oxyde de Zy-4 elle varie entre 5 et 9  $\text{cm}^{-1}$ , et elle vaut 6  $\text{cm}^{-1}$  dans la zirconite monoclinique de référence. Cela pourrait indiquer que l'arrangement cristallin de l'oxyde est plus ordonné dans l'oxyde M5<sup>®</sup> que dans celui de Zy-4.

Lorsque l'oxyde atteint son épaisseur critique, la zirconite quadratique est toujours observée à l'interface métal/oxyde. Comme pour l'oxyde de Zy-4, elle a une tendance à former des îlots isolés les uns des autres. Mais qualitativement et quelle que soit l'épaisseur de l'oxyde pré-transitoire, elle est présente sur une surface plus importante dans l'oxyde de M5<sup>®</sup> (Figure V-6f). La zirconite monoclinique, présente sur toute l'épaisseur de l'oxyde, a son intensité qui a augmenté d'un facteur 4 par rapport celle trouvée dans l'oxyde de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (voir barres d'échelles en Figure V-6c-d), et les raies caractéristiques sont devenues plus fines (largeur à mi-hauteur de la raie  $m_1$  comprise entre 4.6 et 5.8  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces observations indiqueraient que l'oxyde pré-transitoire devient de plus en plus stœchiométrique lors de sa croissance. Le fond PL est observé sporadiquement en surface externe de l'oxyde. Cet oxyde de M5<sup>®</sup> d'épaisseur critique est alors composé de zones suivantes (à partir de l'interface métal/oxyde) : *a*, *b* et *e* ; la dernière zone correspond au fond PL superposé à la zirconite monoclinique. Les spectres particuliers de ces zones sont illustrés en Figure V-6j.

En outre, bien que les analyses d'éléments chimiques aient montré la présence de Nb dans nos oxydes, les analyses Raman n'ont pas révélé la présence d'autres phases ou structures qui pourraient être stabilisées par cet élément. Cela tend à indiquer que le Nb, en solution dans la phase  $\beta$  du métal, est incorporé dans la zirconite de manière homogène en substitution sur les sites du Zr. Cette analyse renforce l'hypothèse que les fluctuations en Nb mesurées dans le métal en EPMA sont bien des précipités formés lors du refroidissement. Signalons que la plupart des études disponibles dans la littérature par spectroscopie Raman l'ont été sur des systèmes Zr-O-Nb fortement concentrés en Nb, et ne sont donc pas représentatifs de nos oxydes de M5<sup>®</sup> (Jehng & Wachs 1991; Burcham et al. 1999; Maslar et al. 2001; Lauriol-Garbay et al. 2011).

#### *V.4.1.2. Caractérisation de l'état de contrainte dans l'oxyde*

Les images de la Figure V-6g-h montrent, pour chaque couche d'oxyde, les variations de la position du pic monoclinique  $m_1$ , qui peuvent être interprétées comme des variations du niveau de contrainte. Comme pour les mesures réalisées sur les oxydes de Zy-4, on remarque que la zirconite monoclinique proche de l'interface métal/oxyde est fortement en compression. La comparaison de ces images avec les images de zirconite quadratique (Figure V-6e-f) montrent que la présence de cette phase est associée aux fortes contraintes de compression. Les variations locales du niveau de contraintes à l'interface métal/oxyde dans la couche de 5  $\mu\text{m}$  ne semblent pas affecter la présence de cette phase quadratique, contrairement à la couche de 27  $\mu\text{m}$  où ces variations délimitent les contours des îlots enrichis en quadratique. Nous identifions donc trois différences importantes entre l'oxyde de M5<sup>®</sup> et celui de Zy-4 :

- la morphologie de l'interface métal/oxyde du M5<sup>®</sup> est plus plane que celle du Zy-4,
- à épaisseur d'oxyde équivalente, la zirconite quadratique est présente sur une surface plus étendue dans l'oxyde de M5<sup>®</sup>, et

- sur une couche d'oxyde d'épaisseur critique, le niveau de compression élevé (près de l'interface métal/oxyde) recouvre une épaisseur d'oxyde plus importante sur le M5<sup>®</sup> que sur le Zy-4. Les contraintes sont aussi plus homogènes le long de l'interface métal/oxyde.

Ces observations sont discutées plus en détails dans le prochain chapitre.

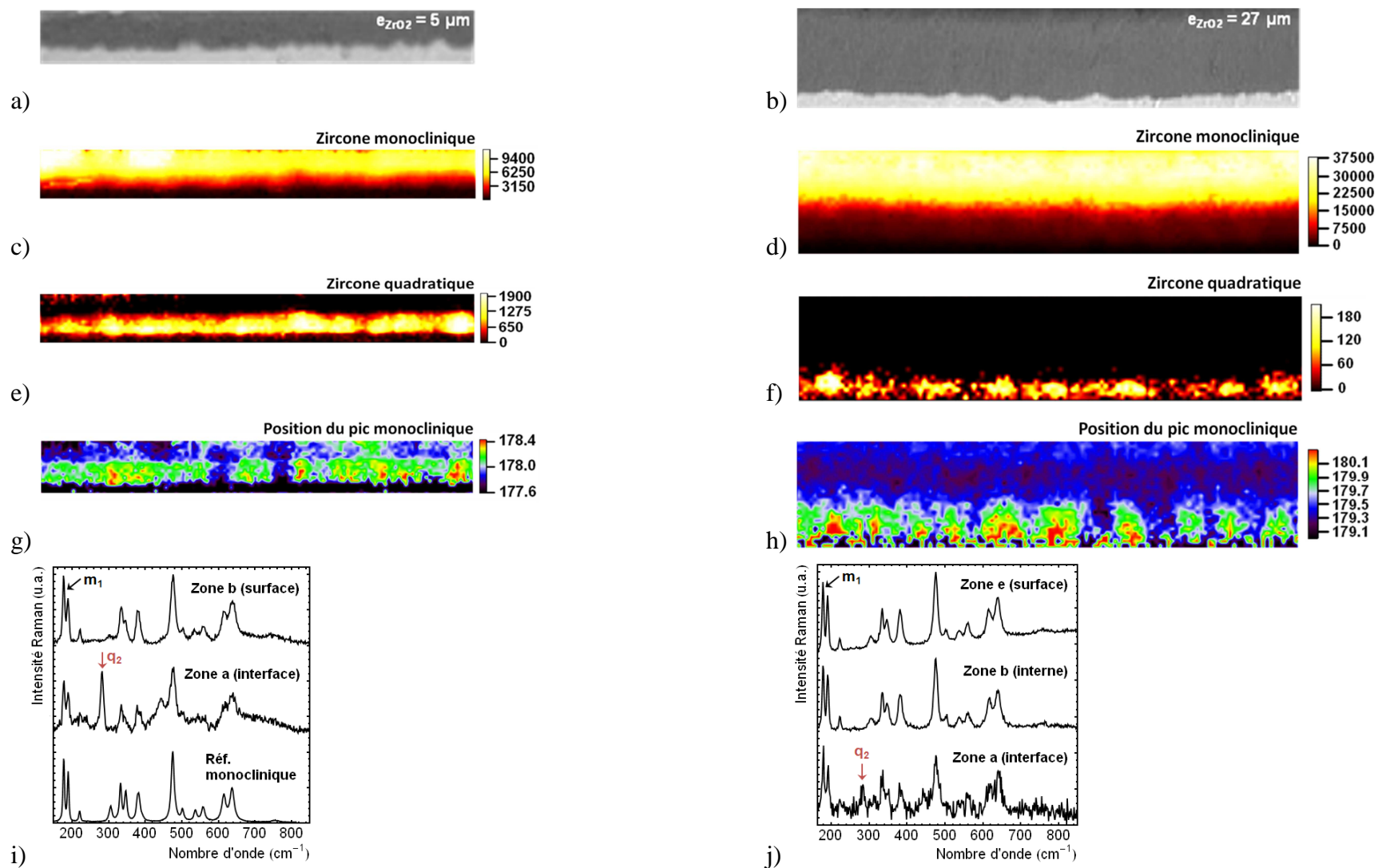


Figure V-6 : Métallographies de deux couches d'oxyde de M5<sup>®</sup> formées sous air à 800°C, ayant une épaisseur de a) 5  $\mu m$  (surface analysée : 50x6  $\mu m^2$ ), et b) 27  $\mu m$  (surface analysée : 150x30  $\mu m^2$ ). Images Raman acquises sur les oxydes à partir c-d) de l'intensité intégrée du pic de monoclinique  $m_1$ , e-f) de l'intensité intégrée du pic de quadratique  $q_2$  (situé à 280  $cm^{-1}$ ), et g-h) de la position du pic de monoclinique  $m_1$

## V.4.2. Influence de la température d'oxydation sur l'oxyde pré-transitoire

Nous venons de voir que l'oxyde pré-transitoire formé sur M5<sup>®</sup> à 800°C est composé uniquement des phases de zircon monoclinique et quadratique. Nous analysons maintenant l'effet de la température d'oxydation sur la formation de ces phases et également sur la formation du ZrN dans l'oxyde.

### V.4.2.1. Identification de phases présentes dans l'épaisseur de l'oxyde

La Figure V-7a montre une couche d'oxyde de 10 µm d'épaisseur formée à 900°C, sur laquelle nous avons réalisé une analyse Raman. Les images Raman des différentes phases cristallographiques identifiées sont illustrées en Figure V-7b-c-d-e.

La zircon quadratique est trouvée sur presque toute l'interface métal/oxyde (Figure V-7d), où l'on remarque des îlots enrichis. Cette phase est toujours observée en coexistence avec la zircon monoclinique, donnant ainsi la zone **a** (voir spectre respectif en Figure V-7e).

La zircon monoclinique est là aussi présente sur toute l'épaisseur de l'oxyde. En couche interne, elle est pure et identifiée comme la zone **b** (image et spectre respectivement en Figure V-7c-e).

On identifie une autre zone en surface externe de l'oxyde (Figure V-7b), caractérisée par un spectre composé du signal de zircon monoclinique ainsi que de bandes larges similaires à celle du ZrN (voir spectre particulier en Figure V-7e). A première vue, ce spectre semble similaire à celui observé sur les oxydes de Zy-4 (appelé *s* dans le Chapitre IV, §IV.4.3). Néanmoins, la décomposition illustrée en Figure V-8 permet de séparer les deux composantes : en soustrayant le spectre de la zircon monoclinique avec une pondération de 0.6, on obtient comme composante résultante le spectre du ZrN (sensiblement égale au spectre ZrN de référence). On rappelle que le spectre *s* du Zy-4 était lui en plus composé de la phase ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (voir Chapitre IV, §IV.4.4.2).

Lorsque l'oxyde atteint son épaisseur critique avant fissuration, le signal du ZrN n'est plus observé. L'intensité importante et la faible largeur de pics du spectre de zircon monoclinique indiquent que l'oxyde devient stœchiométrique. La disparition du ZrN pourrait donc être associée à la formation de cet oxyde stœchiométrique. Cet oxyde d'épaisseur critique est donc composé des zones **a**, **b** et **e** (le spectre de cette dernière correspondant au spectre de zircon monoclinique et au fond PL, observé sporadiquement en surface externe de l'oxyde).

Les mêmes résultats ont été observés sur des couches d'oxyde formées à 1000°C.

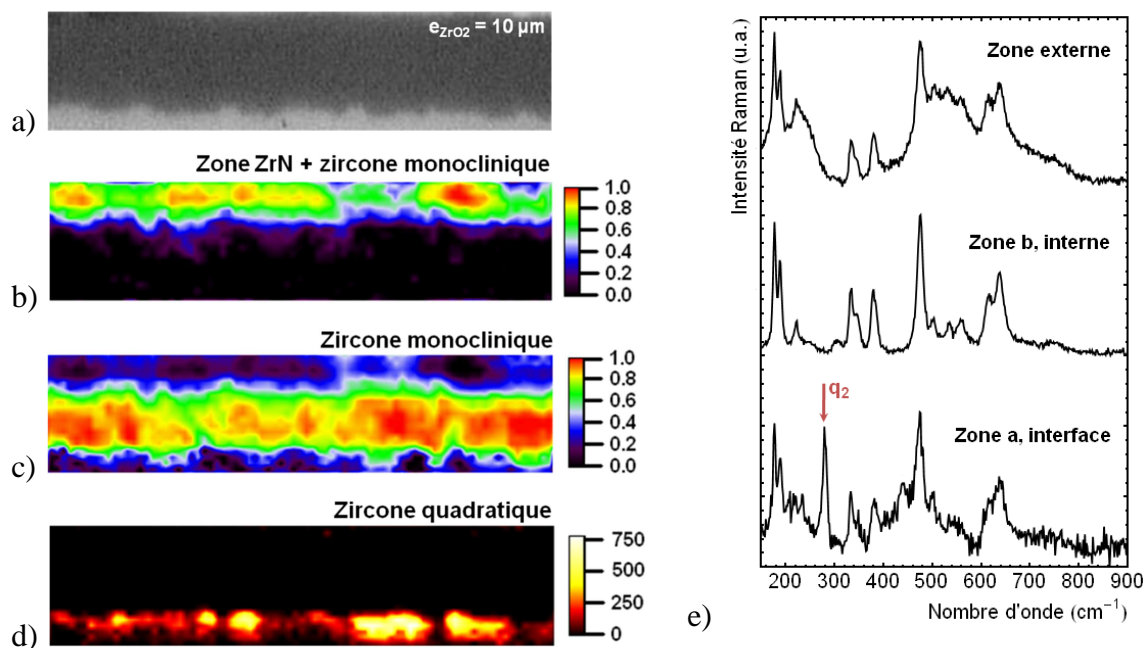


Figure V-7 : a) Image optique d'une couche d'oxyde de M5<sup>®</sup> de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur formée à 900°C. Images Raman à partir b) du spectre particulier en zone externe, c) du spectre de la zircone monoclinique, d) de l'intensité intégrée du pic de zircone quadratique  $q_2$ , et e) spectres particuliers de chaque zone présente dans l'oxyde

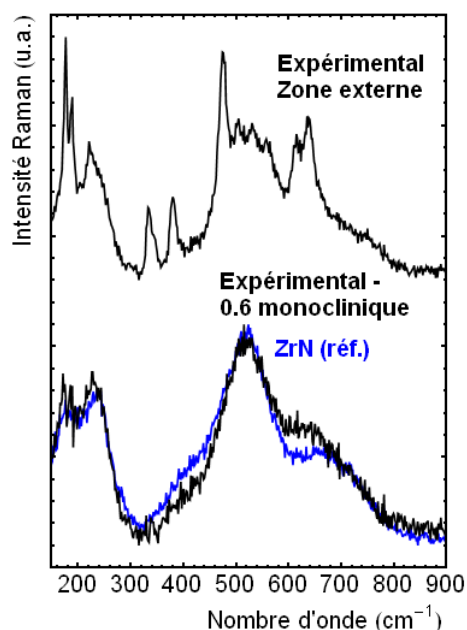


Figure V-8 : Spectre expérimental enregistré en surface externe d'une couche d'oxyde de M5<sup>®</sup> de 10  $\mu\text{m}$  formée à 900°C ; comparaison entre sa résultante après soustraction de la composante de zircone monoclinique pondérée et le spectre de ZrN de référence

#### V.4.2.2. Caractérisation de l'état de contrainte dans l'oxyde

Les images optiques de la Figure V-9a-b présentent la couche d'oxyde analysée précédemment (d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$ ) et une couche d'oxyde aussi formée à 900°C, ayant une

épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  (épaisseur critique avant la fissuration). Les images Raman de la Figure V-9c-d ont été calculées avec l'intensité intégrée du pic de zircone monoclinique  $m_1$ . On remarque, pour les deux échantillons, que l'intensité de la phase monoclinique est minimale à proximité de l'interface métal/oxyde et qu'elle est aussi moins intense sur la surface externe de l'oxyde de 10  $\mu\text{m}$  (Figure V-9c). Ce dernier résultat est dû à la présence du ZrN identifié auparavant dans cette zone de l'oxyde.

Les images de la Figure V-9e-f montrent, comme attendu, que la zircone quadratique est quasi-continue à l'interface métal/oxyde dans l'oxyde de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur alors qu'elle est présente sous forme d'îlots disposés avec une certaine périodicité dans l'oxyde de 20  $\mu\text{m}$ . Les contraintes de compression sont maximales dans la zone proche de l'interface métal/oxyde (Figure V-9g-h). A la différence des observations réalisées sur l'oxyde de Zy-4, la morphologie de l'interface métal/oxyde reste plane et l'oxyde reste continuellement comprimé même là où la phase de zircone quadratique n'est plus stabilisée. Mais le lien entre contrainte de compression et stabilisation de la phase quadratique reste évident, puisque les îlots de quadratique correspondent à des zones de contraintes de compression élevées.

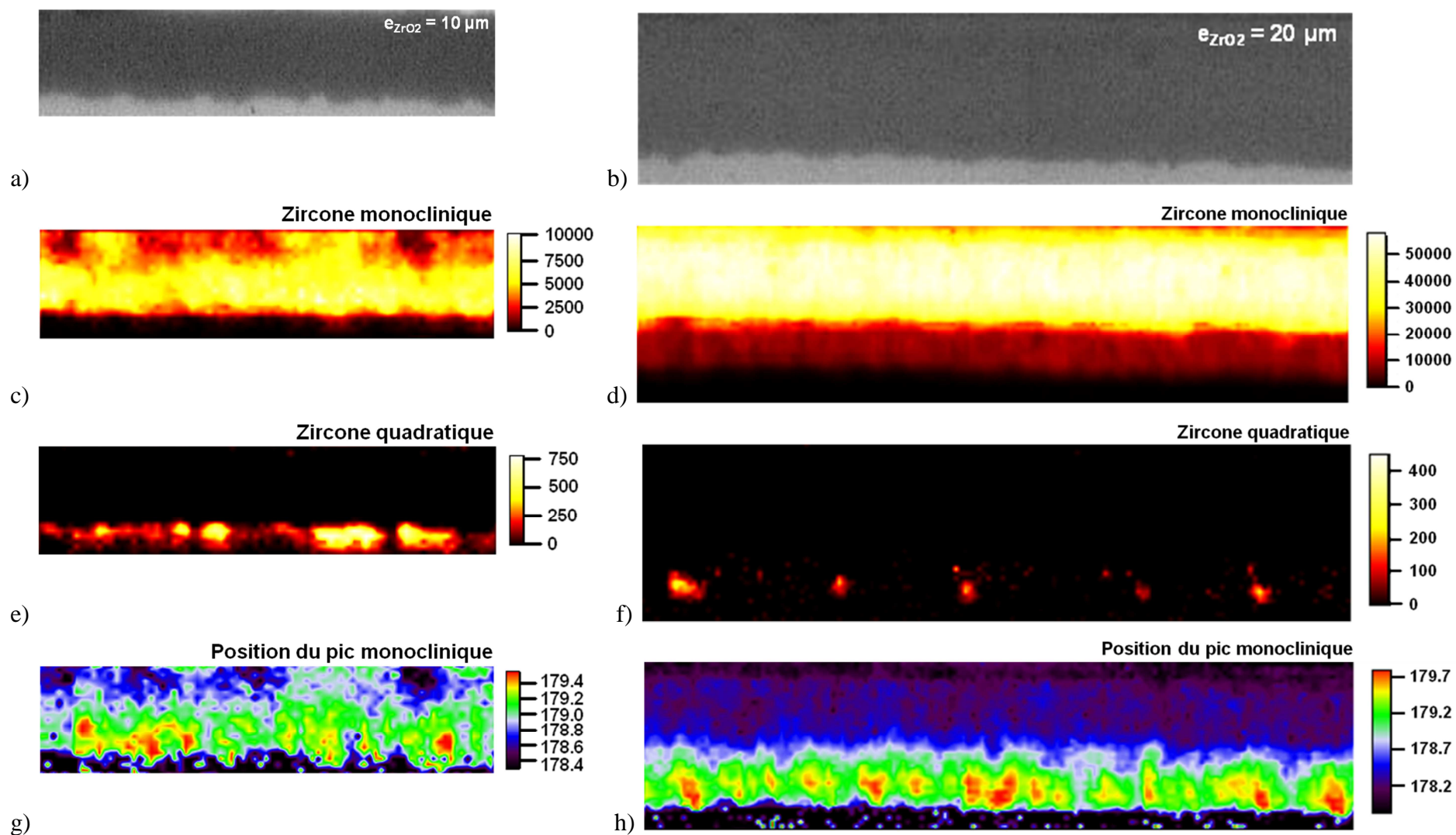


Figure V-9 : a-b) Images optiques de deux couches d'oxyde de M5<sup>®</sup> de 10 μm et 20 μm d'épaisseur, formées à 900°C. Images Raman à partir c-d) de l'intensité intégrée du pic de monoclinique  $m_1$ , e-f) de l'intensité intégrée du pic de quadratique  $q_1$ , et g-h) de la position du pic de monoclinique  $m_1$

## V.5. Caractérisation des phases présentes dans des couches d'oxyde post-transitoires

Dans cette partie nous caractérisons les différentes phases présentes dans des oxydes post-transitoires formées sur du M5<sup>®</sup>. Les images optiques en champs clair et sombre de la Figure V-10a-b montrent un oxyde de M5<sup>®</sup> formé à 800°C où coexistent des zones d'oxydes pré- et post-transitoires (situées respectivement à gauche et droite). Les régions 1, 1<sup>bis</sup>, 2, 3 et 4 sont également repérées.

L'image Raman de la phase de zircon quadratique (Figure V-10c) met en évidence que cette phase est présente dans presque tout l'oxyde proche de l'interface métal/oxyde, et ce aussi bien en zone pré-transitoire (région 1) qu'en zone post-transitoire (région 2). Le pic caractéristique de cette phase ( $q_2$ ) est situé autour de  $280\text{ cm}^{-1}$ . On remarque que cette phase quadratique est distribuée de manière plus couvrante sur l'oxyde de M5<sup>®</sup> que sur l'oxyde de Zy-4.

La phase quadratique est également identifiée en région interne de l'oxyde poreux (région 4, Figure V-10e). Dans cette zone, la position du pic  $q_2$  est proche de  $266\text{ cm}^{-1}$ , il est donc décalé d'environ  $-14\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la quadratique identifiée à l'interface métal/oxyde. D'après les résultats présentés au Chapitre IV, cette zircon quadratique serait moins déformée que la quadratique à l'interface métal/oxyde, elle semble proche structurellement de la poudre de référence, dans la mesure où les fréquences observées sont similaires.

Les particules de ZrN sont toujours identifiées près de l'interface métal/oxyde (en région 2, Figure V-10d). De la même façon que pour le Zy-4, ces particules suivent le front d'oxydation.

La zircon monoclinique est observée sur toute l'épaisseur de l'oxyde (voir Figure V-10f). Elle est pure dans la région 1<sup>bis</sup>, et elle coexiste avec la phase quadratique dans les régions 2, 3 et 4. Les régions 3 et 4 sont donc composées des mêmes phases cristallographiques, alors que dans l'oxyde de Zy-4, la région 3 est composée des phases de ZrO<sub>2</sub> monoclinique et cubique ainsi que de ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, et que les phases de ZrO<sub>2</sub> monoclinique et quadratique coexistent dans la région 4.

Le fond PL est aussi identifié dans plusieurs régions de l'oxyde illustrées en Figure V-10g : dans la région 3, entre la zone mixte oxyde/ZrN (région 2), et dans l'oxyde poreux (région 4). Ce fond PL est donc la seule différence entre les régions 3 et 4.

Cette analyse permet d'obtenir la composition de chaque région présente dans l'oxyde post-transitoire :

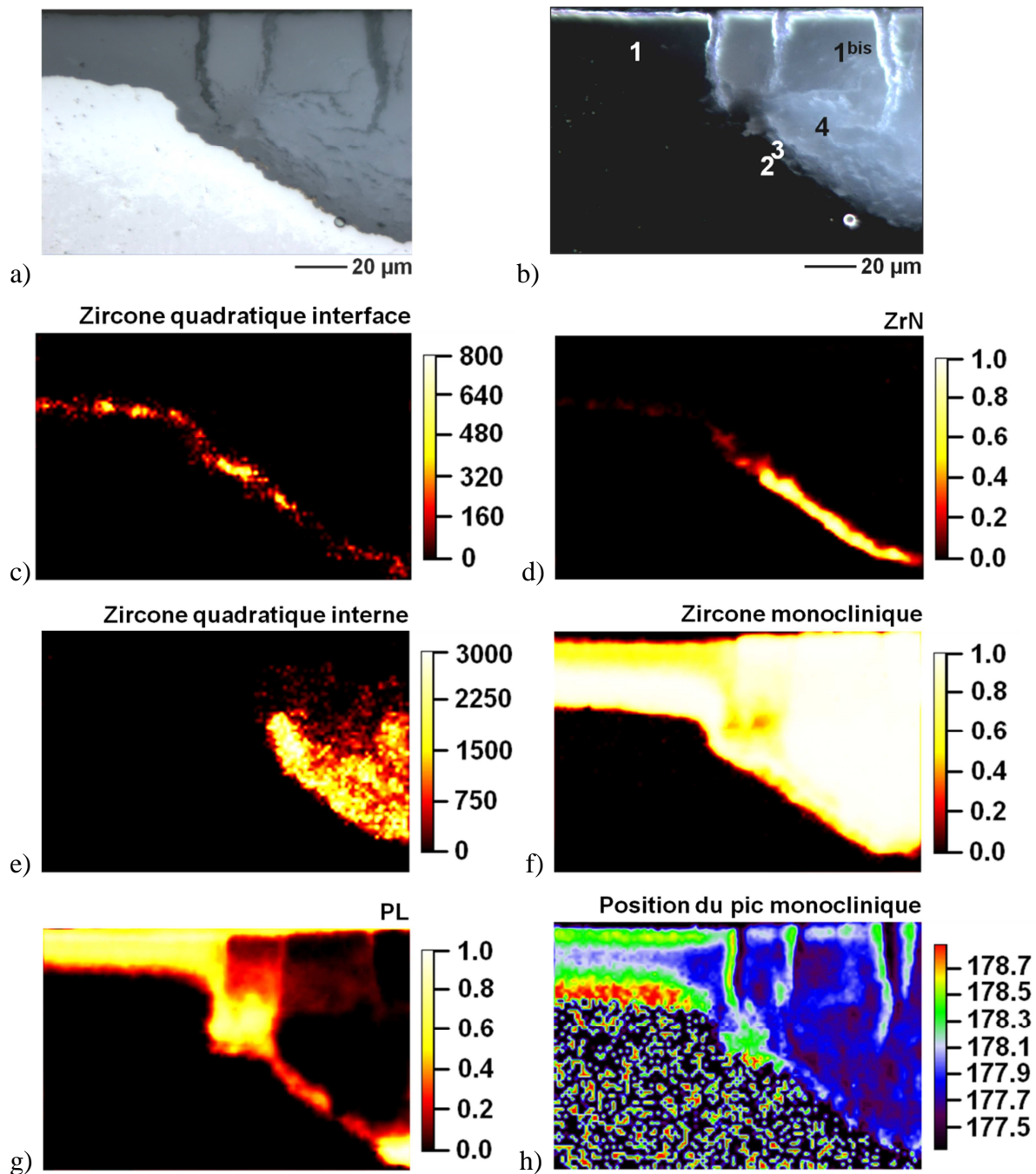
- Région 2 :
  - zone **a** : zircon monoclinique et quadratique  
ZrN
- Région 3 :
  - zone **e** : zircon monoclinique et quadratique + PL
- Région 4 :
  - zone **e** : zircon monoclinique et quadratique
- Région 1<sup>bis</sup> :
  - zone **b** : zircon monoclinique



Soulignons que les phases de zircon cubique et de  $ZrO_xN_y$  n'ont pas été observées dans les oxydes de M5<sup>®</sup>. De plus, les fortes intensités et faibles largeurs des raies de la phase monoclinique suggèrent que l'oxyde de M5<sup>®</sup> est plus proche de la stœchiométrie. Cela peut donc expliquer que sa réactivité vis-à-vis de l'azote soit plus faible. Néanmoins, cette observation est contradictoire avec les résultats cinétiques de Duriez *et al.* Rappelons qu'ils montrent que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde est plus élevé pour le M5<sup>®</sup> que pour le Zy-4, du moins à des températures d'oxydation inférieures à 850°C (Duriez et al. 2008), alors qu'on s'attendrait, au contraire pour un oxyde plus proche de la stœchiométrie, à une vitesse de diffusion plus lente.

La Figure V-10h présente la distribution des contraintes dans l'oxyde. On remarque, comme attendu, que la fissuration de l'oxyde entraîne la relaxation de contraintes de compression. A la différence des résultats obtenus sur le Zy-4, on met en évidence ici un niveau de contrainte similaire dans les régions 1<sup>bis</sup> et 4 de l'oxyde post-transitoire (contraintes très faibles ou nulles).

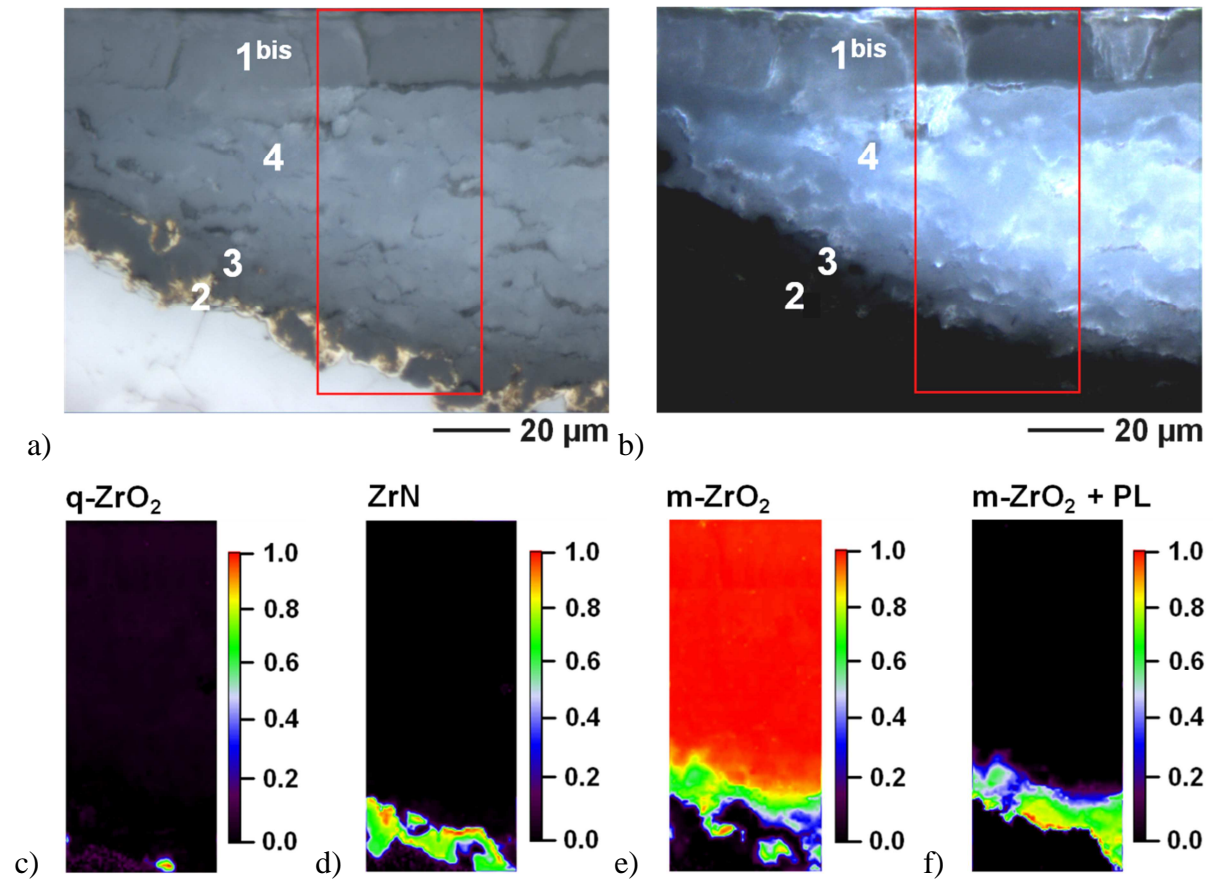
Nous remarquons aussi que la présence de zircon quadratique près de l'interface métal/oxyde (en régions 1 et 2) est liée aux fortes contraintes de compression dans ces zones. Par contre, le niveau de contrainte relevé dans l'oxyde poreux (région 4) indique que la phase quadratique présente serait stabilisée par d'autres facteurs que l'état de contrainte (petite taille de grain, non stœchiométrie ou présence d'hétéro-éléments, par exemple).



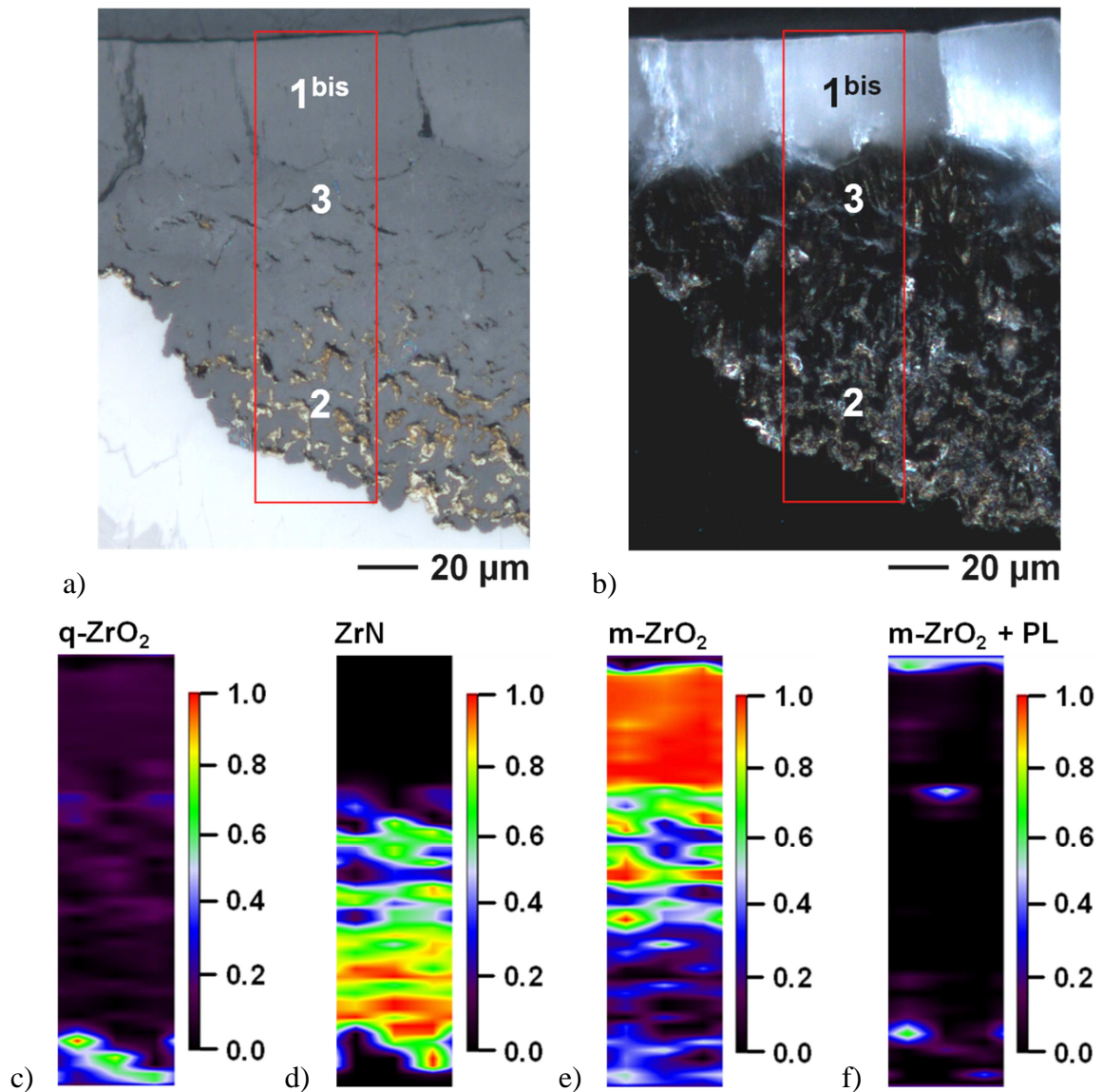
**Figure V-10 :** Images optiques en a) champ clair, et b) champ sombre d'une couche d'oxyde de M5<sup>®</sup> post-transitoire formée à 800°C. Images Raman à partir c) de la phase de zircone quadratique à l'interface métal/oxyde, d) du ZrN, e) de la phase de zircone quadratique en couche interne, f) de la phase de zircone monoclinique, g) du fond PL, et h) de la position du pic de monoclinique  $m_1$

Les images de la Figure V-11 et Figure V-12 illustrent les phases cristallographiques observées sur les oxydes post-transitoires formés à 900°C et à 1000°C. La phase de zircone quadratique (q-ZrO<sub>2</sub>) est toujours trouvée dans l'oxyde à l'interface avec le métal (région 2, Figure V-11c et Figure V-12c). De la même façon que sur l'oxyde pré-transitoire, cet oxyde de M5<sup>®</sup> post-transitoire semble présenter une répartition en phase quadratique plus homogène que dans l'oxyde de Zy-4. Nous avons aussi observé que la taille et l'extension dans l'oxyde des particules de ZrN deviennent plus importantes lorsque la température d'oxydation

augmente (voir images optiques et images Raman du signal ZrN respectivement en Figure V-11a-b-d et Figure V-12a-b-d). Cette tendance a également été trouvée sur le Zy-4. La zirconite monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$  en Figure V-11e et en Figure V-12e) est située dans toute l'épaisseur de l'oxyde, elle est pure dans l'oxyde fissuré et poreux (régions 1<sup>bis</sup> et 4). Nous rappelons qu'à 800°C la phase  $q\text{-ZrO}_2$ , sous une forme proche de notre poudre de référence, se stabilise aussi dans l'oxyde poreux ; à 900°C et 1000°C, cette phase n'est plus observée. Le fond PL est à nouveau retrouvé en région 3 sur l'oxyde formé à 900°C (Figure V-11f), il est moins intense sur l'oxyde formé à 1000°C (Figure V-12f).



**Figure V-11** : Images optiques en a) champ clair et b) champ sombre d'une couche d'oxyde de M5<sup>®</sup> post-transitoire formée à 900°C. Images Raman indiquant la présence des phases de c) zirconite quadratique ( $q\text{-ZrO}_2$ ), d) ZrN, e) zirconite monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$ ) et f)  $m\text{-ZrO}_2$  + PL



*Figure V-12 : Images optiques en a) champ clair et b) champ sombre d'une couche d'oxyde de M5<sup>®</sup> post-transitoire formée à 1000°C. Images Raman indiquant la présence des phases de c) zircon quadratique (q-ZrO<sub>2</sub>), d) ZrN, e) zircon monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub>) et f) m-ZrO<sub>2</sub> + PL*

## V.6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les couches d'oxyde formées lors de l'oxydation sous atmosphère d'air à haute température de l'alliage M5<sup>®</sup>. Les différents résultats structuraux, chimiques et mécaniques acquis sur ces couches ont été comparés aux observations réalisées sur les couches d'oxyde de l'alliage Zircaloy-4, formées dans les mêmes conditions. Nous récapitulons ici les principaux résultats trouvés sur l'oxyde de M5<sup>®</sup>, ainsi que les plus importantes différences identifiées entre les oxydes des deux alliages M5<sup>®</sup> et Zy-4 :

- nous avons révélé la présence de niobium, réparti uniformément à l'échelle de la technique EPMA, dans les oxydes de M5<sup>®</sup> formés à 800°C, 900°C et 1000°C ;

- nous avons confirmé les observations métallographiques réalisées par Duriez *et al.* qui révèlent la formation d'un oxyde pré-transitoire plus dense sur le M5<sup>®</sup> que sur le Zy-4 (Duriez et al. 2008). Nos observations ont aussi révélé un oxyde probablement plus stœchiométrique sur le M5<sup>®</sup> que sur le Zy-4 ;
- nous avons mis en évidence que, comme pour le Zy-4, les couches d'oxyde de M5<sup>®</sup> sont composées de différentes régions, elles mêmes composées de différentes zones, composées à leur tour de différentes phases cristallographiques : les zircons monoclinique et quadratique, et le nitrure de zirconium ;
- nous avons montré l'absence de la phase de zircon cubique et du composé  $ZrO_xN_y$  (formés par l'azote dissous dans la zircon) dans les couches d'oxyde de M5<sup>®</sup>, aussi bien dans les couches pré-transitoires que dans les oxydes post-transitoires. Cela s'expliquerait par une réactivité plus faible du M5<sup>®</sup> vis-à-vis de l'azote (ce qui est aussi en accord avec la stœchiométrie de l'oxyde) ;
- d'un point de vue mécanique, nous avons mesuré de fortes contraintes de compression dans l'oxyde pré-transitoire près de l'interface métal/oxyde. L'épaisseur d'oxyde contenant ce niveau de compression maximal est plus importante dans les couches d'oxyde de M5<sup>®</sup> que dans celles de Zy-4. Par ailleurs, dans la direction circumférentielle, les fluctuations des contraintes sont moindres pour le M5<sup>®</sup>. Ces différences pourraient être liées à la morphologie de l'interface métal/oxyde qui est plus plane sur le M5<sup>®</sup>, et à la présence plus importante de zircon quadratique dans l'oxyde de M5<sup>®</sup>.

Dans le prochaine chapitre, nous intégrons tous les résultats obtenus sur les oxydes de M5<sup>®</sup> et de Zy-4 afin de formuler des hypothèses sur les mécanismes d'oxydation pré- et post-transitoires, et sur les phénomènes entraînant la fissuration de l'oxyde et donc la transition cinétique.

---

## **Chapitre VI**

### **Discussion**

**Proposition de mécanismes d'oxydation sous air à haute température des alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup>**

---



## **VI.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous discutons de la présence des différentes structures cristallographiques de la zircone, des aspects mécaniques, des effets des différents éléments d'alliage et de l'azote sur le comportement des oxydes formées sur les deux alliages de notre étude. Nous nous attachons en particulier à évaluer les hypothèses de dégradation à différentes étapes des régimes pré- et post-transitoires. Puis en tenant compte des acquis de ce travail, nous synthétisons l'ensemble des résultats en proposant des descriptions des différentes étapes d'oxydation sous air à haute température pour les deux alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup>.

## **VI.2. Régime pré-transitoire**

Nous commençons cette discussion par l'analyse du régime pré-transitoire, en nous intéressant d'abord aux phénomènes liés aux premiers instants de l'oxydation puis, dans une seconde partie, à la croissance de l'oxyde jusqu'à ce qu'il atteigne son épaisseur critique, c'est-à-dire l'épaisseur pour laquelle les premières fissures apparaissent. Nous terminons ce paragraphe sur le régime pré-transitoire avec une discussion sur l'origine des phases observées principalement sur les oxydes et sur l'effet de l'azote.

### **VI.2.1. Premiers instants de l'oxydation**

Dans notre étude, nous avons montré que pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 5  $\mu\text{m}$ , la phase quadratique de la zircone est présente sur une épaisseur d'oxyde d'environ 1  $\mu\text{m}$  à partir de l'interface métal/oxyde (épaisseur déduite en prenant en compte la résolution spatiale de la méthode d'analyse), et qu'elle coexiste avec la phase monoclinique. La zone d'enrichissement de phase quadratique est continue le long de l'interface métal/oxyde lorsque l'oxyde pré-transitoire a une faible épaisseur, et elle paraît aussi plus homogène sur l'oxyde de M5<sup>®</sup> que sur l'oxyde de Zy-4.

Les caractéristiques spectrales de cette phase (positions et largeurs des pics Raman) sont similaires pour les deux alliages. Le fait de ne pas observer toutes les raies attendues, suggère une possible orientation cristallographique préférentielle (axe *c* perpendiculaire à l'interface métal/oxyde (Valot 1995)). De plus, les fréquences mesurées montrent que la structure est très déformée par rapport à celle d'une poudre de zircone quadratique (D. J. Kim et al. 1993; D. J. Kim et al. 1997; Barbéris et al. 2001), et/ou une stabilisation de phase par la formation de grains de petite taille (Djurado et al. 2003; Bouvier 2000).

Nous avons mesuré, pour les deux alliages, un niveau de contrainte de compression élevé dans l'oxyde situé près de l'interface métal/oxyde. La phase quadratique est systématiquement détectée aux endroits de plus forte compression. En effet, lors de l'oxydation, une première couche fortement comprimée et riche en quadratique se forme sur la surface externe de la gaine. Avec l'avancée du front d'oxydation, une nouvelle couche se forme et la première couche formée se trouve plus éloignée de l'interface métal/oxyde ; le



niveau de compression de cette première couche diminue alors, ce qui induit sa transformation en zircon monoclinique.

Les résultats que nous avons obtenus en spectroscopie Raman *in situ* lors d'oxydations sous air d'échantillons plaques de Zy-4 à 800°C confirment la formation de zircon quadratique à haute température. Les acquisitions Raman *in situ* sont réalisées directement sur la surface de l'échantillon, dès la montée en température sous argon. Elles montrent clairement la formation d'une première couche d'oxyde, du fait de la présence d'impuretés dans l'argon, composée de zircons quadratique et monoclinique. Puis, toujours sous argon, la zircon quadratique en surface externe commence à se transformer en zircon monoclinique. Ces résultats sont illustrés en Figure VI-1a, avec une représentation tridimensionnelle d'une série de spectres acquise lors d'une montée en température sous Ar entre approximativement 500°C à 800°C, suivi d'une oxydation isotherme sous air, et en Figure VI-1b, avec les variations de l'intensité des pics des phases quadratique et monoclinique extraits de ces mesures (on rappelle que la profondeur d'analyse de la méthode Raman sur ces couches de zircon est voisine du micron).

L'état de contrainte peut donc probablement influencer la formation et la stabilité de la phase quadratique de la zircon. Il a été évalué dans deux couches d'oxyde formées sur du Zy-4 et du M5<sup>®</sup>, d'environ 5 µm d'épaisseur chacune, par l'acquisition de profils de la position d'un pic Raman de la phase monoclinique (pic  $m_1$  situé à 177.3 cm<sup>-1</sup> sur la poudre de zircon monoclinique). Rappelons qu'en prenant un certain nombre de précautions, les décalages en position des pics Raman peuvent être interprétés en termes de contraintes. Nous associons donc la position du pic  $m_1$  à la contrainte dans la phase monoclinique de la zircon (plus la position du pic est décalée vers les hautes fréquences, plus la phase est comprimée).

En comparant les résultats obtenus dans les deux couches d'oxyde (voir Figure VI-2a), on trouve que le gradient de contrainte de compression est plus marqué dans l'oxyde de Zy-4 que dans l'oxyde formé sur le M5<sup>®</sup>, cela est en accord avec les résultats de Petigny Putigny (Petigny Putigny 1998). En utilisant les coefficients traduisant le décalage de fréquence en contrainte établis dans les travaux de Bouvier (Bouvier 2000), nous pouvons évaluer « grossièrement » la variation de contrainte moyenne par rapport à la contrainte maximale dans les deux oxydes. On trouve ainsi une baisse de la contrainte moyenne par rapport au niveau de contrainte à l'interface métal/oxyde respectivement de 0.6 GPa et de 0.3 GPa pour le Zy-4 et le M5<sup>®</sup>. Pour ces faibles épaisseurs, l'oxyde de Zy-4 est donc globalement moins comprimé que l'oxyde de M5<sup>®</sup>. Toutefois, il faut noter que les coefficients donnés par Bouvier ont été déterminés pour une contrainte isostatique, ce qui n'est évidemment pas le cas ici. Les chiffres que nous donnons ne sont donc que des ordres de grandeur.

L'interprétation de ces résultats reste délicate car, comme nous l'avons signalé dans le Chapitre IV, d'autres facteurs peuvent entraîner le déplacement des raies (la taille de grain, la présence d'hétéro-éléments...), et il est difficile d'avoir une référence « zéro contrainte » connue pour les deux alliages.

Nous avons aussi cherché à tracer un profil de « concentration relative » des phases présentes dans chacune de ces deux couches d'oxyde (Figure VI-3). Les résultats suggèrent que la zircon quadratique (q-ZrO<sub>2</sub>) est détectée dans une épaisseur légèrement plus importante dans

l'oxyde de M5<sup>®</sup> (Figure VI-3b) que dans l'oxyde de Zy-4 (Figure VI-3a). Qualitativement, ce résultat est en accord avec les différences d'états de contrainte trouvées ci-dessus (Figure VI-2a). Cette tendance reste encore à confirmer par l'acquisition d'autres profils.

Nous avons également montré que l'oxyde de Zy-4 formé sous air a aussi une composition structurale plus complexe : quatre signatures Raman (donc quatre phases différentes) contre deux dans l'oxyde de M5<sup>®</sup>. Cette composition structurale peut certainement influencer le comportement mécanique de ces deux oxydes, nous y reviendrons dans la partie VI.3.

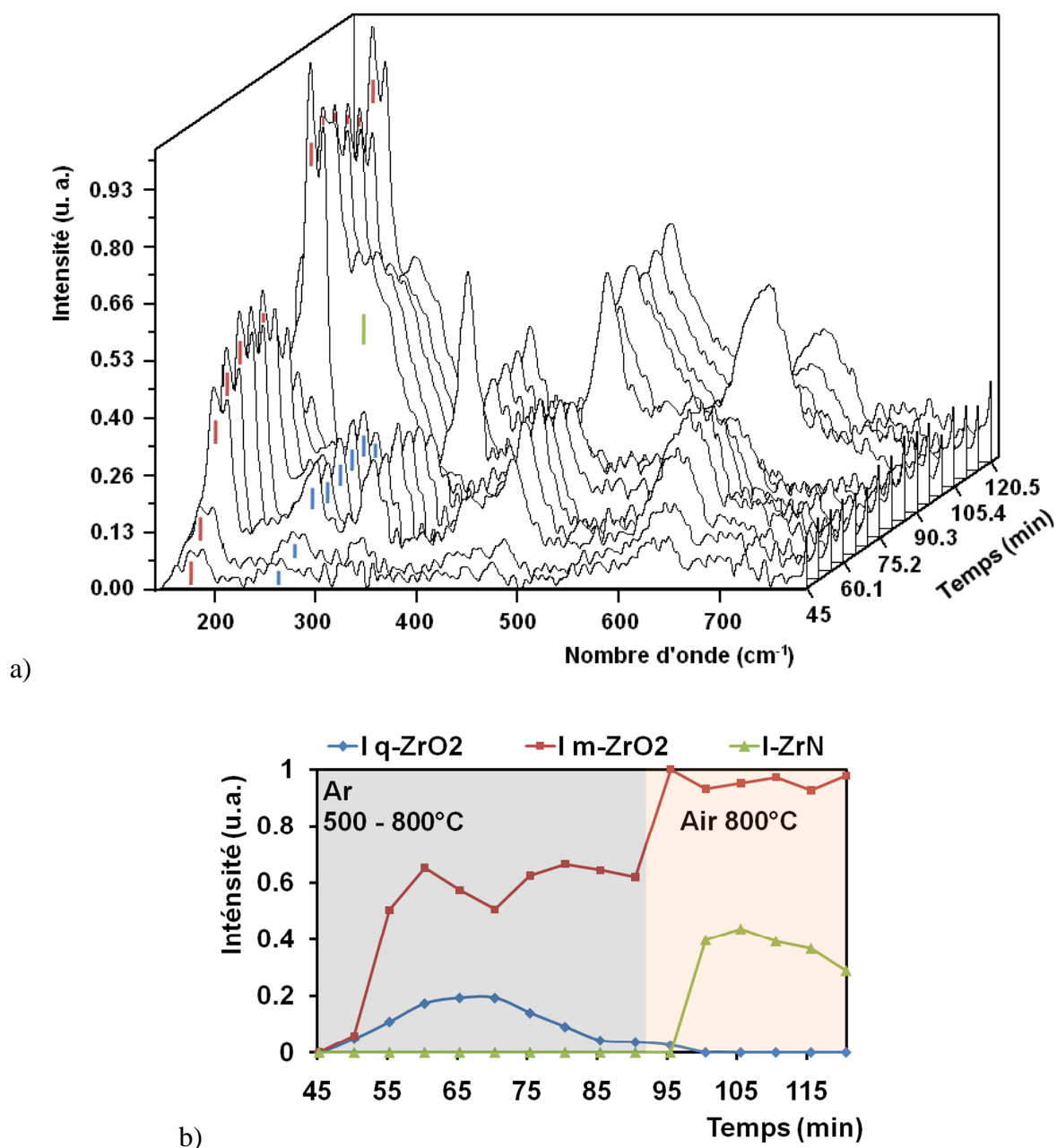


Figure VI-1 : a) Série de spectres Raman acquis lors d'une montée en température sous argon et les premières minutes d'oxydation sous air à 800°C d'un échantillon de Zy-4, des pics particuliers de la zircone quadratique ( $q\text{-ZrO}_2$ ), de la zircone monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$ ) et du ZrN sont repérés respectivement par des traits bleus, rouges et verts ; b) variation de l'intensité intégrée des pics repérés dans la figure a)

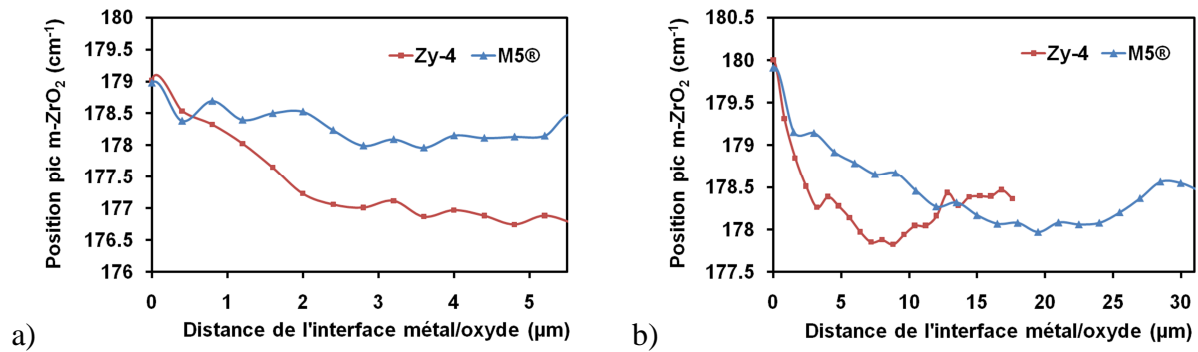


Figure VI-2 : Evolution de la position du pic de monoclinique  $m_1$  sur des couches d'oxyde pré-transitoire formées à 800°C sur du Zy-4 et du M5<sup>®</sup>, d'épaisseurs a) 5.5 µm, et b) critique avant fissuration

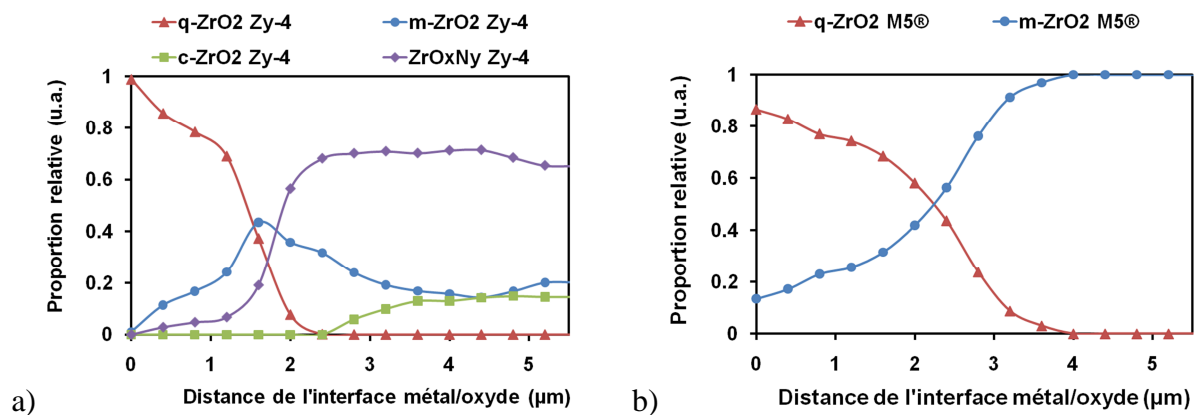


Figure VI-3 : Proportion relative de phases présentes dans les couches d'oxyde pré-transitoire d'épaisseur égale à 5.5µm, formées à 800°C sur a) Zy-4 et b) M5<sup>®</sup>

## VI.2.2. Croissance de l'oxyde dans le régime pré-transitoire

Avec l'avancée de l'oxydation et la croissance de l'oxyde, la zone enrichie en phase quadratique perd sa continuité le long de l'interface métal/oxyde. La zirconite quadratique ne trouve plus que localement les conditions nécessaires à sa stabilisation, et on ne la détecte plus que sous forme d'îlots entourés de zirconite monoclinique. Ce phénomène est bien plus marqué dans l'oxyde de Zy-4. Ceci apparaît très clairement sur les images Raman de l'intensité intégrée du pic de q-ZrO<sub>2</sub>. Ces images sont données dans le Tableau VI-1 ; elles indiquent la présence de la phase quadratique sur deux couches d'oxyde de Zy-4 et M5<sup>®</sup> formées à 800°C, ayant atteint l'épaisseur critique avant la fissuration (couches d'oxyde situées à gauche dans les images). Pour des conditions d'observation strictement équivalentes, l'intensité intégrée du pic q-ZrO<sub>2</sub> est moins importante sur le M5<sup>®</sup>, ce qui indiquerait une proportion de phase quadratique inférieure à celle trouvée dans le Zy-4. Par contre, elle est présente sur une surface plus étendue dans l'oxyde de M5<sup>®</sup>. Ces résultats sont pleinement en accord avec ceux de Petigny Putigny, obtenus par DRX sur des couches d'oxyde formées à 470°C sous oxygène et vapeur d'eau (Petigny Putigny 1998).

Les images de la position du pic  $m_1$  de monoclinique indiquent aussi que le niveau de contrainte maximal est toujours trouvé dans l'oxyde près de l'interface métal/oxyde. Ces images montrent également que la contrainte est plus uniforme le long de l'interface métal/oxyde dans l'oxyde de M5<sup>®</sup>. Cela peut expliquer, en partie, la présence de la phase quadratique sur une surface plus importante dans cet oxyde.

La présence de la phase quadratique est aussi liée à la morphologie de l'interface métal/oxyde. Lorsque l'interface est ondulée, ce qui est le cas pour l'alliage Zy-4, la zircone quadratique se stabilise préférentiellement dans les zones convexes de l'oxyde qui fréquemment, sont aussi les endroits les plus comprimés de l'oxyde.

Pour compléter ces mesures *ex situ*, nous avons cherché à réaliser de mesures *in situ*. La spectroscopie Raman ne donnant qu'une information sur la surface de la couche, nous avons utilisé la diffraction X. Nous avons ainsi pu évaluer l'évolution des phases monoclinique et quadratique lors d'une oxydation à 800°C. Les variations de l'intensité des pics m-ZrO<sub>2</sub>(-111) et q/c-ZrO<sub>2</sub>, identifiés sur la Figure VI-4a, correspondant respectivement aux phases monoclinique et quadratique et/ou cubique (lors de cette expérience, il n'a pas été possible de différencier les pics de la zircone quadratique de ceux de la zircone cubique) sont tracées en fonction du temps d'oxydation en Figure VI-4b.

On remarque tout d'abord que l'intensité du pic de la phase m-ZrO<sub>2</sub> augmente jusqu'à une valeur maximale. Cette valeur maximale est observée pour une durée d'oxydation correspondant approximativement à la transition cinétique (voir Figure VI-4b). Lors de cette transition cinétique, l'échantillon se déforme fortement, ce qui ne permet plus les mesures de diffraction avec un plan de référence constante. Nous ne tiendrons donc pas compte de clichés obtenus après la transition (soit  $t = 40$  min).

Pendant l'intervalle de temps du régime pré-transitoire, l'intensité du pic de la phase q/c-ZrO<sub>2</sub> augmente jusqu'à une valeur maximale, elle reste constante pendant quelques minutes, puis elle diminue légèrement (Figure VI-4b). Cette diminution d'intensité peut traduire le début de la stabilisation localisée de la phase quadratique avant la transition cinétique (donc dans l'oxyde dense). Cette légère diminution d'intensité est en accord avec nos résultats obtenus en imagerie Raman qui ont montré, pendant le régime pré-transitoire, le passage d'une couche de zircone quadratique continue à l'interface métal/oxyde (avant transition) à une couche fragmentée (juste avant transition). Ce phénomène de stabilisation localisée semble donc bien avoir lieu à haute température.

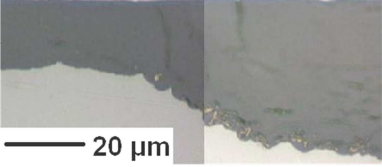
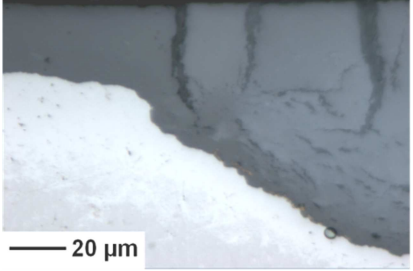
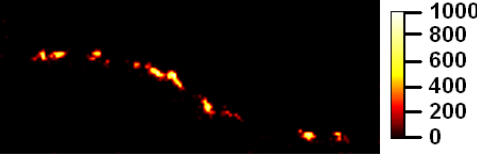
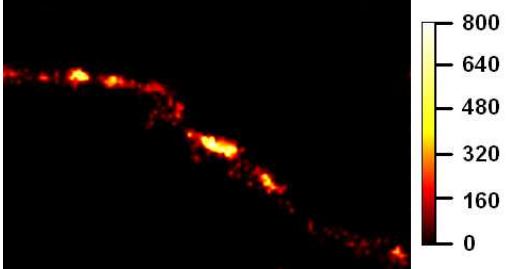
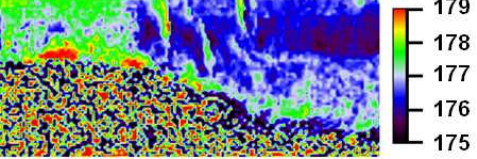
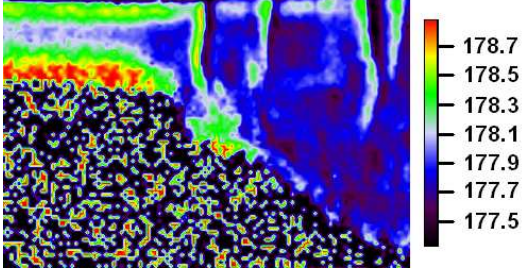
L'état de contrainte de compression a été évalué dans deux couches d'oxydes ayant atteint l'épaisseur critique respectivement de 18  $\mu\text{m}$  et de 31  $\mu\text{m}$  pour le Zy-4 et le M5<sup>®</sup> oxydés à 800°C (voir Figure VI-2b). Ces profils ont été tracés en s'alignant sur un îlot de zircone quadratique. On observe que la contrainte maximale à l'interface métal/oxyde est localement plus élevée dans ces oxydes que dans ceux de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure VI-2a). Cela est en accord avec d'autres études dans lesquelles ont été observées des augmentations de contrainte locale à l'interface métal/oxyde (Bouvier 2000) et de la contrainte moyenne dans l'oxyde avec l'avancée de l'oxydation (Bradhurst & P. M. Heuer 1970). Nos observations montrent pourtant que la surface occupée par la zircone quadratique sur les cartographies Raman diminue lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente. Cette observation suggère que de fortes

pressions sont une condition nécessaire, mais pas forcément suffisante, pour la formation de zircon quadratique.

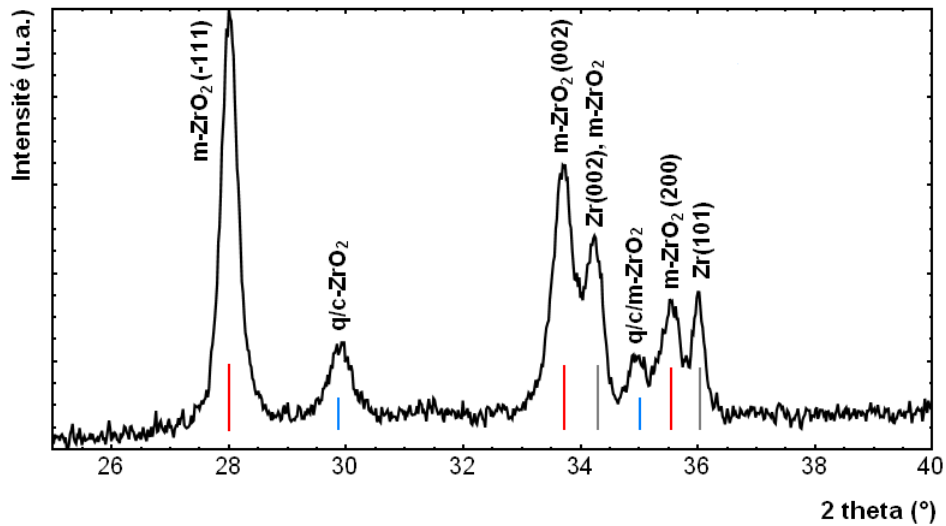
Le minimum de compression est trouvé plus tôt dans l'épaisseur de l'oxyde de Zy-4 (Figure VI-2b) : la contrainte minimale est atteinte à 8  $\mu\text{m}$  de l'interface métal/oxyde, alors que l'oxyde de M5<sup>®</sup> atteint sa contrainte minimale à 20  $\mu\text{m}$  de distance de l'interface. En utilisant le même raisonnement et les mêmes précautions que ceux employés pour les oxydes de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (paragraphe VI.2.1), on trouve des variations de contraintes moyennes par rapport à la contrainte à l'interface de l'ordre de 0.6 GPa pour le Zy-4 et de 0.5 GPa pour le M5<sup>®</sup> : les oxydes de deux alliages présentent donc des variations de contraintes moyennes proches lorsqu'ils atteignent l'épaisseur critique (on rappelle que l'épaisseur critique de l'oxyde du M5<sup>®</sup> est plus élevée que celle du Zy-4). Dans le cas du M5<sup>®</sup>, le gradient de contrainte évolue avec la croissance de l'oxyde, alors que pour le Zy-4, le gradient est abrupt dès les premiers instants de la formation de la couche d'oxyde.

Sur ces deux profils, on observe également une légère ré-augmentation du décalage du pic dans l'oxyde externe, ceci pourrait traduire la formation d'un oxyde plus stœchiométrique ou être un artefact lié à la préparation des échantillons. Cette tendance est retrouvée sur les images Raman d'oxydes pré- et post-transitoires (voir, par exemple, l'image Raman de l'oxyde de M5<sup>®</sup> du Tableau VI-1).

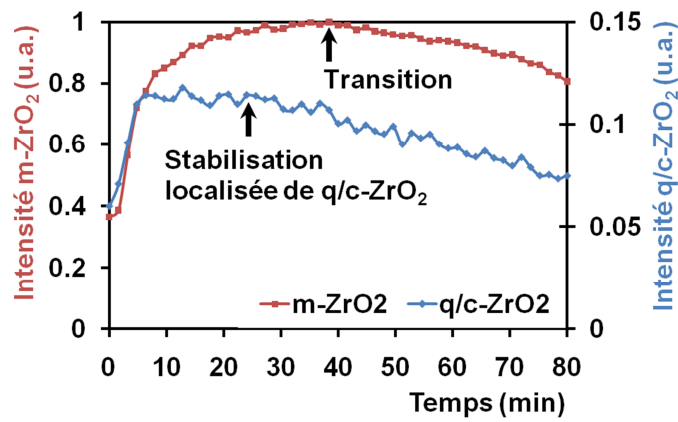
Nos mesures réalisées directement sur l'oxyde externe en Raman *in situ* indiquent qu'il s'agit plutôt d'un effet de stœchiométrie. Nous avons suivi l'évolution de la position du pic m-ZrO<sub>2</sub> au cours d'une oxydation à 800°C (Figure VI-5) : cette position en surface externe de l'oxyde diminue progressivement jusqu'à la transition cinétique, elle se stabilise ensuite, puis tend à ré-augmenter légèrement. Dans le même temps, l'intensité de ce pic est faible pendant le régime pré-transitoire, elle augmente brusquement dès la fin de ce régime et au passage de la transition, puis elle tend encore à augmenter dans le régime post-transitoire. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la remontée en fréquence du pic monoclinique mesurée en surface externe de nos oxydes pré- et post-transitoires n'est pas liée à des artefacts de préparation mais à la formation d'un oxyde plus stœchiométrique.

|  | Zircaloy-4  | M5 <sup>®</sup>   |
|--|---|---|
|  |  |   |
| Intensité intégrée du pic q-ZrO <sub>2</sub> (q <sub>2</sub> ) |  |   |
| Position du pic m-ZrO <sub>2</sub> (m <sub>1</sub> )           |  |  |

**Tableau VI-1 : Images Raman de l'intensité intégrée de l'un des pics de zircon quadratique (q-ZrO<sub>2</sub>) et de la position de l'un des pics de zircon monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub>) pour deux couches d'oxyde formées sur du Zy-4 et du M5<sup>®</sup> à 800°C et présentant des zones pré- et post-transitoires**



a)



b)

Figure VI-4 : a) Diagramme DRX acquis sur un échantillon de Zy-4 au moment de son oxydation sous air à 800°C, b) Variation de l'intensité des pics DRX de la zircon monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$  (-111)) et de la zircon cubique et/ou quadratique ( $q/c\text{-ZrO}_2$ ) lors d'une oxydation de Zy-4 sous air à 800°C

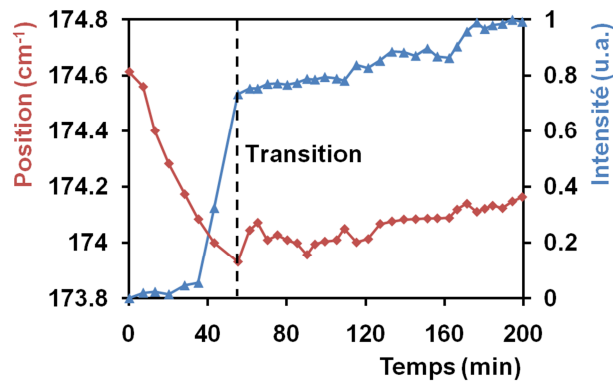


Figure VI-5 : Evolution de la position et l'intensité du pic de monoclinique  $m_1$  lors d'une oxydation sous air à 800°C d'un échantillon plaque de Zy-4

### VI.2.3. Origine des phases observées et effet de l'azote

L'origine des signatures Raman détectées dans les oxydes de Zircaloy-4 et que nous avons attribué aux phases  $c\text{-ZrO}_2$  et  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  mérite une attention particulière. Ces signatures n'ayant été observées que pour le Zircaloy-4, nous avons envisagé qu'elles pouvaient plutôt être associées à différents états d'oxydation des éléments d'alliage qu'à des phases de zircon ou d'oxyde de zirconium. La confrontation des cartographies Raman de ces deux signatures avec les cartographies EPMA de répartition des éléments d'alliage dans les couches d'oxyde ne montrent cependant pas de corrélation directe : la Figure VI-6 reprend les cartographies EPMA des éléments Cr, Fe et Sn sur une couche d'oxyde pré-transitoire formée à 800°C sur du Zy-4, la Figure VI-7 montre les images Raman des différentes phases cristallographiques acquises sur une partie de cette même couche d'oxyde (zone délimitée par un rectangle rouge en Figure VI-6). On remarque que les précipités de Fe et Cr ne sont pas localisés dans une phase particulière de l'oxyde, il en est de même pour le Sn, réparti de manière très homogène dans la couche d'oxyde.

L'azote est donc certainement l'élément chimique lié à la formation des phases  $c\text{-ZrO}_2$  et  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$ . Le rôle des éléments d'alliage du Zircaloy-4 est donc indirecte, en conditionnant la stœchiométrie et la qualité des couches d'oxyde, donc leur réactivité vis-à-vis de l'azote. Rappelons ici les principaux résultats, obtenus dans cette étude, liés à l'influence de l'azote dans la stabilisation des phases en régime pré-transitoire :

- des particules de ZrN sont parfois visibles au microscope optique dans les couches d'oxyde de faible épaisseur formées sur du Zircaloy-4 ;
- même lorsqu'aucune particule de ZrN n'est visible, la phase ZrN est toujours détectée en spectroscopie Raman dans les couches pré-transitoires. La signature Raman de la phase  $c\text{-ZrO}_2$ , ainsi qu'un signal Raman attribué à la phase  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  apparaissent dans l'oxyde à proximité des zones de ZrN, dans un ordre dépendant de l'avancement de l'oxydation et de la distance à la zone de ZrN ; ces signaux Raman ZrN,  $c\text{-ZrO}_2$  et  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  sont caractéristiques d'un arrangement cristallin cubique et/ou un fort désordre structural ;
- les spectres Raman de ZrN,  $c\text{-ZrO}_2$  et  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  persistent dans la couche d'oxyde lorsqu'elle a atteint son épaisseur critique (voir Figure VI-7) ;
- lors de la fissuration de l'oxyde, la phase  $c\text{-ZrO}_2$  se déstabilise et le  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  se transforme, probablement parce que l'azote est alors remplacé par de l'oxygène dans ces phases.

Ces résultats obtenus par caractérisation Raman après oxydation peuvent être confrontés à ceux obtenus en Raman *in situ* lors de l'oxydation d'échantillons plaques de Zy-4 (présentés dans le paragraphe VI.2.1). Pour cela revenons à la Figure VI-1a-b qui montre la variation, lors de l'oxydation, de l'intensité des pics des phases quadratique ( $q\text{-ZrO}_2$ ) et monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$ ) de la zircon ainsi que du ZrN, mesuré en visant la surface externe de l'échantillon. On observe que l'injection de l'air entraîne une croissance rapide de l'oxyde, la disparition de la phase quadratique de la surface externe de l'oxyde et l'augmentation du signal de la phase monoclinique. On met aussi clairement en évidence la formation de ZrN à haute température

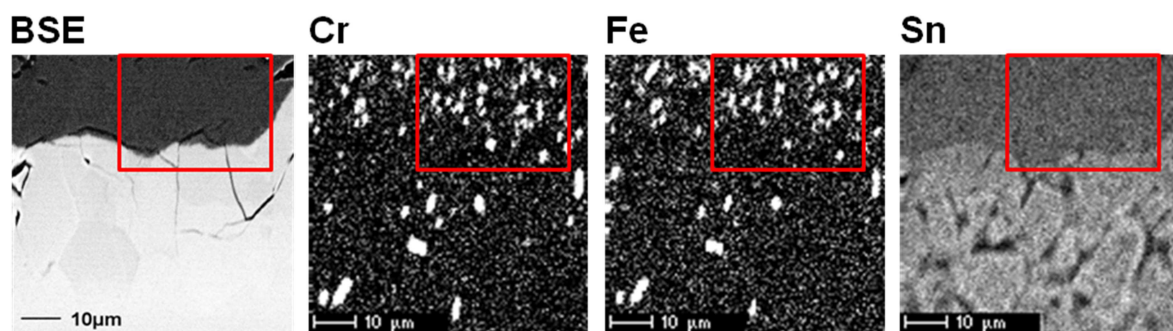


en surface externe de l'oxyde pré-transitoire. La formation du ZrN pendant le régime pré-transitoire est donc confirmée.

A partir de ces observations, nous pouvons envisager la conséquence de la formation du ZrN, dans la suite du déroulement de l'oxydation : l'oxygène qui continue d'arriver en phase gaz va progressivement oxyder le ZrN, et l'azote issu de cette oxydation pourrait diffuser dans l'oxyde en direction de l'interface et induire la formation des phases  $ZrO_xN_y$  et  $c-ZrO_2$ .

Des premières analyses réalisées en spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) confirment la présence d'azote dans l'oxyde pré-transitoire et mettent en évidence que sa concentration varie dans l'épaisseur de la couche (voir un exemple en Figure VI-8). Sur ce graphique, on observe que la concentration d'azote augmente dans les premiers microns de l'oxyde (à partir de la surface externe), puis elle a tendance à diminuer en s'approchant de l'interface métal/oxyde. Ce résultat est à consolider, mais il nous conforte d'ores et déjà dans l'idée que l'azote est à l'origine de la stabilisation de la phase  $c-ZrO_2$  et que la signature que nous avons appelée  $ZrO_xN_y$  est bien celle d'une phase d'oxynitride de zirconium.

Les signatures  $c-ZrO_2$  et  $ZrO_xN_y$  n'ont pas été observées dans l'oxyde de  $M5^{\text{®}}$ . On n'y détecte seulement les phases quadratique et monoclinique (voir Figure VI-3b), et la formation de ZrN uniquement en surface externe lors d'oxydations à  $900^{\circ}\text{C}$  et  $1000^{\circ}\text{C}$  de courte durée. Lorsque l'oxyde atteint son épaisseur critique, avant la fissuration, aucune signature de ZrN n'est trouvée. Cela indiquerait que l'azote a été complètement remplacé par de l'oxygène avec l'avancée de l'oxydation et qu'il n'aurait pas diffusé dans l'oxyde. La réactivité plus faible de l'oxyde de  $M5^{\text{®}}$  vis-à-vis de l'azote pourrait être liée à une meilleure stœchiométrie. De même, quelques mesures préliminaires en SIMS ont été conduites ; elles tendent à indiquer que l'azote pénètre peu dans la couche d'oxyde.



*Figure VI-6 : Image BSE d'une couche d'oxyde formée sous air à  $800^{\circ}\text{C}$  sur du Zy-4. Cartographies EPMA de Cr, Fe et Sn*

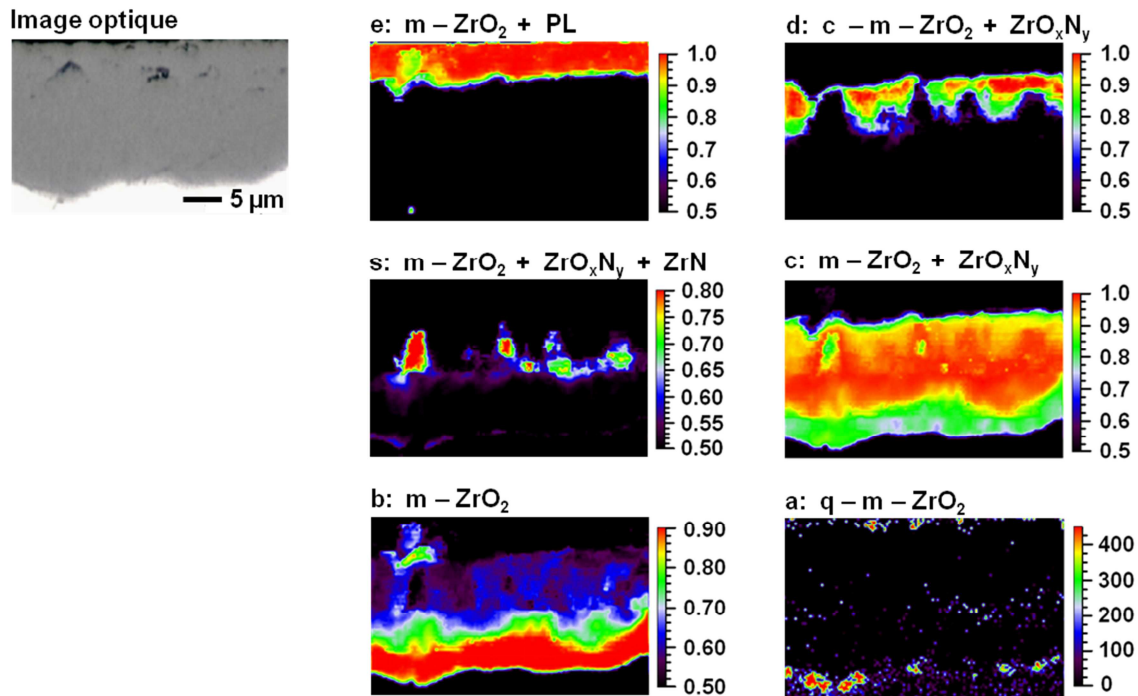


Figure VI-7 : Images optiques d'une couche d'oxyde formée sous air à 800°C sur du Zy-4. Cartographies Raman à partir des zones a, b, c, d, e et s composées de différentes phases cristallographiques

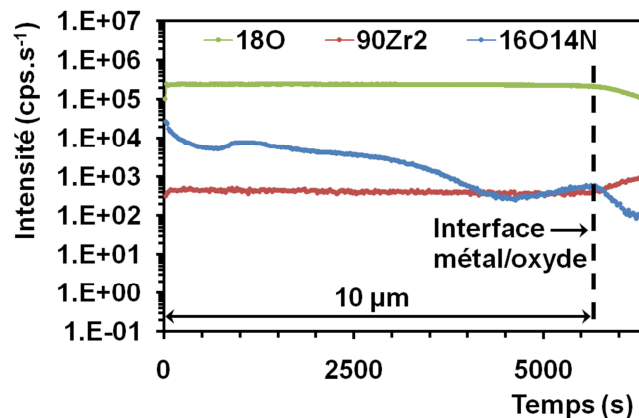


Figure VI-8 : Profils SIMS en concentration d'oxygène, de zirconium et d'azote dans l'épaisseur d'une couche d'oxyde de Zy-4 de 10 µm formée sous air à 900°C

### VI.3. Fissuration de l'oxyde dense

La fissuration de la couche d'oxyde en cours de croissance est certainement le moteur de la transition cinétique. Cette fissuration a été effectivement observée à haute température lors des mesures Raman *in situ*. Quels mécanismes peuvent conduire à cette fissuration ? Pourquoi une telle dépendance vis-à-vis de la composition de l'alliage ?

En premier lieu, le fluage du métal joue certainement un rôle important : c'est un phénomène thermiquement activé, qui dépend du temps. Le fluage du métal doit contribuer à relâcher une

partie de la forte contrainte de compression mise en évidence sur les images Raman. Pour interpréter au mieux les évolutions de contraintes et les différences de comportement de ces deux alliages, on peut émettre l'hypothèse que les contraintes générées dans le métal par la croissance de l'oxyde se répartissent de façon homogène dans le métal (Busser 2009). Lorsque le métal flue, il flue de manière homogène sur l'épaisseur de la gaine (en supposant que les effets liés aux variations locales structurales ou chimiques sont négligeables) et cela se traduit par une croissance, mesurable, des échantillons, tant diamétralement qu'axialement (Kesterson et al. 2000; Blat-Yrieix et al. 2009; Krebs et al. 2011).

Sous air, cette croissance est homogène avant la transition cinétique et tant qu'il n'y a pas de nitruration. Donc, lorsque l'on parle d'échantillons pré-transition, on fera l'hypothèse que la relaxation des contraintes, de compression dans l'oxyde et de traction dans le métal, est due au fluage de la gaine dans sa globalité. Barberis *et al.* d'une part, et Busser, d'autre part, ont proposé une description mécanique de la fissuration radiale d'une couche d'oxyde : le gradient de contrainte dans l'oxyde vient du fluage continu de la gaine pendant la formation de l'oxyde ; l'oxyde formé en premier a subi le plus de fluage du métal, il est donc le moins comprimé. L'oxyde qui se forme près de l'interface n'a pas eu le temps de voir du fluage.

Le processus se poursuit jusqu'à ce que l'oxyde en surface externe arrive à un état de contrainte en traction : c'est à ce moment que l'oxyde se fissure (Barberis et al. 2008; Busser 2009). La vitesse de fluage du M5<sup>®</sup> est plus lente que celle du Zy-4 (Soniak et al. 2002). On comprend alors pourquoi nous observons des contraintes de compression plus élevées, un gradient moins intense, une épaisseur à la transition plus élevée et une présence de zircone quadratique plus étendue dans l'oxyde de M5<sup>®</sup> que dans celui formé sur le Zy-4. Nos résultats sont cohérents avec un tel mécanisme de type fluage - relaxation - fissuration, et ils apportent ainsi des éléments de validation déterminants de cette description.

Un deuxième élément peut contribuer à expliquer les différences observées entre les deux alliages. En effet, les observations métallographiques montrent que la morphologie des interfaces métal/oxyde sont différentes pour les deux alliages : une forte ondulation apparaît lors de l'oxydation du Zy-4 alors que cette interface reste relativement plane lors de l'oxydation du M5<sup>®</sup>.

La forte ondulation observée pour le Zy-4 est source de forts gradients de contrainte latéraux, avec une forte contrainte compressive dans les convexités et une plus faible contrainte au-dessus des concavités. Cela est illustré sur les images Raman de la Figure VI-9 qui comparent deux couches d'oxyde de Zy-4 et M5<sup>®</sup> d'environ 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur formées à 900°C. Même si, comme nous l'avons remarqué, il faut rester prudent quant aux analyses quantitatives des images en décalage de raie, on peut observer, d'une part, qu'une interface métal/oxyde droite favorise un état de compression plus homogène le long de l'interface métal/oxyde, et d'autre part, que dans les zones de forte compression, le niveau de contrainte est plus élevé dans le Zy-4 que dans le M5<sup>®</sup>. L'ondulation de l'interface métal/oxyde accentuerait donc le gradient de contrainte et l'instabilité de l'oxyde dense, en créant des zones de fragilité dans les couches.

Nos résultats contribuent par conséquent à valider partiellement les travaux de Parise et Schütze qui ont montré que l'apparition et la localisation des fissures sont liées à la morphologie de l'interface métal/oxyde et à la répartition des contraintes (Parise 1996), et que

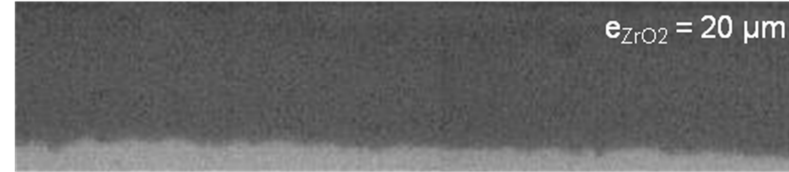
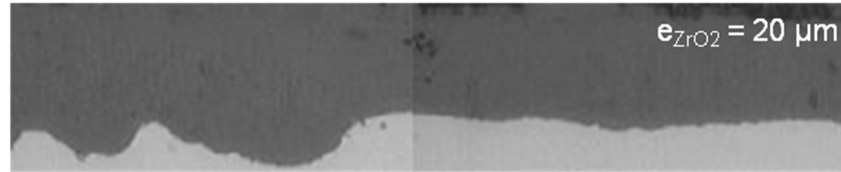
la rupture mécanique de l'oxyde est due à l'accumulation locale de contraintes associées à la croissance de l'oxyde (Schütze 1997). Ces observations contribuent aussi à expliquer la transition cinétique plus précoce de l'oxyde de Zy-4 par rapport à celui de M5<sup>®</sup>.

Toutes les études liées à la corrosion des alliages de zirconium montrent la présence d'une couche de zircone quadratique à l'interface métal/oxyde. Lors de l'avancement de la réaction cette couche s'éloigne de l'interface et se transforme en zircone monoclinique. Cette transformation de phase est accompagnée d'une variation de volume significative :  $21.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour la zircone monoclinique contre  $20.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour la zircone quadratique. Cette différence de volume molaire peut contribuer à la mise en compression de l'interface et être source de fissuration locale. Pour le Zy-4, ce même raisonnement s'appliquera aux transformations de phase continues que subissent la zircone cubique et l'oxynitride de zirconium lors de l'avancement du front d'oxydation.

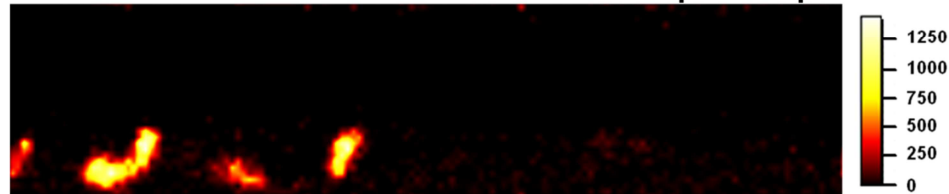
Enfin, la composition structurale et les transformations de phase de ces oxydes peuvent également avoir un effet sur les propriétés mécaniques des couches, en particulier, sur le module de Young et le coefficient de Poisson. Nous avons montré que la composition structurale de l'oxyde de Zy-4 est plus complexe que celle de l'oxyde de M5<sup>®</sup> (voir Figure VI-3) : la présence, en plus des zircons quadratique et monoclinique, de la zircone cubique et d'oxynitride de zirconium dans l'oxyde de Zy-4, et cela très tôt dans le processus d'oxydation, pourrait expliquer en partie l'instabilité mécanique de cet oxyde et sa transition cinétique plus précoce par rapport à celle du M5<sup>®</sup>.

Zircaloy-4

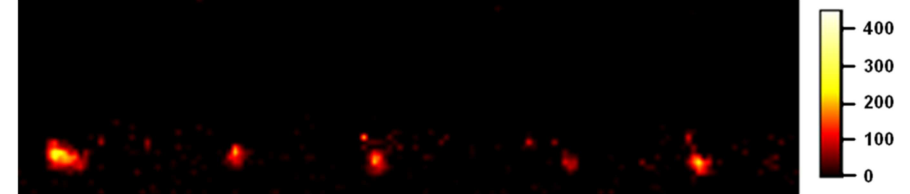
M5<sup>®</sup>



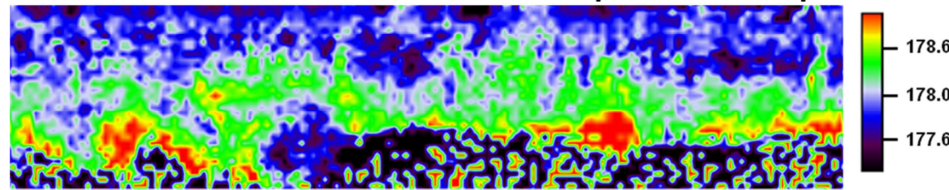
Zircone quadratique



Zircone quadratique



Position du pic monoclinique



Position du pic monoclinique

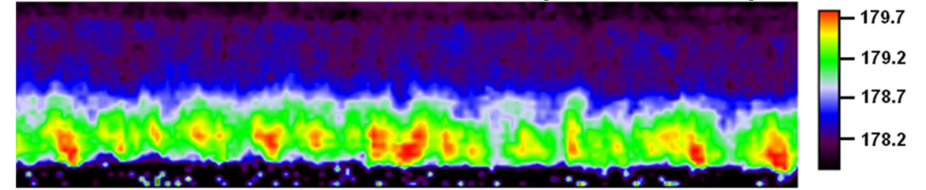


Figure VI-9 : Images optiques de deux couches d'oxyde pré-transitoires, de 20  $\mu\text{m}$ , formées sur du Zy-4 et du M5<sup>®</sup> à 900°C et images Raman indiquant l'intensité intégrée du pic  $q_2$  de zircone quadratique et de la position du pic  $m_1$  de zircone monoclinique

## VI.4. Régime post-transitoire

Pour cette partie de la discussion, rappelons d'abord le mécanisme d'oxydation post-transitoire sous atmosphère d'air proposé par Duriez *et al.* : la fissuration de l'oxyde dense permet l'accès direct de l'air jusqu'au métal ; l'oxygène est rapidement consommé en fond de fissure ce qui crée une situation d'appauvrissement local en oxygène ; l'azote va donc réagir avec la phase  $\alpha$ -Zr(O) ou avec l'oxyde sous-stœchiométrique et former du ZrN. La forte réactivité de la phase  $\alpha$ -Zr(O) vis-à-vis de l'azote a été démontrée par les travaux de Steinbrück (Steinbrück 2009; Steinbrück 2010). Lorsque le front d'oxydation avance, les particules de ZrN vont interagir avec l'oxygène qui continue d'arriver ou avec la zirconie présente à proximité, et vont se transformer en zirconie ; la transformation  $ZrN - ZrO_2$  est associée à un accroissement volumique important (rapport volume molaire  $ZrO_2$  / volume molaire  $ZrN = 1.46$ ) , l'oxyde est soumis à d'importantes contraintes locales là où les particules de ZrN sont converties en oxyde et donc, il se fissure, ce qui donne à l'oxyde post-transitoire son caractère poreux ; l'azote libéré par la transformation est à nouveau disponible près du métal pour former du ZrN ; la progression du front d'oxydation est ainsi associée à une séquence autoentretenu  $ZrN \rightarrow ZrO_2 \rightarrow ZrN \rightarrow \dots$

D'un point de vue structural, les auteurs proposent que l'oxyde post-transitoire pourrait présenter, dans les zones mixtes  $ZrO_2 - ZrN$ , de la zirconie quadratique stabilisée par la présence d'azote dissout dans l'oxyde, et qu'avec l'avancement de l'oxydation tout l'azote pourrait être remplacé par de l'oxygène, induisant la conversion de la phase quadratique en zirconie monoclinique (Duriez et al. 2008).

Nous avons bien identifié de la zirconie quadratique dans l'oxyde post-transitoire près de l'interface métal/oxyde. Elle est répartie de manière discontinue pour les deux alliages (voir les images Raman de l'intensité intégrée du pic q- $ZrO_2$  du Tableau VI-1). La stabilisation des îlots riches en quadratique ne semble pas être liée à la présence des particules de nitrure de zirconium. Les caractéristiques de cette zirconie quadratique sont similaires à celles trouvées dans l'oxyde pré-transitoire (voir paragraphe VI.2). Cela suggère que la stabilisation de cette phase est plutôt due à un niveau de contrainte de compression élevé dans l'oxyde à l'interface métal/oxyde et non à la présence d'azote dissout dans l'oxyde. Toutefois, dans cette zone, les mesures de contraintes sont difficiles à mener car l'information issue de la zirconie monoclinique autour des particules de ZrN est limitée par le faible signal Raman de cette phase.

La zirconie quadratique a également été identifiée dans l'oxyde poreux formé en régime post-transitoire après oxydation à 800°C aussi bien sur le Zy-4 que sur le M5<sup>®</sup>, et nous l'avons identifié très localement sur la surface externe de l'oxyde fissuré de Zy-4. Cependant, les caractéristiques spectrales de cette phase sont différentes de celles de la phase quadratique située à l'interface. Celle-ci présente une structure plus proche d'une poudre de zirconie quadratique. Nous soupçonnons que sa stabilisation soit due plutôt à des effets chimiques et/ou morphologiques (sous-stœchiométrie, grains de petite taille...) qu'à des effets de contrainte.

Les phases  $c\text{-ZrO}_2$  et  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  ont également été caractérisées dans l'oxyde post-transitoire dans les zones mixtes  $\text{ZrO}_2\text{-ZrN}$ . Cela renforce l'idée que l'azote est à l'origine de la stabilisation de ces phases. Lors de l'avancée de l'oxydation, l'azote est remplacé par de l'oxygène dans les phases  $c\text{-ZrO}_2$  et  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$ , qui sont converties en oxyde monoclinique stœchiométrique.

Pour résumer et faire le lien avec les hypothèses avancées par Duriez *et al.* sur le mécanisme de réaction avec l'air en régime post-transitoire (Duriez *et al.* 2008), nous confirmons l'existence d'un processus de stabilisation-déstabilisation de phases par l'azote. Mais nous montrons que, pour le Zy-4 au moins, le mécanisme est plus complexe que celui imaginé par Duriez *et al.*, puisque ce n'est pas uniquement la phase quadratique de la zirconite qui est impliquée, mais aussi et plutôt la phase cubique ainsi qu'une phase d'oxynitride de zirconium.

## VI.5. Séquence d'évolution des phases présentes dans les couches

En intégrant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur nos oxydes de Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup>, nous proposons ici de formuler des hypothèses sur la séquence d'apparition des phases présentes dans les couches lors de l'oxydation sous air, pour chaque alliage en régime pré- et post-transitoire. Les mécanismes proposés ici sont établis sur la base de nos résultats Raman. A ce stade de l'étude, nous sommes conscients des limites des modèles proposés.

### VI.5.1. Oxydation du Zircaloy-4

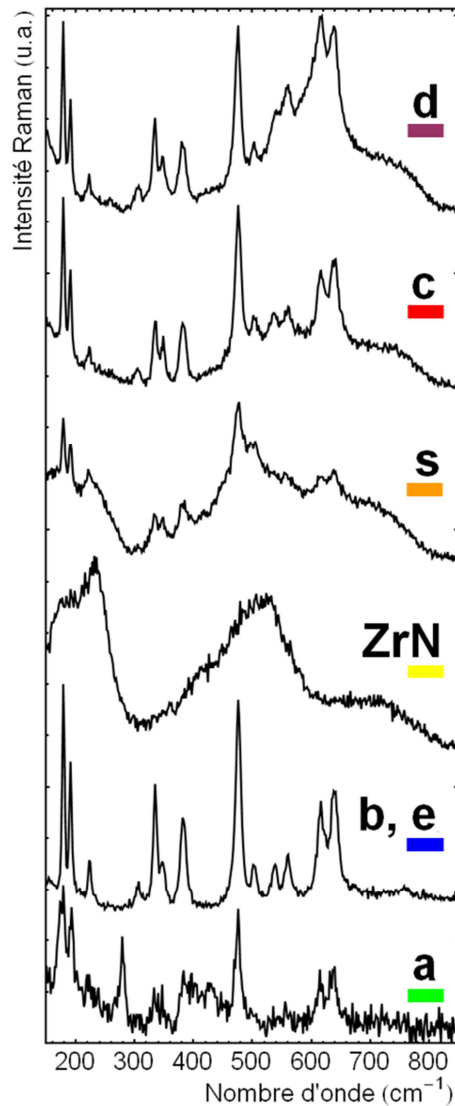
Nous rappelons que différentes régions ont été identifiées en microscopie optique (1, 1<sup>bis</sup>, 2, 3 et 4) sur les couches d'oxyde formées sur le Zircaloy-4. La spectroscopie Raman a permis quant à elle de subdiviser les couches en différentes zones (*a*, *b*, *c*, *d*, *e* et *s*) correspondant à des compositions (en phases cristallographiques) différentes. Ces différentes zones comportent de la zirconite monoclinique, soit pure soit en mélange avec une ou plusieurs des autres phases suivantes : zirconite quadratique, zirconite cubique,  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  et ZrN. Du ZrN pur a également été identifié.

#### VI.5.1.1. Récapitulatif des zones présentes dans l'oxyde

La Figure VI-10 montre des spectres particuliers de chacune des zones présentes dans l'oxyde et le code couleurs adopté dans la suite :

- la zone *a* (en vert), à l'interface métal/oxyde, composée de zirconites quadratique et monoclinique,
- les zones *b* et *e* (bleu foncé) composées de zirconite monoclinique (pour simplifier, nous ne tenons pas compte ici du fond de photoluminescence observé sur la zone *e*),
- la zone *c* (rouge), avec la présence de la phase  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  et la zirconite monoclinique,
- la zone *d* (violet), composée de  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  et de zirconites cubique et monoclinique,

- la zone *s* (orange), avec la coexistence de ZrN (non visible à l'échelle de la microscopie optique), de la phase  $ZrO_xN_y$  et de zircone monoclinique, et
- le ZrN (jaune).



**Figure VI-10 : Spectres particuliers et code couleur utilisé pour représenter les zones a, b, c, d, e, s et ZrN identifiées dans l'oxyde de Zy-4**

#### VI.5.1.2. Séquences d'évolution des phases avant la transition cinétique

La Figure VI-11 propose un schéma de l'enchaînement potentiel des différentes étapes qui se succèdent lors de l'oxydation isotherme sous air à haute température (entre 800°C et 1000°C) de l'alliage Zircaloy-4 :

- 1 : Lors du contact de l'air avec la gaine, l'oxygène réagit avec le zirconium : dissolution d'oxygène dans le métal et formation d'une couche enrichie en oxygène  $\alpha Zr(O)$ , puis formation d'un oxyde sous-stœchiométrique avec les phases quadratique et monoclinique (zone *a*, en vert) lorsque la limite de solubilité



- de l'oxygène dans le Zr est atteinte. Pendant cette 1<sup>ère</sup> phase la vitesse de réaction est très rapide. On suggère que cela induit de manière transitoire un appauvrissement en oxygène de la phase gaz autour de la gaine <sup>(7)</sup>.
- 2 : L'azote peut alors réagir avec l'oxyde sous-stœchiométrique. Du ZrN (ou d'oxynitride de zirconium avec une forte teneur en azote) se forme en surface externe de la gaine. Ce ZrN a été observé lors des mesures Raman *in situ*, et nous l'avons également trouvé dans des couches denses de faible épaisseur. La phase de zircone quadratique située à l'interface peut aussi contenir de l'azote dissout.
  - 3 : La vitesse d'oxydation diminue fortement, l'air autour de la gaine se ré-enrichit en oxygène, et le ZrN va être oxydé. L'oxydation du ZrN est progressive, permettant la formation transitoire de différentes phases en fonction de la teneur en azote. L'azote et l'oxygène diffusent en direction de l'interface métal/oxyde dans l'oxyde sous-stœchiométrique. Cette diffusion va créer des variations de concentration de chacun de ces éléments dans l'oxyde ; la coexistence et la migration de ces deux éléments entraînent la formation et les transformations de phases suivantes (à partir de la surface externe) :
    - La zone **d** (en violet) composée des phases de zircons cubique (stabilisée par la présence d'azote) et monoclinique, et de  $ZrO_xN_y$ .
    - La zone **c** (rouge) correspondant aux phases  $ZrO_xN_y$  (plus riche en azote que la zircone cubique) et zircone monoclinique.
  - 4 : La zone **d** croît par la diffusion de l'oxygène dans la zone **c**. Cette zone **c** évolue par la diffusion de l'azote dans la zone **a** d'oxyde sous-stœchiométrique. La zone **a** croît par la diffusion de l'oxygène dans le métal.
  - 5 : L'oxygène a une réactivité avec le métal bien plus élevée que l'azote et sa diffusion est aussi plus rapide dans l'oxynitride de zirconium (entre deux et trois ordres de grandeur en fonction de la température). En surface externe, la zone **d** s'appauvrit en azote au profit de l'oxygène, ce qui entraîne la déstabilisation de la phase cubique et la formation de la phase monoclinique (zone **e**, en bleue). Côté interface métal/oxyde, la phase quadratique se déstabilise localement du fait de l'ondulation du front d'oxydation (qui provoque des fluctuations des contraintes en compression) et entraîne la formation de la phase monoclinique (zone **b**, en bleue). Les deux zones de zircone monoclinique externe et interne vont bloquer l'azote des deux côtés dans les phases de zircone cubique et d'oxynitride de Zr.

Des zones de ZrN peuvent encore subsister dans la couche d'oxyde dense ou bien se former lors d'appauvrissements localisés en oxygène. Ces zones ont été identifiées, en microscopie optique et en spectroscopie Raman, en surface externe, au milieu de la couche d'oxyde ou même à l'interface métal/oxyde. Dans ce cas, la zone notée **s** apparaît dans la couche. A la fin de l'étape 5 et lorsque l'oxyde a atteint son épaisseur critique, il se fissure.

---

<sup>7</sup> L'oxygène est en excès dans le four (environ 30 fois la quantité susceptible de réagir avec la gaine), malgré cela, on suppose un court instant d'appauvrissement en oxygène (et donc un enrichissement en azote) autour de la gaine au début de l'oxydation, quand la vitesse de consommation d'oxygène par le métal nu est très importante.

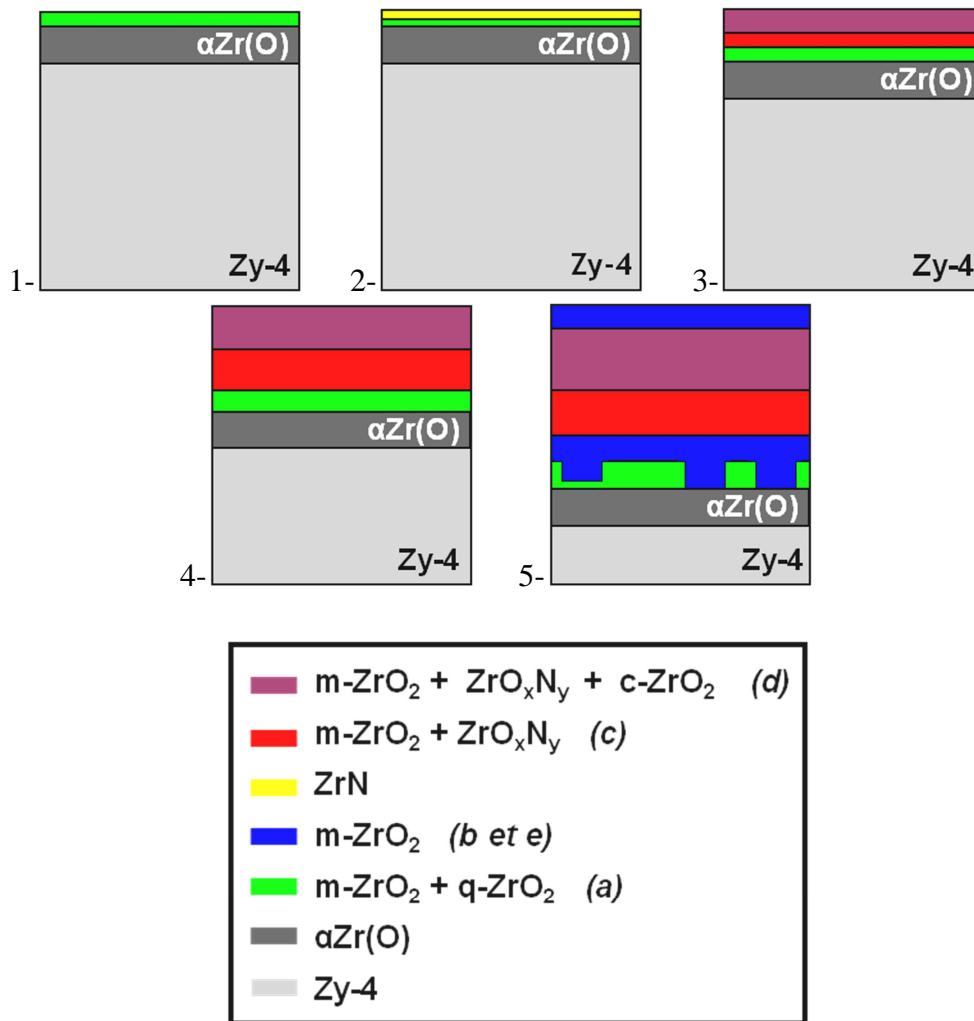


Figure VI-11 : Différentes étapes de l'oxydation sous air du Zr-4 en régime pré-transitoire

### VI.5.1.3. Fissuration de l'oxyde

Comme expliqué dans le Chapitre IV et dans la partie VI.3 de ce chapitre, la croissance de l'oxyde dense va générer des variations de contraintes de compression dans l'épaisseur de l'oxyde. Lorsque l'oxyde atteint son épaisseur critique, les contraintes de compression sont nulles en surface externe, et au moment où elles passent en traction, l'oxyde commence à se fissurer. La fissuration de l'oxyde crée un chemin plus direct pour l'arrivée de l'oxygène et provoque l'oxydation de ZrN et  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  et la transformation de la phase de zircon cubique. C'est donc, la phase de zircon monoclinique que se stabilise. Cet instant est schématisé en Figure VI-12.

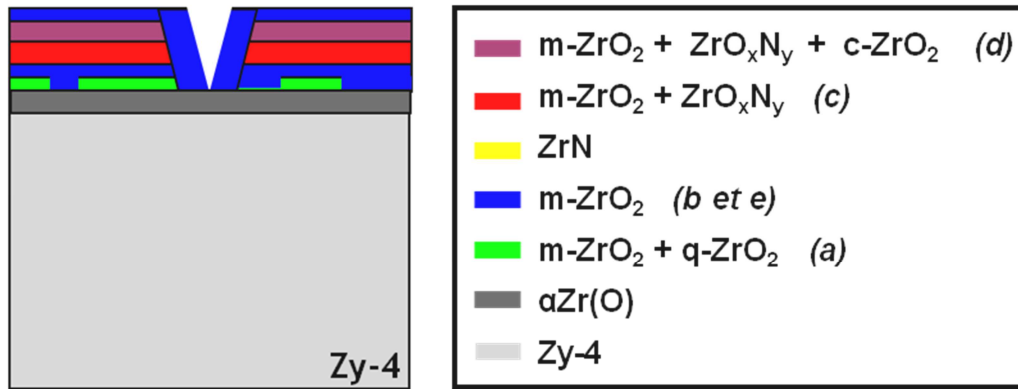


Figure VI-12 : Schéma de la présence des phases lors de la fissuration de l'oxyde de Zy-4

#### VI.5.1.4. Séquence d'évolution des phases après la transition cinétique

L'oxyde post-transitoire se forme dès le début de la fissuration. La Figure VI-13 schématise les différentes étapes de l'oxydation isotherme de Zircaloy-4 sous air, lors de ce régime post-transitoire, pour une gamme de températures comprises entre 800°C et 1000°C :

- 1 : La fissuration radiale de l'oxyde dense permet l'accès direct de l'air jusqu'au métal. L'oxygène va former un oxyde sous-stœchiométrique préférentiellement de phase quadratique (zone *a*, en vert). L'oxygène est rapidement consommé, et se trouve en déficit au fond de la fissure.
- 2 : Du fait de cet appauvrissement local d'oxygène, l'azote peut réagir avec la phase  $\alpha\text{-Zr(O)}$  du métal ou bien avec l'oxyde sous-stœchiométrique proche du métal pour former du ZrN et/ou de l'oxynitride de Zr.
- 3 : Lorsque le front d'oxydation progresse, l'oxygène qui continue d'arriver interagit avec le ZrN et/ou l'oxynitride de Zr. L'oxydation de ces composés va se dérouler en plusieurs étapes qui vont permettre la formation transitoire d'autres phases d'oxynitride de zirconium et de zircone cubique (zones *c* en rouge et *d* en violet). Une fois que tout l'azote est libéré de l'oxyde, la phase de zircone monoclinique se stabilise pour former un oxyde très poreux (zone *e*, en bleu). L'azote ainsi libéré et l'azote provenant de l'air qui arrive vont diffuser vers l'interface métal/oxyde pour former à nouveau du ZrN. On a donc une répétition de cycles nitruration – oxydation jusqu'à la dégradation totale de la gaine.
- 4 : La porosité de la couche fait que l'air accède de manière continue à l'interface métal/oxyde. Chaque cycle de nitruration – oxydation induit la croissance de la zone *e*. A 800°C, cette zone stabilisée dans l'oxyde poreux peut présenter localement un enrichissement en phase quadratique. Chaque cycle induit également l'apparition temporaire des zones *d* et *c*. En outre, l'ordre d'apparition des zones *s*, *c* et *d* par rapport à la particule du ZrN est cohérent avec l'existence d'un gradient de concentration en azote.

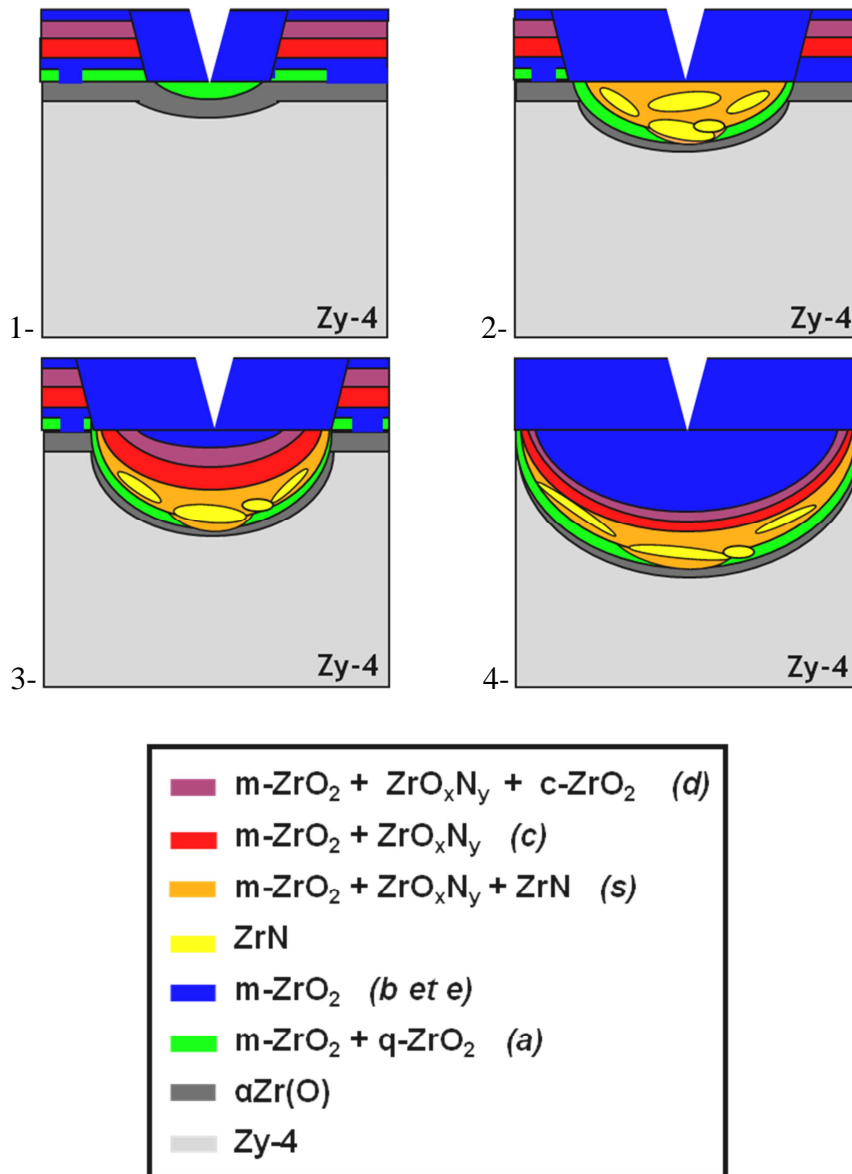


Figure VI-13 : Différentes étapes de l'oxydation sous air du Zy-4 en régime post-transitoire

### VI.5.2. Oxydation du M5<sup>®</sup>

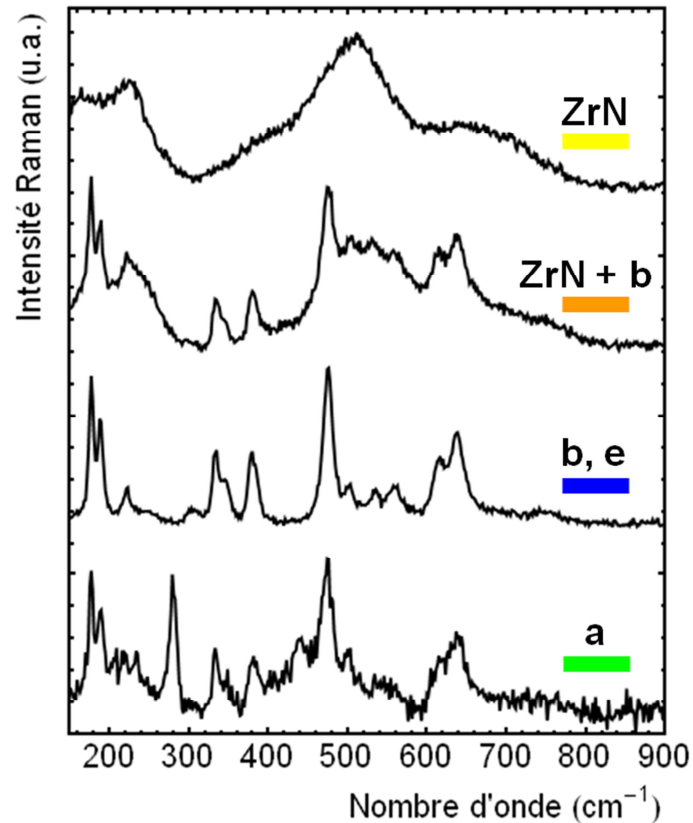
Nous avons observé que l'oxyde de M5<sup>®</sup> est également composé de différentes zones qui sont elles aussi composées de différentes phases, néanmoins, elles sont plus limitées par rapport à celles trouvées dans l'oxyde de Zy-4.

#### VI.5.2.1. Récapitulatif des zones présentes dans l'oxyde

La Figure VI-14 montre des spectres particuliers des zones présentes dans l'oxyde et le code couleur adopté :

- la zone **a** (en vert), à l'interface métal/oxyde, composée de zircons quadratique et monoclinique,

- les zones **b** et **e** (bleu foncé) composées de zircon monoclinique (nous ne tenons pas compte non plus ici du fond de photoluminescence observé sur la zone **e**),
- la zone ZrN + **b** (orange), avec la coexistence de ZrN (non visible à l'échelle de la microscopie optique) et de zircon monoclinique, et
- le ZrN (jaune).



*Figure VI-14 : Spectres particuliers et code couleur utilisé pour représenter les zones a, b, ZrN + b, ZrN, et e identifiées dans l'oxyde de M5<sup>®</sup>*

#### VI.5.2.2. Séquence d'évolution des phases avant la transition cinétique

La Figure VI-15 schématise la succession potentielle des différentes étapes lors de l'oxydation isotherme sous air à des températures comprises entre 800°C et 1000°C de l'alliage M5<sup>®</sup> :

- 1 : Lors du contact de l'air avec la gaine, l'oxygène réagit avec le zirconium : dissolution d'oxygène dans le métal et formation d'une couche enrichie en oxygène  $\alpha\text{Zr(O)}$ , puis formation d'un oxyde sous-stœchiométrique de phase quadratique et monoclinique (zone **a**, en vert) lorsque la limite de solubilité de l'oxygène dans le Zr est atteinte. Pendant cette 1<sup>ère</sup> phase la vitesse de réaction est très rapide et, de la même façon que pour le Zy-4, on suppose que cela induit de manière transitoire un appauvrissement en oxygène de la phase gaz autour de la gaine.

- 2 : A 800°C, l'azote ne réagit pas avec l'oxyde. A 900°C et 1000°C, du ZrN se forme sur la surface externe de l'oxyde (il n'est pas visible optiquement et apparaît comme un mélange de ZrN et m-ZrO<sub>2</sub>), mais il ne diffuse pas dans l'oxyde en direction du métal.
- 3 : L'air autour de la gaine se ré-enrichit en oxygène, et le ZrN formé s'oxyde. Cette oxydation du ZrN entraîne la formation de zircone monoclinique, et tout l'azote présent est expulsé de l'oxyde. Parallèlement à cela, lors de l'avancée du front d'oxydation la déstabilisation de la zircone quadratique génère également la formation de zircone monoclinique.

A la fin de l'étape 3, lorsque l'oxyde a atteint son épaisseur critique et que la surface passe en contrainte nulle, puis en traction, il se fissure.

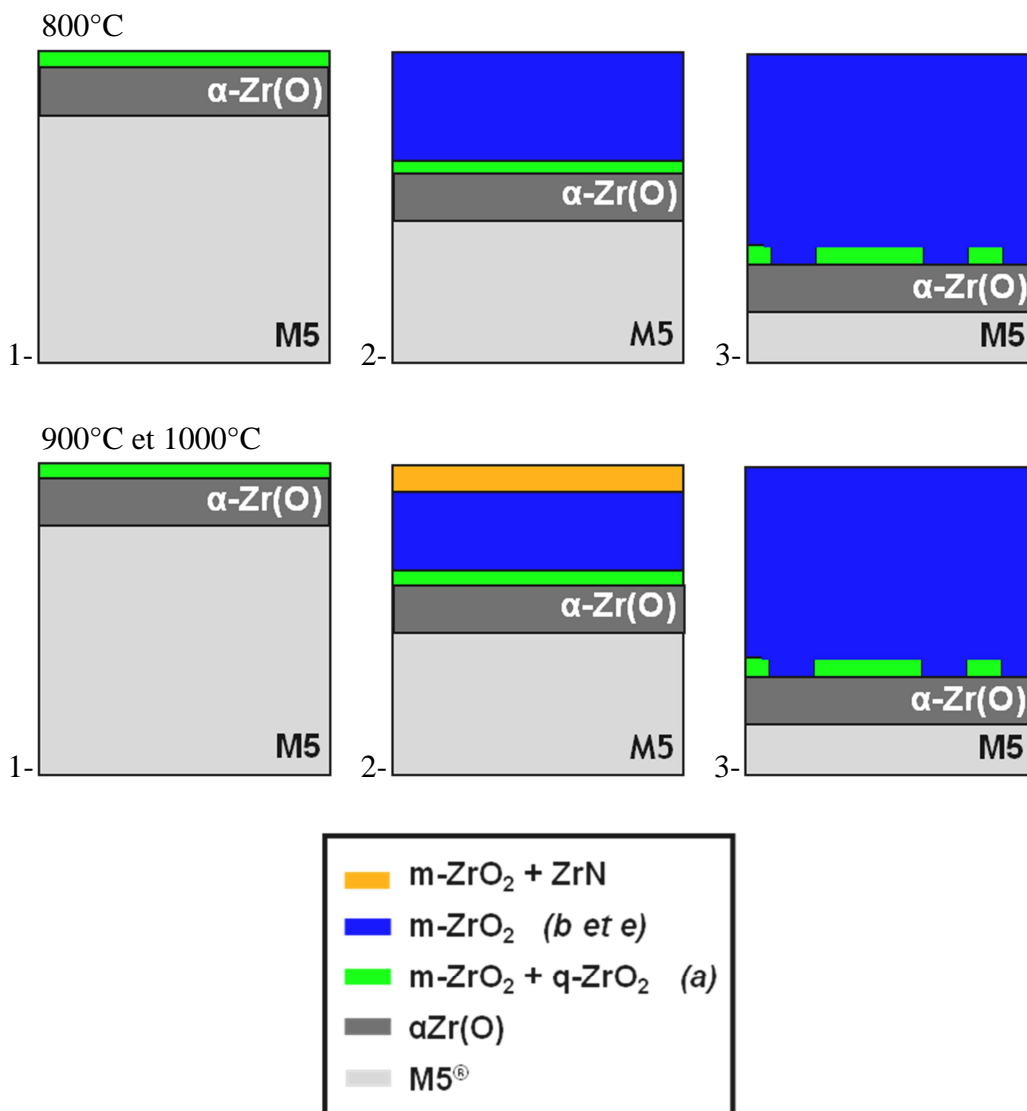


Figure VI-15 : Différentes étapes d'oxydation sous air du M5<sup>®</sup> en régime pré-transitoire

### VI.5.2.3. Séquence d'évolution des phases après la transition cinétique

L'oxyde post-transitoire se forme dès la fissuration de l'oxyde. La Figure VI-16 représente les différentes étapes de l'oxydation isotherme de M5<sup>®</sup> sous air, lors de ce régime post-transitoire, pour une gamme de températures comprises entre 800°C et 1000°C :

- 1 : La fissuration radiale de l'oxyde dense permet l'accès direct de l'air jusqu'au métal. Dans un premier temps, l'oxygène va former un nouvel oxyde sous-stœchiométrique riche en zircon quadratique (zone *a*, en vert). L'oxygène est rapidement consommé, créant un déficit d'oxygène au fond de la fissure.
- 2 : Lors de cet appauvrissement local d'oxygène, l'azote peut réagir avec la phase  $\alpha$ -Zr(O) du métal ou avec l'oxyde sous-stœchiométrique proche du métal pour former du ZrN. Lorsque le front d'oxydation progresse, l'oxygène qui continue d'arriver interagit avec le ZrN. Le ZrN s'oxyde aussitôt, et la zirconite monoclinique se stabilise dans l'oxyde proche de l'interface (zones *b* et *e*, en bleu). L'azote ainsi libéré et l'azote contenu dans l'air qui arrive vont diffuser vers l'interface métal/oxyde pour former à nouveau du ZrN. On retrouve donc une répétition de cycles nitruration – oxydation jusqu'à la dégradation totale de la gaine.
- 3 : Chaque cycle de nitruration – oxydation induit la croissance de la zone *b*. A 800°C, cette zone stabilisée dans l'oxyde poreux peut présenter localement un enrichissement en phase quadratique.

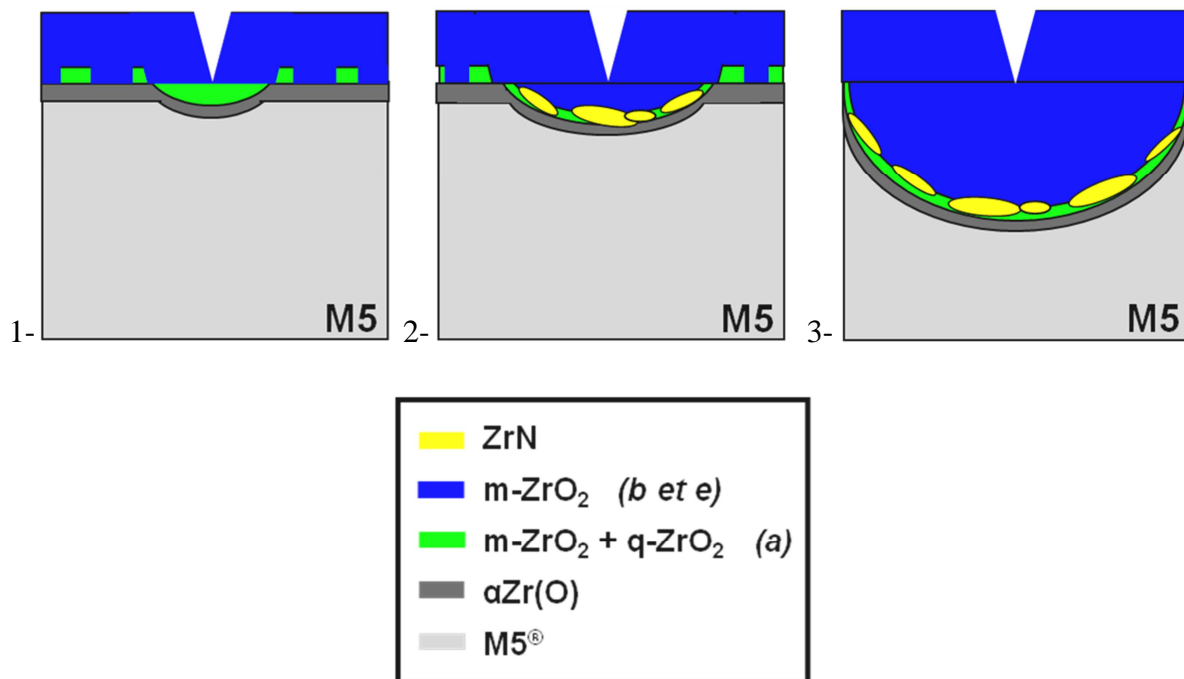


Figure VI-16 : Différentes étapes de l'oxydation sous air du M5<sup>®</sup> en régime post-transitoire

## VI.6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons cherché à synthétiser l'ensemble de nos résultats afin de pouvoir proposer un mécanisme d'oxydation dans chacun des régimes cinétiques pré- et post-transitoires, ceci pour les deux alliages étudiés.

Nous avons observé que la nature des phases formées dans les couches d'oxydation dépend de l'alliage. Avant transition cinétique, les phases formées sur l'alliage M5<sup>®</sup> sont similaires à celles formées dans des conditions REP ou lors d'oxydation sous oxygène, puisque l'on ne détecte majoritairement que les zircons quadratique et monoclinique. Ce n'est pas le cas pour le Zy-4, puisque les analyses Raman montrent la présence de zircone cubique et d'une phase que nous avons proposé être un oxynitride de zirconium. Tout suggère que ces deux dernières phases sont dues à la présence d'azote dans leurs réseaux cristallins. La réactivité de la zircone vis-à-vis de l'azote semble conditionnée par sa stœchiométrie. La stœchiométrie des oxydes formés doit donc dépendre de la nature de l'alliage considéré.

La fissuration de la couche d'oxyde en cours de croissance est certainement le moteur de la transition cinétique. Les propriétés de fluage de l'alliage semblent jouer un rôle important vis-à-vis de la fissuration des couches. Toutefois, d'autres facteurs peuvent rentrer en ligne de compte.

Les analyses structurales décrites tout au long de cette étude ont permis de discuter et confirmer bon nombre d'hypothèses émises dans de précédents travaux (Duriez et al. 2008; Duriez et al. 2009; Steinbrück 2009; Steinbrück 2010; Steinbrück & Böttcher 2011), mais vont aussi plus loin en suggérant clairement que l'azote joue un rôle dès le début du processus d'oxydation.

En tenant compte de l'ensemble de nos analyses, nous avons cherché à proposer une description des différentes étapes qui se succèdent lors de l'oxydation des deux alliages étudiés. Les mécanismes proposés restent encore à confirmer.





---

## Conclusion générale et perspectives

---

La compréhension des mécanismes de dégradation en conditions accidentelles des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium est primordiale pour l'analyse de l'évolution des scénarios accidentels. Dans le cas particulier d'une oxydation sous air à haute température, trois paramètres entraînent l'accélération de la dégradation de la gaine : la forte température à laquelle se produit l'oxydation, la haute enthalpie de la réaction du zirconium avec l'oxygène et la présence d'azote en phase gazeuse. Différentes études cinétiques et métallographiques ont donné des informations importantes sur le mécanisme d'oxydation des alliages de zirconium lors de ce type de situation : dans le régime pré-transitoire, un oxyde dense et protecteur se forme, puis, lors de la transition cinétique, sa fissuration conduit à la formation d'un oxyde poreux, qui n'est plus protecteur, ce qui provoque une accélération de la cinétique d'oxydation. Cet oxyde poreux présente des particules de ZrN près de l'interface métal/oxyde.

Des différences importantes de comportement à l'oxydation ont été observées entre les différents alliages de zirconium utilisés dans l'industrie nucléaire, y compris sous air et à haute température. En particulier, le M5<sup>®</sup> s'avère plus résistant que le Zircaloy-4, avec une transition cinétique retardée. Les origines de ces différences ne sont pas comprises dans les détails et de nombreux facteurs sont à prendre en compte : les éléments d'alliages, l'effet des contraintes dans l'oxyde et dans le métal, la morphologie, la microstructure et la structure cristallographique de l'oxyde formé.

Notre travail a consisté, dans un premier temps, à développer un protocole d'analyse pour caractériser les oxydes d'un point de vue structural, chimique et mécanique. Pour cela, nous avons principalement employé les techniques de spectroscopie et d'imagerie micro-Raman. Ces techniques se sont avérées être très pertinentes pour la caractérisation de nos oxydes. En effet, nous avons été capables :

- de réaliser des analyses résolues spatialement, à l'échelle du  $\mu\text{m}$ , des couches d'oxyde dans leur épaisseur,
- d'accéder ainsi localement à des informations physico-chimiques, structurales et mécaniques,
- de mettre en évidence, grâce à la sensibilité de la technique, la présence de différentes phases cristallographiques et ainsi, indirectement, la présence d'éléments chimiques non détectables par d'autres techniques de caractérisation, et
- de remonter qualitativement aux états de contrainte dans différentes couches d'oxyde.

Ces analyses Raman ont été complétées et confortées par l'examen de données obtenues grâce à l'utilisation d'autres techniques de caractérisation : microsonde électronique, diffraction X *in situ*, microscopies optique et électronique à balayage. Quelques mesures préliminaires SIMS ont par ailleurs été conduites.

Nous avons étudié les oxydes formés entre 800 et 1000°C sur les alliages Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup> en fonction de la progression du front d'oxydation de façon à pouvoir décrire l'évolution de chacune des couches. Nos investigations ont révélés la nature complexe des couches formées sous air à haute température sur les alliages base zirconium de l'industrie nucléaire et nous ont conduit à proposer des séquences détaillées de leur formation :

- La morphologie et la texture des oxydes diffèrent avant et après la transition : des grains allongés et ordonnés dans une structure colonnaire sont associés au régime pré-transitoire ; des grains de petite taille, équiaxes et/ou allongés et orientés aléatoirement se forment après la transition cinétique.
- Dans les couches pré-transitoires la phase quadratique de la zircone est systématiquement identifiée près de l'interface métal/oxyde. L'imagerie Raman permet de faire clairement le lien entre sa présence et les fortes contraintes de compression dans cette zone d'interface. Au début du régime pré-transitoire, cette phase forme une couche continue le long de l'interface métal/oxyde, puis avec la croissance de l'oxyde, la zircone quadratique ne trouve plus que localement les conditions nécessaires à sa stabilisation. Ce phénomène est observé pour les deux alliages, mais il semble plus marqué pour l'oxyde de Zircaloy-4 ; cela est à corrélérer à la morphologie de l'interface métal/oxyde, qui présente pour le Zircaloy-4 des ondulations marquées. Ces ondulations induisent des zones de concentration des contraintes de compression qui correspondent à la localisation des îlots de phase quadratique. Les contraintes de compression dans l'oxyde diminuent dans l'épaisseur de la couche dense jusqu'à une valeur minimale en surface externe. Le gradient est très marqué pour le Zircaloy-4, plus progressif pour le M5<sup>®</sup>. La contrainte moyenne est plus importante dans l'oxyde de M5<sup>®</sup> que dans l'oxyde de Zircaloy-4.
- L'azote provenant de l'atmosphère oxydante a, pour le Zircaloy-4, un impact important sur la formation de l'oxyde dans le régime pré-transitoire. En effet, les phases monoclinique et quadratique mais aussi cubique de la zircone, ainsi qu'une phase d'oxynitride de zirconium et le nitride de zirconium ont été identifiés dans les couches de Zircaloy-4. La phase cubique de la zircone, ainsi que la phase d'oxynitride de zirconium se forment dès le début de l'oxydation. Le mécanisme conduisant à leur formation pourrait être le suivant : au moment du contact métal nu – air, la vitesse d'oxydation est très importante et pendant un court instant la teneur en oxygène s'appauvrit autour de la gaine. L'azote réagirait alors avec la solution solide  $\alpha$ -Zr(O) et/ou avec l'oxyde sous-stœchiométrique pour former des particules de ZrN, de très petite taille car le plus souvent invisibles au microscope optique bien qu'identifiées en Raman. L'oxydation progressive du ZrN donnerait lieu à la formation de la zircone cubique et de l'oxynitride de zirconium, qui peuvent être vues comme des phases intermédiaires dans le processus de conversion du ZrN en ZrO<sub>2</sub> monoclinique.

- L'oxyde formé sur l'alliage M5<sup>®</sup> en régime pré-transitoire présente une composition structurale plus simple que l'oxyde de Zircaloy-4, puisque la phase cubique de la zircone et la phase d'oxynitride de zirconium ne sont pas détectées. La réactivité de l'oxyde formé sur M5<sup>®</sup> vis-à-vis de l'azote semble donc moindre que pour le Zircaloy-4. Nos résultats suggèrent que la sous-stœchiométrie de l'oxyde formé contrôle sa réactivité vis-à-vis de l'azote : la zircone formée sur le M5<sup>®</sup> apparaît de bien meilleure qualité que celle formée sur le Zircaloy-4.
- La zircone monoclinique est présente sur toute l'épaisseur de l'oxyde pré-transitoire. Elle coexiste avec les autres phases lorsqu'elles sont présentes, mais elle peut aussi être pure là où la zircone quadratique a été déstabilisée (par la diminution des contraintes de compression), où lorsque les phases azotées se sont complètement oxydées. Ces deux phénomènes donnent lieu, dans le cas du Zircaloy-4, à la formation d'une première zone de zircone monoclinique pure à l'intérieur de l'oxyde entre la zone de zircone quadratique à l'interface métal/oxyde et la zone de phases nitrurées, et d'une seconde zone en surface externe de l'oxyde. Pour le M5<sup>®</sup>, une seule zone de zircone monoclinique pure se forme à partir de la zone quadratique et jusqu'à la surface externe de l'oxyde.
- Lors de la transition cinétique, la fissuration de l'oxyde permet un accès direct de l'air jusqu'au métal, l'oxygène est alors rapidement consommé en fond de fissure, créant à nouveau une situation d'appauvrissement local en oxygène ; l'azote va cette fois former du ZrN en quantité importante, bien visible en microscopie optique, en réagissant principalement avec la phase  $\alpha\text{Zr(O)}$ ; lorsque le front d'oxydation avance, ce ZrN va être progressivement oxydé. Pour le Zircaloy-4, les composés intermédiaires (zircone cubique et oxynitride de zirconium) identifiés en régime pré-transitoire se forment à nouveau. L'absence de ces phases dans l'oxyde de M5<sup>®</sup> confirme la plus faible réactivité de cet oxyde vis-à-vis de l'azote.
- Dans le régime post-transitoire, la phase quadratique est également observée près de l'interface métal/oxyde.

La transition cinétique est liée à la fissuration des couches d'oxyde. Cette fissuration a effectivement été observée à haute température lors de nos mesures Raman effectuées *in situ*. Le fluage des gaines à haute température est certainement un élément primordial à prendre en compte lors de l'interprétation de nos résultats : pendant le régime pré-transitoire, le fluage de la gaine provoqué par la croissance de l'oxyde relaxe partiellement les contraintes de compression dans l'oxyde et de traction dans le métal. La fissuration apparaîtrait au moment où la surface externe de l'oxyde passe en traction. Cette hypothèse permet d'interpréter, au moins en partie, la différence de comportement entre le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup> : le fluage moins important du M5<sup>®</sup> a pour conséquence un gradient de contrainte dans l'oxyde plus faible, retardant ainsi le passage en traction de la couche.

Nos mesures suggèrent également que d'autres caractéristiques des couches formées peuvent être à l'origine de la meilleure tenue mécanique de l'oxyde formé sur l'alliage M5<sup>®</sup> :

- la formation et la croissance d'un oxyde plus complexe sur le Zircaloy-4, composé de plusieurs phases, dont certaines stabilisées par de l'azote, et surtout le fait que ces phases apparaissent et disparaissent de manière continue avec l'avancée du front d'oxydation, et ce avec de fortes variations de volume molaire, doit contribuer à diminuer la tenue mécanique de la couche d'oxydation ;
- toujours pour le Zircaloy-4, la formation d'une interface métal/oxyde présentant une forte ondulation induit des zones de concentration des contraintes de compression, créant ainsi un gradient latéral de contrainte bien plus marqué que dans le M5<sup>®</sup>. Cet effet peut contribuer à créer des points de fragilité dans la couche, et donc une transition cinétique plus précoce.

A l'issue de ce travail, nous sommes conscients que certaines des conclusions formulées demeurent fragiles. Il reste en particulier à localiser l'azote dans les couches et à obtenir des ordres de grandeur de sa concentration. Dans ce sens, les premiers résultats SIMS semblent prometteurs. La confrontation des profils SIMS et Raman permettra alors de confirmer ou d'infirmer certaines des conclusions de ce travail. Dans le même ordre d'idée, et à notre connaissance, il n'existe pas d'études Raman sur des phases d'oxynitride pures. Nous avons cherché à synthétiser ce type de phases au cours de ce travail, sans pouvoir les isoler. Bien évidemment, cela permettrait de confirmer la présence de ce type de phases au cœur des couches d'oxydation. Il reste également à affiner et à quantifier certaines mesures « mécaniques ». Dans ce sens, la spectroscopie Raman apparaît comme un outil pertinent. Qualitativement, nous pensons que nos résultats ont permis de montrer quelques différences entre les couches formées sur les deux alliages. Par contre, la traduction des décalages en fréquence en termes de déformation ou de contrainte n'est pas toujours aussi directe que souhaitée.

Ce travail a permis de mettre en avant la forte potentialité de la technique d'imagerie Raman pour la caractérisation des couches d'oxydation. Elle a permis de cartographier des oxydes complexes d'un point de vue structure, composition et état de contrainte avec une résolution de l'ordre du micron. Son utilisation sera envisagée pour l'analyse de couches d'oxyde formées dans d'autres situations accidentelles, comme par exemple les situations de type APRP (transitoire à haute température sous vapeur d'eau), ou les oxydations sous atmosphère mixte vapeur d'eau/air susceptibles d'être rencontrées dans les accidents de dénoyage de piscine.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

Abriata, J.P., Garcés, J. & Versaci, R., 1986. The O–Zr (Oxygen-Zirconium) system. *J. Phase Equilibria*, 7(2), p.116-124.

Anada, H. et al., 2002. Chemical state analysis of Sn and Fe in ZrO<sub>2</sub> by Mossbauer spectroscopy. Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: 13th International Symposium, ASTM STP 1423*. p. 154-168.

Armand, M. et al., 1977. Zirconium and its applications in the nuclear industry. *Rev. Metall.*, 74(8-9), p.471–482.

Barbéris, P., 1995. Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests. *J. Nucl. Mater.*, 226(1-2), p.34-43.

Barbéris, P. et al., 2002. Role of the Second-Phase Particles in Zirconium Binary Alloys. Dans *Zirconium in the nuclear industry: 13th international symposium ASTM STP 1423*. p. 33-58.

Barbéris, P., Charquet, D. & Rebeyrolle, V., 2004. Ternary Zr-Nb-Fe (O) system: phase diagram at 853 K and corrosion behaviour in the domain Nb < 0.8%. *J. Nucl. Mater.*, 326(2-3), p.163–174.

Barbéris, P. et al., 2001. Raman spectra of tetragonal zirconia: powder to zircaloy oxide frequency shift. *J. Nucl. Mater.*, 288(2-3), p.241-247.

Barbéris, P., Merle-M jean, T. & Quintard, P., 1997. On Raman spectroscopy of zirconium oxide films. *J. Nucl. Mater.*, 246(2-3), p.232-243.

Barberis, P. et al., 2008. CASTA DIVA<sup>TM</sup>: experiments and modelling of oxide induced deformation in nuclear components. Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium, ASTM STP 1505*. p. 612-663.

Barbillat, J. et al., 1999. Spectrom trie Raman. *Techniques de l'ingénieur*, (P2 865), p.1-31.

Bazhanov, D.I. et al., 2005. Structure and electronic properties of zirconium and hafnium nitrides and oxynitrides. *J. Appl. Phys.*, 97(4), p.044108.

Beie, H.-J. et al., 1994. Examinations of the corrosion mechanism of zirconium alloys. Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: 10th International Symposium, ASTM STP 1245*. p. 615-641.

Blat-Yrieix, M. et al., 2009. Toward a Better Understanding of Dimensional Changes in Zircaloy-4: What is the Impact Induced by Hydrides and Oxide Layer? Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium, ASTM STP 1505*. West Conshohocken, PA

USA: B. Kammenzind, M. Limbäck, p. 594.

Block, S., Da Jornada, J.A.H. & Piermarini, G.J., 1985. Pressure-temperature phase diagram of zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(9), p.497-499.

Bossis, P., 1999. *Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation: rôle des interfaces*. Grenoble: Institut National Polytechnique de Grenoble.

Bossis, P. et al., 2000. Multi-Scale Characterization of the Metal-Oxide Interface of Zirconium Alloys. *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP*, 1354, p.918-945.

Bossis, P. et al., 2006. Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4. *Journal of ASTM International*, 3(1), p.494-525.

Bossis, P., Thomazet, J. & Lefèbvre, F., 2002. Study of the mechanisms controlling the oxide growth under irradiation: characterization of irradiated Zircaloy-4 and Zr-1Nb-O oxide. Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: 13th International Symposium, ASTM STP 1423*. West Conshohocken, PA USA, p. 190-221.

Bouvier, P., 2000. *Etude Raman des distributions de phase et de contrainte dans des couches d'oxydation d'alliages de Zirconium*. Grenoble: Institut National Polytechnique de Grenoble.

Bouvier, P., Godlewski, J. & Lucazeau, G., 2002. A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure-temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation. *J. Nucl. Mater.*, 300(2-3), p.118-126.

Bozzano, P.B. et al., 2004. Oxidation of the hexagonal Zr (Cr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>)<sub>2</sub> Laves phase. *J. Nucl. Mater.*, 328(2-3), p.225-231.

Bradhurst, D.H. & Heuer, P.M., 1970. The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of zircaloy-2. *J. Nucl. Mater.*, 37(1), p.35-47.

Burcham, L.J., Datka, J. & Wachs, I.E., 1999. In situ vibrational spectroscopy studies of supported niobium oxide catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 103(29), p.6015-6024.

Busser, V., 2009. *Mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde des gaines de crayons de combustible en situation accidentelle de type RIA*. Cadarache, France: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Carvalho, P. et al., 2005. Structural, electrical, optical, and mechanical characterizations of decorative ZrON thin films. *J. Appl. Phys.*, 98, p.023715.

Cassinese, A. et al., 2000. Transport properties of ZrN superconducting films. *Phys. Rev. B*, 62, p.13915-13918.

Charquet, D., 1985. Traitement thermique du zirconium et hafnium. *Techniques de l'ingénieur*, M1345.

Charquet, D. et al., 1989. Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in ZrSnFeCr alloys. *ASTM Special Technical Publication*, (1023), p.405-422.

- Chekin, V.V. et al., 1976. Investigation of the states of tin atoms during oxidation of a zirconium-tin alloy. *Physics of Metals and Metallography*, 41(4), p.91-96.
- Chen, X.J. et al., 2004. Pressure-induced phonon frequency shifts in transition-metal nitrides. *Phys. Rev. B*, 70, p.14501.
- Cheng, Y. & Thompson, D., 1991. Nitrogen-containing tetragonal zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5), p.1135-1138.
- Cheng, Y. & Thompson, D.P., 1993. Role of anion vacancies in nitrogen-stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(3), p.683-688.
- Cheng, Y. & Thompson, D.P., 1992. The Nitridation of Zirconia. *Special Ceramics*, 9, p.149-162.
- Chomel, P. & Rocher, A., 1989. *Microcaractérisation de solides. Méthodes d'observation et d'analyse*, Ammou, M. CRAM-LPSES-CNRS.
- Chung, T.J. et al., 1999. Surface nitridation of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP): Microstructural evolution and kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(11), p.3193-3199.
- Chung, T.J. et al., 2001. Morphology and phase stability of nitrogen-partially stabilized zirconia (N-PSZ). *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(1), p.172-178.
- Claussen, N. et al., 1978. Nitride-stabilized cubic zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61(7-8), p.369-370.
- Collongues, R. et al., 1967. Recherches sur les oxynitrides métalliques. *Mater. Res. Bull.*, 2(9), p.837-848.
- Cox, B., 1976. *Advances in corrosion science and technology*, Plenum Press, New York.
- Cox, B., 1961. Recent developments in zirconium alloy corrosion technology. *Progress in Nuclear Energy*, 4, p.255-261.
- Cox, B., 2005. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys. *Journal of Nuclear materials*, 336(2-3), p.331-368.
- Cox, B. & Sheikh, H.I., 1997. Redistribution of the alloying elements during Zircaloy-2 oxidation. *J. Nucl. Mater.*, 249(1), p.17-32.
- Cox, B. et al., 1998. Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. Dans *International Atomic Energy Agency IAEA TECDOC-996*. Vienna.
- Dali, Y., 2007. *Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Deghenghi, G., Chung, T.J. & Sergio, V., 2003. Raman investigation of the nitridation of yttria-stabilized tetragonal zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(1), p.169-173.
- Djurado, E. et al., 2003. Quantification of Chemical Pressure in Doped Nanostructured



Zirconia Ceramics. *J. Phys. Chem. B*, 107(33), p.8321-8326.

Duriez, C. et al., 2008. Zircaloy-4 and M5® high temperature oxidation and nitriding in air. *J. Nucl. Mater.*, 380(1-3), p.30-45.

Duriez, C. et al., 2009. Separate-effect tests on zirconium cladding degradation in air ingress situations. *Nucl. Eng. Des.*, 239(2), p.244-253.

Duwez, P. & Odell, F., 1950. Phase Relationships in the System Zirconia—Ceria. *J. Am. Ceram. Soc.*, 33(9), p.274-283.

Evans, E.B. et al., 1972. Critical role of nitrogen during high temperature scaling of zirconium. Dans 4th Annual spring meeting of the Metallurgical Society of AIME - Symposium on High temperature gas-metal reactions in mixed environments. Boston, United States.

Feder, A. et al., 2002. Fracture resistance of surface-nitrided zirconia. *Key Engineering Materials*, 206-213(1), p.669-672.

Garvie, R.C., 1965. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. *J. Physical Chemistry*, 69(4), p.1238-1243.

Garzarolli, F. et al., 1991. Oxide growth mechanism on zirconium alloys. Dans Zirconium in the Nuclear Industry, in: 9th International Symposium, ASTM STP 1132. Kobe, Japan, p. 395.

Gilles, J.C., 1962. Préparation par réaction à l'état solide et structures des oxynitrures de zirconium. *Mémoires présentés à la société chimique*, p.2118-2122.

Godlewski, J., 1994. How the tetragonal zirconia is stabilized in the oxide scale that is formed on a zirconium alloy corroded at 400°C in steam. Dans Zirconium in the Nuclear Industry: 10th International Symposium, ASTM STP 1245. p. 663-686.

Godlewski, J. et al., 2000. Stress distribution measured by Raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of Zr-based alloys. Dans Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP 1354. p. 877-900.

Godlewski, J. et al., 1991. Raman spectroscopy study of the tetragonal-to-monoclinic transition in zirconium oxide scales and determination of overall oxygen diffusion by nuclear microanalysis of O18. Dans Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium, ASTM STP 1132. p. 416-436.

Harada, M. et al., 1991. Effect of alloying elements on uniform corrosion resistance of zirconium-based alloys in 360°C water and 400°C steam. Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium, ASTM STP 1132*. p. 368-391.

Heuer, A.H. & Rühle, M., 1985. Overview no. 45: On the nucleation of the martensitic transformation in zirconia (ZrO<sub>2</sub>). *Acta metallurgica*, 33(12), p.2101-2112.

Howard, C.J., Hill, R.J. & Reichert, B.E., 1988. Structures of ZrO<sub>2</sub> polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction. *Acta Crystallogr. Sec. B: Structural Science*, 44(2), p.116-120.

Ikeda, S. et al., 1988. A new face-centered cubic phase in the ZrO<sub>2</sub>-ZrN system. *J. Solid State Chem.*, 73(1), p.52–56.

Iltis, X., Lefebvre, F. & Lemaignan, C., 1995. Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor part 11: Impact of the chemical evolution of intermetallic precipitates on their zirconia environment. *J. Nucl. Mater.*, 224(2), p.121–130.

Jehng, J.-M. & Wachs, I.E., 1991. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. *Chem. Mater.*, 3(1), p.100-107.

Jeong, Y.H. et al., 2003. Influence of Nb concentration in the  $\alpha$ -matrix on the corrosion behavior of Zr-xNb binary alloys. *J. Nucl. Mater.*, 323(1), p.72–80.

Jouanne, M. et al., 2001. Structural transformation in nanosized zirconium oxide. *Phys. Rev. B*, 64(155404).

Karlin, S. & Colomban, P., 1999. Phase diagram, short-range structure, and amorphous phases in the ZrO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>(-H<sub>2</sub>O) system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(3), p.735-741.

Kathuria, Y.P., 2007. Laser surface nitriding of yttria stabilized tetragonal zirconia. *Surf. Coat. Technol.*, 201(12), p.5865-5869.

Kesterson, R.L., King, S.J. & Comstock, R.J., 2000. Impact of hydrogen on dimensional stability of fuel assemblies. Dans International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance. Park City, Ut, USA.

Kilo, M., Homann, T. & Bredow, T., 2007. Molecular dynamics calculations of anion diffusion in nitrogen-doped yttria-stabilized zirconia. *Philosophical Magazine*, 87(6), p.843-852.

Kilo, M. et al., 2004. Nitrogen diffusion in nitrogen-doped yttria stabilised zirconia. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, p.3645-3649.

Kilo, M. et al., 2008. Fast anion-conduction in oxynitrides: oxygen and nitrogen transport in (Y, Zr)-(O, N). *Diffusion fundamentals*, 8, p.8.1-8.7.

Kim, D.J., Jang, J.W. & Lee, H.L., 1997. Effect of Tetravalent Dopants on Raman Spectra of Tetragonal Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(6), p.1453-1461.

Kim, D.J., Jung, H.J. & Sang, I.S., 1993. Raman Spectroscopy of Tetragonal Zirconia Solid Solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(8), p.2106-2108.

Klepfer, H.H., 1963. Zirconium–niobium binary alloys for boiling water reactor service part I—corrosion resistance. *J. Nucl. Mater.*, 9(1), p.65–76.

Komissarova, L.N., Simanov, Y.P. & Vladimirova, Z.A., 1960. Some properties of a crystal modification of ZrO<sub>2</sub>. *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 5, p.687-689.

Korobkov, L., 1959. Transactions of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Dans Atomizdat, Moscow: Reports of the Soviet Scientists, p. 474.

Králík, B., Chang, E.K. & Louie, S.G., 1998. Structural properties and quasiparticle band

structure of zirconia. *Physical Review B*, 57(12), p.7027.

Krebs, B., Desquines, J. & Busser, V., 2011. Experimental characterization of Zircaloy-4 sheet deformation during combined hydriding and corrosion. *Materials Science and Engineering A*, (en cours de soumission).

Lauriol-Garbay, P. et al., 2011. New efficient and long-life catalyst for gas-phase glycerol dehydration to acrolein. *J. Catal.*, 280(1), p.68-76.

Leistikow, S. & Berg, H.V., 1987. Investigation under Nuclear Safety Aspects of Zircaloy-4 Oxidation Kinetics at High Temperatures in Air. Dans 2nd Workshop of German and Polish Research on High Temperature Corrosion of Metals. Germany.

Lerch, M., 1996. Nitridation of zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(10), p.2641–2644.

Lerch, M., Lerch, J. & Lerch, K., 1996. Kinetic and thermodynamic studies on the incorporation of nitrogen into zirconia. *J. Mater. Sci. Lett.*, 15(24), p.2127-2129.

Levin, E.M., Robbins, C.R. & McMurdie, H.F., 1975. *Phase diagrams for ceramists* American Ceramic Society.,

Lustman, B. & Kerze, F., 1955. *The metallurgy of zirconium*, McGraw-Hill.

Mardon, J.P., 1992. Manuelle des matériaux Chap.1 Zircaloy-4 Tube de gainage. *Compagnie européenne du Zirconium*.

Mardon, J.P., 2008. Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée. *Techniques de l'ingénieur. Génie nucléaire*, BN 3 700, p.1-8.

Mardon, J.P., Charquet, D. & Senevat, J., 2000. Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy. Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium*, ASTM STP 1354. p. 505-523.

Maslar, J.E. et al., 2001. In situ Raman spectroscopic investigation of zirconium-niobium alloy corrosion under hydrothermal conditions. *J. Nucl. Mater.*, 298(3), p.239–247.

Méthivier, A., 1992. *Etude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale des poudres de zirconium pures et dopées*. Grenoble: Institut National Polytechnique de Grenoble.

Mirgorodsky, A.P., Smirnov, M.B. & Quintard, P., 1999. Phonon spectra evolution and soft-mode instabilities of zirconia during the c-t-m transformation. *J. Phys. Chem. Solids*, 60(7), p.985-992.

Moura, C. et al., 2006. Raman spectra and structural analysis in ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 515(3), p.1132–1137.

Natesan, K. & Soppet, W.K., 2004. *Air Oxidation Kinetics for Zr-based Alloys*, Argonne National Laboratory Report ANL/03-32, NUREG/CR-6846.

Okamoto, H., 1993. Cr-Zr (Chromium-Zirconium). *J. Phase Equilibria*, 14(6), p.768.

Okamoto, H., 2006. Fe-Zr (Iron-Zirconium). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 27(5), p.543-544.

Okamoto, H., 1992. Nb-Zr (Niobium-Zirconium). *J. Phase Equilibria*, 13(5), p.577.

Okamoto, H., 2010. Sn-Zr (Tin-Zirconium). *J. Phase Equilibria Diffusion*, 31(4), p.411-412.

Parise, M., 1996. *Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium. Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal/oxyde*. Paris: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Pêcheur, 2004. Analysis of Zircaloy-4 oxidation kinetics in French PWRs and in out-of-pile loops under anticipated PWR conditions. Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: 14th International Symposium*, ASTM STP 1467. p. 13-17.

Pecheur, D., 1993. *Evolution des précipités à base de zirconium lors de l'oxydation et de l'irradiation d'alliages de Zr: impact sur la cinétique d'oxydation d'alliages de Zr*. Institut National Polytechnique de Grenoble.

Pêcheur, D., 2000. Oxidation of  $\beta$ -Nb and Zr(Fe,V)<sub>2</sub> precipitates in oxide films formed on advanced Zr-based alloys. *J. Nucl. Mater.*, 278(2-3), p.195-201.

Pêcheur, D. et al., 2002. Mössbauer investigations of the chemical states of tin and iron atoms in zirconium alloy oxide film. Dans *Zirconium in the nuclear industry: 13th international symposium ASTM STP 1423*. p. 135–153.

Pêcheur, D. et al., 1996. Microstructure of Oxide Films Formed during the Waterside Corrosion of the Zircaloy-4 Cladding in Lithiated Environment. Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium*, ASTM STP 1295. p. 94–113.

Pêcheur, D. et al., 1994. Oxidation of Intermetallic Precipitates in Zircaloy-4: Impact of Radiation. Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: 10th International Symposium*, ASTM STP 1245. p. 687–708.

Pemsler, J.P., 1958. Diffusion of oxygen in zirconium and its relation to oxidation and corrosion. *J. Electrochem. Soc.*, 105(6), p.315-322.

Petigny Putigny, N., 1998. *Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ: texture, phase, contrainte*. Université de Bourgogne.

Petigny, N. et al., 2000. In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy 4 and Zr–1NbO. *J. Nucl. Mater.*, 280(3), p.318-330.

Qiu, L.X. et al., 2008. Reactive Mechanical Alloying Synthesis of Nanocrystalline Cubic Zirconium Nitride. *Chinese Phys. Lett.*, 25(5), p.1898-1901.

Reddy, G.L.N. et al., 2007. Investigations on the oxidation of zirconium nitride films in air by nuclear reaction analysis and backscattering spectrometry. *Appl. Surf. Sci.*, 253(17), p.7230-7237.

Rist, A. et al., 1974. Equilibres thermodynamiques en sidérurgie. *Techniques de l'ingénieur*, M 1730, p.1-33.

Romain-Latu, E., 2006. *Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie Raman dans des dispositifs micro-électroniques*. Grenoble: Institut National Polytechnique de Grenoble.

Ruh, R. & Garrett, H.J., 1967. Nonstoichiometry of ZrO<sub>2</sub> and Its Relation to Tetragonal-Cubic Inversion in ZrO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(5), p.257-261.

Sawicki, J.A., 1999. Mössbauer spectroscopy of tin in unirradiated and neutron irradiated Zircalloys. *J. Nucl. Mater.*, 264(1-2), p.169–179.

Schanz, G. & Leistikow, S., 1981. Microstructural reasons for mechanical oxide degradation (breakaway effects) and resulting kinetic anomalies of Zircaloy-4/steam-HT-oxidation. Dans Proceedings of 8th International Congress on Metallic Corrosion. Mainz, Germany, p. 1712-1717.

Schütze, M., 1997. *Protective oxide scales and their breakdown* 1<sup>er</sup> éd., Chichester: Wiley.

Scott, H.G., 1975. Phase relationship in the Zirconia-Yttria system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 10(9), p.1527-1535.

Sharma, R., Naedele, D. & Schweda, E., 2001. In situ studies of nitridation of zirconia (ZrO<sub>2</sub>). *Chem. Mater.*, 13(11), p.4014–4018.

Sharma, R., Schweda, E. & Naedele, D., 2001. In situ study of zirconia stabilization by anion exchange (N for O) using high temperature, Controlled Atmosphere Electron Diffraction. Dans *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* p. 135–140.

Soniak, A. et al., 2002. Irradiation creep behaviour of Zr-based alloys. Dans Zirconium in the Nuclear Industry: 13th International Symposium, ASTM STP 1423. p. 837-862.

Srinivasan, R., Rice, L. & Davis, B.H., 1990. Critical particle size and phase transformation in zirconia: transmission electron microscopy and X-ray diffraction studies. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(11), p.3528-3530.

Steinbrück, M., 2010. New results on the mechanism of Zircaloy-4 oxidation in air.

Steinbrück, M., 2008. Oxidation of Zirconium Alloys in Oxygen at High Temperatures up to 1600 °C. *Oxi. Met.*, 70(5-6), p.317-329.

Steinbrück, M., 2009. Prototypical experiments relating to air oxidation of Zircaloy-4 at high temperatures. *J. Nucl. Mater.*, 392(3), p.531-544.

Steinbrück, M. & Böttcher, M., 2011. Air oxidation of Zircaloy-4, M5® and ZIRLO(TM) cladding alloys at high temperatures. *J. Nucl. Mater.*, 414(2), p.276-285.

Steinbrück, M. et al., 2006. Experiments on air ingress during severe accidents in LWRS. *Nucl. Eng. Des.*, 236(14-16), p.1709-1719.

Subbarao, E.C., 1981. Zirconia – An overview. Dans Proc. 1st. Int. Conf. held at Cleveland. Columbus, Ohio: Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia I. Vol. 3, p. 1-24.

Takeda, K. & Anada, H., 2000. Mechanism of Corrosion Rate Degradation Due to Tin. Dans

Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP 1354. p. 592–608.

Tendeloo, G.V., Anders, L. & Thomas, G., 1983. Electron microscopy investigation of the ZrO<sub>2</sub>-ZrN system. II Tetragonal and monoclinic ZrO<sub>2</sub> precipitation. *Acta Metall.*, 31(10), p.1619–1625.

Tomaszewski, H. & Godwod, K., 1995. Influence of oxygen partial pressure on the metastability of undoped zirconia dispersed in alumina matrix. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15(1), p.17–23.

Valot, C., 1995. *Techniques de diffraction RX de dynamique spatio-temporelle de l'oxydation de métaux des groupes 4 et 5: application au zirconium*. Université de Bourgogne.

Vaz, F. et al., 2004. Property change in ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films: effect of the oxygen fraction and bias voltage. *Thin Solid Films*, 469-470, p.11–17.

De Wolf, I., Maes, H.E. & Jones, S., 1996. Stress measurements in silicon devices through Raman spectroscopy: Bridging the gap between theory and experiment. *J. Appl. Phys.*, 79(9), p.7148-7156.

Yilmazbayhan, A. et al., 2006. Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys. *J. Nucl. Mater.*, 349(3), p.265-281.

Yoo, H.I. et al., 2001. A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy. *J. Nucl. Mater.*, 299(3), p.235-241.

Zhang, H., 2009. *Study of corrosion mechanism of new zircalloys*. Grenoble: Université de Grenoble & Xi'an Jiaotong University.



## Résumé

Lors de certains scénarios accidentels, percement de cuve de réacteur avec entrée d'air, dénoyage de piscines de manutention, de stockage ou d'entreposage de combustibles usés, ou encore certains accidents de transport, les assemblages combustibles des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), peuvent se retrouver privés de leur refroidissement et exposés à l'air. Dans ces conditions, la température des assemblages s'élève et les gaines des crayons combustibles, en alliage à base de zirconium, s'oxydent. Par rapport à une oxydation sous vapeur, la vitesse de dégradation des gaines est beaucoup plus élevée, d'une part à cause de l'enthalpie élevée de la réaction zirconium-oxygène, comparée à la réaction zirconium-vapeur d'eau, et d'autre part parce que l'azote contribue à la dégradation. Des phénomènes d'emballement sont attendus qui peuvent rapidement conduire à la perte de la fonction de confinement assurée par les gaines.

L'objectif de cette thèse a été d'affiner la compréhension des mécanismes d'oxydation sous air à haute température des deux alliages de zirconium les plus utilisés dans les REP français, le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup>, et de préciser le rôle de l'azote.

Des tronçons de gaines vierges de Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup> ont été oxydés dans une thermobalance sous air en conditions isothermes à des températures comprises entre 800°C et 1000°C. Plusieurs techniques expérimentales (spectroscopie micro-Raman, EPMA, DRX, microscopies optique et électronique à balayage...) ont été mises en œuvre pour caractériser les couches d'oxyde. La formation et l'évolution des différentes phases qui composent ces couches (zircone monoclinique, quadratique et cubique, oxynitride de zirconium et ZrN) ont ainsi pu être mises en évidence et analysées en fonction de l'avancement de l'oxydation. Des mécanismes d'oxydation ont été proposés, et la résistance à l'oxydation plus importante de l'alliage M5<sup>®</sup> par rapport au Zircaloy-4 a été expliquée.

Les informations recueillies permettront d'alimenter des modèles visant à prédire le comportement des gaines lors de l'oxydation en situation accidentelle avec entrée d'air (transitoire de température, composition évolutive de la phase gazeuse...).

Mots-clés : Zircaloy-4, M5<sup>®</sup>, oxydation, air, azote, imagerie Raman

## Summary

In nuclear plants, some accidental situations can result in air exposure of Pressurized Water Reactor (PWR) fuel assemblies: air ingress following a breach in the reactor vessel, deflooding during handling, spent fuel storage pool deflooding. Deprived of cooling source, the assemblies temperature raises and the fuel cladding, made out of zirconium based alloys, oxidize. Compared to a steam oxidation, the degradation kinetic of the cladding is higher, on the one hand because of the high enthalpy of the zirconium-oxygen reaction (compared to zirconium-steam reaction), on the other hand because of the nitrogen contribution to the degradation. Temperature escalation and reaction runaway are expected and can rapidly lead to the loss of integrity of the cladding tubes.

The objective of this PhD thesis was to affine the understanding of the high temperature air oxidation mechanisms of the two mostly used zirconium alloys in French PWR, Zircaloy-4 and M5<sup>®</sup>. Special attention has been paid to clarify the role of nitrogen.

As-received Zircaloy-4 and M5<sup>®</sup> claddings segments have been oxidized in a thermobalance in air in isothermal conditions at temperatures between 800°C and 1000°C. Several characterization techniques (micro-Raman spectroscopy, EPMA, XRD, optical and scanning electron microcopies...) have been used to analyze the oxide layers. Identification and evolution of the different phases (monoclinic, tetragonal and cubic zirconia, zirconium oxynitride and ZrN) has been evidenced and analyzed at several step of the oxidation process. Oxidation mechanisms have been proposed and the better oxidation resistance of the M5<sup>®</sup> alloy, compared to Zircaloy-4 alloy, has been explained.

The collected information will allow improvement of modeling aiming to predict the behavior of the claddings in various accidental situations with air ingress (temperature transients, evolution of the gas phase composition...).

Keywords: Zircaloy-4, M5<sup>®</sup>, oxidation, air, nitrogen, Raman imaging